

THÈSE DE DOCTORAT DE L'ÉTABLISSEMENT UNIVERSITÉ BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ

PRÉPARÉE À L'UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE

**Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB, UMR 6303), Département Interfaces,
Groupe d'Études et de Recherches sur les Microondes (GERM)**

École doctorale n°553

Carnot - Pasteur

Doctorat de Chimie Physique

Par

Guillaume Bailly

**Développement de la transduction microonde appliquée
à la détection d'ammoniac.**

**Du nanomatériau au capteur large bande, compréhension des mécanismes
et influence des traces d'eau.**

Soutenue à Dijon le 07 décembre 2017

Composition du Jury :

M. Gautier Brice
Mme Jaffrezic-Renault Nicole
M. Brunet Jérôme
M. Berthelot Brice
M. Stuerger Didier
M. Rossignol Jérôme
M. Pribetich Pierre
M. Moos Ralf

Professeur, INSA Lyon
Directeur de Recherches, Université Claude Bernard Lyon I
Maître de Conférences HDR, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand II
Docteur, Environnement S.A.
Professeur, Université de Bourgogne Franche-Comté
Maître de Conférences HDR, Université de Bourgogne Franche-Comté
Professeur, Université de Bourgogne Franche-Comté
Professeur, Université de Bayreuth, Allemagne

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Directeur
Codirecteur
Codirecteur
Invité

Remerciements

Tout d'abord, je remercie messieurs Didier Stuerga, Jérôme Rossignol et Pierre Pribetich, qui ont encadré mon travail durant ces trois années de doctorat. Particulièrement, je tiens à remercier Didier Stuerga, qui de par son enseignement vivant et passionné m'a donné envie de faire de la Chimie alors que j'étais étudiant en deuxième année de biologie.

Également, je remercie monsieur Brice Gautier, Professeur à l'INSA de LYON, qui a accepté de présider mon jury de thèse. Je remercie madame Nicole Jaffrezic-Renault, Directeur de Recherche à l'Université Claude Bernard de Lyon, ainsi que monsieur Jérôme Brunet, Maître de Conférences à l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, qui ont accepté de rapporter ce travail. Je remercie également monsieur Brice Berthelot, de la société Environnement S.A., qui l'a examiné.

Merci à Amal Harrabi qui a activement participé à l'élaboration des nouvelles générations de capteurs microondes lors de son stage de post-doctorat. Notamment, ses travaux de simulations ont permis de déterminer les structures les plus adaptées à mon travail.

Merci à Brice de Fonseca pour son aide quotidienne lors de ma première année de thèse. Ses connaissances sur la technologie et le banc expérimental déjà en place au sein de l'équipe ont été d'une aide précieuse qui m'a permis de me familiariser avec la transduction microondes.

Merci à Jordan Dufresne qui, lors de son stage de Master 2, m'a aidé à refondre le code du banc de mesure. Ses travaux sur LabView ont permis d'exploiter au mieux les données collectées lors des expériences de détection de gaz.

Merci à Morgane Michel, doctorante au sein du GERM, pour son aide quotidienne, ainsi que pour sa relecture profonde du manuscrit et du diaporama de soutenance.

Merci à Christophe Lohr qui m'a permis d'avoir accès aux références commerciales de dioxyde de titane utilisées durant mes travaux.

Merci également à Valentin Collin qui, lors de son stage de Master 2, m'a accompagné quotidiennement avec ses connaissances sur le domaine des radiofréquences.

Merci à Thérèse Leblois, Professeur à l'Université de Franche-Comté, pour avoir réalisé des capteurs au sein des salles blanches de FEMTO-ST.

Merci à Bruno Domenichini pour sa disponibilité et pour les expériences réalisées à Prague en NAP-XPS. Merci également à Jean-Pierre Bellat, Igor Bezverkhyy et Maxence Giraudet pour leur disponibilité lors des caractérisations ATG et MS de mes échantillons. Particulièrement, merci à Maxence pour les deux jours d'expériences que nous avons réalisées avec le spectromètre de masse.

Merci à Nicolas Geoffroy, Frédéric Herbst, Rémi Chassagnon et Maxime Guérineau pour les caractérisations DRX, MET et MEB que nous avons réalisées sur mes nanomatériaux.

Merci à Emmanuel Couqueberg pour son travail sur le banc expérimental et particulièrement sur la nouvelle cellule de mesure qu'il a réalisée. Merci également à Michel Brion, Stéphane Maître et Claude Febvre.

Merci au personnel administratif, Virginie Bourg, Karine Bernaud, Claudine Jonon, Nathalie Dufour, pour leur travail et leur bonne humeur quotidienne.

Enfin, et plus largement, merci à ceux qui m'ont aidé durant ces trois années de doctorat.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Pollution et capteurs de gaz	9
1.1. Polluants gazeux : sources, impacts et surveillance.....	11
1.1.1. L'atmosphère : constituants et polluants.....	11
1.1.2. Principaux effets des polluants gazeux	12
1.1.3. Législation européenne : où en est-on ?.....	16
1.1.4. Surveillance de la qualité de l'air.....	19
1.2. Capteurs de gaz	21
1.2.1. Définition des capteurs de gaz	21
1.2.2. Les principaux types de capteurs de gaz	24
1.2.2.1. Les capteurs optiques.....	26
1.2.2.2. Les capteurs électrochimiques.....	28
1.2.2.3. Les capteurs acoustiques	28
1.2.2.4. Les capteurs conductimétriques	29
1.2.3. La littérature sur les capteurs de gaz en quelques chiffres.....	32
1.2.4. Sélectivité des capteurs de gaz : un objectif réaliste ?.....	36
1.2.4.1. Limiter le nombre d'interférents.....	39
1.2.4.2. Augmenter le nombre de variables collectées par le capteur	41
Chapitre 2 : Microondes et capteurs chimiques basés sur les microondes	45
2.1. Microondes et matériaux diélectriques	47
2.1.1. Le spectre électromagnétique.....	47
2.1.2. Propagation des ondes électromagnétiques.....	48
2.1.3. Interaction ondes – matière.....	49
2.1.4. Polarisation à basse fréquence : exemple du condensateur	51
2.1.5. Polarisation de distorsion et d'orientation.....	54
2.1.6. Notion de relaxation diélectrique	56
2.1.7. Modèle de Debye	57
2.1.8. Interactions et temps de relaxation	60
2.1.9. Intérêt de la relaxation diélectrique pour la détection de gaz.....	64
2.2. Les capteurs chimiques basés sur les microondes	68
2.2.1. Capteurs de liquides basés sur les microondes.....	70
2.2.1.1. Contexte des capteurs de liquides basés sur les microondes	70
2.2.1.2. Principe du résonateur perturbé.....	71
2.2.1.3. Vers le concept du laboratoire sur puce, <i>Lab on Chip</i>	77

2.2.2. Biocapteurs basés sur les microondes	85
2.2.2.1. Contexte des biocapteurs basés sur les microondes	85
2.2.2.2. Biocapteurs passifs basés sur un élément résonant	86
2.2.2.3. Biocapteurs passifs basés sur un élément capacitif	88
2.2.2.4. Biocapteurs basés sur un circuit accordable	90
2.2.3. Capteurs de gaz basés sur les microondes.....	96
2.2.3.1. Contexte des capteurs de gaz basés sur les microondes	96
2.2.3.2. État de l'art sur les capteurs de gaz basés sur les microondes	98
Chapitre 3 : Développement du banc de mesure et traitements des données.....	107
3.1. Gestion du flux pollué et des profils de concentration	110
3.2. Développement d'une nouvelle cellule de mesure.....	113
3.3. Acquisition des données.....	116
3.3.1. Analyseurs de réseau	116
3.3.1.1. Définition des paramètres S.....	117
3.3.1.2. Architecture d'un analyseur de réseau vectoriel	118
3.3.1.3. Notre analyseur de réseau	120
3.3.2. Interface LabVIEW	121
3.4. Traitement des données.....	124
3.4.1. Calcul et analyse de spectres différentiels	124
3.4.1.1. Que disent les spectres différentiels sur les variations diélectriques ?	125
3.4.1.2. Peut-on dissocier décalage en fréquence et variation d'amplitude ?	130
3.4.2. Traitement temporel à une fréquence.....	132
3.4.3. Suivi d'une fréquence de résonance et du facteur de qualité	133
3.4.4. Etablissement de cercles de résonance	135
3.4.5. Conclusions sur les traitements des données	136
Chapitre 4 : Élaboration des capteurs microondes	139
4.1. Principe de la transduction microonde appliquée aux capteurs de gaz	141
4.2. Cahier des charges des nouvelles générations de capteurs.....	144
4.3. Circuit interdigité.....	148
4.4. Résonateur trapézoïdal	155
4.5. Nos matériaux sensibles.....	159
4.5.1. Hématite : synthèse et caractérisation des rhomboèdres, pseudocubes et aiguilles	159
4.5.2. Dioxyde de titane : présentation des particules utilisées	164
4.5.3. Méthode de dépôt du matériau sensible.....	168
4.6. Conclusions sur l'élaboration des nouveaux capteurs	171
Chapitre 5 : Vers un capteur sensible et multivariable	173

5.1. Première étape : antenne triangulaire et hématite	176
5.2. Deuxième étape : circuit interdigité, hématite et dioxyde de titane	181
5.2.1. Hématite : validation de la géométrie interdigitée	182
5.2.2. Dioxyde de titane : vers une augmentation de la sensibilité	186
5.2.3. Impact du procédé de fabrication du circuit	193
5.2.4. Conclusion sur la détection d'ammoniac avec un circuit interdigité	195
5.3. Vers un capteur multivariable	196
5.4. Conclusions	203
Chapitre 6 : Vers une compréhension de la transduction microonde	205
6.1. Compréhension des processus physico-chimiques impliqués	209
6.1.1. Principe de la spectrométrie de masse couplée à la mesure microondes	210
6.1.2. Analyse comparative des signaux microondes et massiques	212
6.1.3. Etude de l'interaction éthanol – dioxyde de titane par NAP-XPS	223
6.1.4. Conclusions sur les mécanismes impliqués dans la transduction microonde	225
6.2. Détection d'éthanol, d'eau et d'ammoniac avec une spirale trapézoïdale	226
6.2.1. Profil de concentration soumis au capteur	227
6.2.2. Répétabilité de la mesure avec trois gaz	228
6.2.3. Traitement des données	229
6.2.4. Interprétation des résultats en termes de propriétés diélectriques des phases adsorbées	238
6.3. Effet de la surface spécifique	242
6.4. Vers une sélectivité apportée par la transduction microonde ?	244
Conclusion générale	247
Références	255
Bibliographie personnelle	269

Introduction générale

La pollution de l'air est un enjeu crucial de ce siècle que les accords de Paris ont récemment mis en exergue. Le déploiement de dispositifs de mesure à faible coût, comme les capteurs de gaz, est un défi technologique et scientifique majeur dans le cadre de l'Horizon 2020. Les capteurs sont ainsi devenus une thématique pluridisciplinaire importante de la recherche académique et du développement industriel dédiés à la détection de polluants gazeux. Ils représentent désormais une technologie commerciale de mise en œuvre simplifiée et facilement accessible.

Dans leur édito « *Validate personal air-pollution sensors* » sur Nature, A. Lewis et P. Edwards, issus du domaine de la chimie atmosphérique, ont alerté la communauté scientifique sur la fiabilité des capteurs qui inondent le marché [LEW16]. Ils expliquent que la pénétration des capteurs dans le domaine public s'est accompagnée de la génération d'une très large quantité de données dont la fiabilité est questionnable. Effectivement, la détection des polluants atmosphériques est délicate. En effet, la plupart d'entre eux sont présents en de très faibles concentrations et sont mélangés à des milliers d'interférents dans l'air. De plus, l'air possède une hygrométrie et une température très variables, compliquant les mesures. Les capteurs ne sont pas toujours aptes à répondre aux implications qui découlent de ces contraintes, notamment parce qu'ils sont généralement très sensibles aux interférences. Ce manque de fiabilité des capteurs de gaz a été clairement mis en évidence par les travaux de Lewis et Edwards, qui ont testé dans les mêmes conditions réelles vingt capteurs d'ozone identiques. Pour chaque capteur, la dispersion des données s'étend jusqu'à un facteur six entre la réponse la plus faible et la réponse la plus forte. Il est donc nécessaire pour la recherche académique d'élaborer de nouveaux procédés complémentaires et de nouvelles techniques répondant aux enjeux de la détection de gaz. Ces procédés et ces techniques doivent être maîtrisés et fiabilisés afin de répondre au besoin réel en données sûres et vérifiables sur la pollution atmosphérique.

Dans cette logique, cette thèse s'inscrit dans l'étude et le développement d'une nouvelle technique de transduction, la transduction microonde, sur laquelle le GERM (Groupe d'Études et de Recherches sur les Microondes) travaille depuis 12 ans. Le principal objectif de ces travaux est d'apporter une compréhension plus poussée des mécanismes impliqués dans cette technique de transduction, notamment afin d'en estimer les potentialités en termes de sélectivité.

1) Travaux antérieurs et contexte général : le projet CARPEDIEM

(CARactérisation de la PERmittivité DIElectrique des Matériaux)

Le développement de la transduction microonde à Dijon s'intègre dans la continuité des activités du GERM (Groupe d'Etudes et Recherches sur les Microondes) du laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne. Cette équipe était dédiée au développement de réacteurs microondes pour la synthèse de nanomatériaux. Cette thématique relève de la section CNU 31 (Chimie Physique et théorique). Le recrutement de Jérôme Rossignol comme Maître de conférences (section CNU 63 : Electronique, physique des plasmas et électromagnétisme) a conduit à une nouvelle thématique, CARPEDIEM, dédiée à la conception et au développement de nouveaux capteurs par transduction microonde. Issu de la communauté de la physique des plasmas (projet ITER), J. Rossignol apporte un regard pluridisciplinaire à ce développement. Symboliquement, cette thématique prend réellement son essor en 2006 avec l'achat du premier analyseur de réseau vectoriel large bande. Cette nouvelle thématique se décline alors en plusieurs axes, dont la détection des endommagements dans les matériaux composites et la caractérisation de défauts dans les matériaux par microscopie microonde. Plus récemment, une thèse de doctorat en codirection avec le Centre Hospitalier Universitaire de Dijon avait pour objectif le développement d'un cathéter radiofréquence d'aide au geste du praticien lors d'interventions cardiaques. Un autre axe porte sur l'élaboration de capteurs pour la détection de pesticides dans les liquides et a fait l'objet d'un brevet. Enfin, un axe majeur de recherche porte sur la détection des gaz par transduction microonde depuis 2005. Les travaux issus de cet axe ont conduit à trois thèses et trois stages postdoctoraux. Dans la suite du manuscrit, nous allons présenter de manière synthétique les résultats majeurs de ces travaux dont l'originalité est de coupler l'approche microondes et électronique développée au sein du GERM à une approche matériau reposant sur une connaissance fine des matériaux moléculaires (Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne), poreux (équipe ASTER) ou de type oxydes métalliques nanométriques (GERM).

Premiers développements des capteurs de gaz par transduction microonde [JOU09] : thèse de Julien Jouhannaud, « Détection des gaz par caractérisation microonde large bande et matériaux sensibles nanométriques » (2006-2009)

Historiquement, la première application de CARPEDIEM est soutenue tout d'abord par l'accompagnement de stagiaires puis d'une thèse de doctorat en Chimie-Physique. L'objectif des travaux de J. Jouhannaud était de mettre en place les premiers bancs expérimentaux permettant de

démontrer la faisabilité des capteurs de gaz par transduction microonde à température ambiante en présence de vapeur saturée d'eau et d'alcools (éthanol, méthanol, propanol, butanol). Le matériau sensible retenu était l'oxyde d'étain (cassitérite SnO_2) classiquement utilisé dans les capteurs de gaz. Le matériau sensible se présentait sous la forme d'une pastille associée à des pistes métalliques. Les travaux ont mis en évidence une forte dépendance des réponses des capteurs avec les pressions de vapeur appliquées. Ces résultats ont également prouvé que la réponse du capteur était proportionnelle à la pression de vapeur saturante de l'espèce gazeuse adsorbée sur l'oxyde d'étain, en atmosphère statique. Une étude comparative basée sur des oxydes d'étain commerciaux ou synthétisés au laboratoire sous forme nanométrique a démontré une forte influence de la surface spécifique du matériau sur la sensibilité du capteur.

Banc dynamique pour la détection d'ammoniac et ouverture vers les matériaux moléculaires [BAR13] : Thèse de Guillaume Barochi, « Développement d'un capteur de gaz à transduction microonde » (2010-2013)

Par la suite, les travaux de thèse d'un doctorant de formation électronique, G. Barochi (2010-2013), ont abouti au développement d'une approche multimatériaux en collaboration avec l'ICMUB (Pr. M. Bouvet). L'objectif des travaux de G. Barochi était d'adapter la transduction microonde à un mode dynamique, où les molécules cibles (ici, l'ammoniac) sont injectées dans un flux de gaz vecteur (air ou argon). Le matériau sensible retenu était un composé moléculaire dérivé des phtalocyanines, déposé sous la forme de couche mince à la surface du circuit propagatif. Le dépôt était réalisé par tournette (spin coating). Les travaux ont permis de concevoir une nouvelle génération de capteurs basés sur des antennes coplanaires triangulaires à fort facteur de qualité. La sensibilité de ces dernières a permis de détecter des concentrations d'ammoniac comprises entre 100 et 2000 ppm. Ils ont donc démontré la faisabilité de la détection de polluant par transduction microonde dans des conditions dynamiques plus proches de conditions réelles.

De la détection de composés organiques volatils (ANR CAPBTX) à l'utilisation de zéolites (financement Région) : stages postdoctoraux de Brice de Fonseca (2011-2012)

B. de Fonseca, issu de la filière Nanotechnologies, a contribué deux ans à cette activité par le développement d'un banc de mesure dédié aux composés organiques volatils (COV) en dynamique et par le passage à des méthodes de lithographies. Ses activités sur la transduction microonde ont bénéficié d'un financement ANR (Allocation Nationale pour la Recherche) sur la

Introduction générale

détection des COV en collaboration avec l'équipe du Pr. M. Bouvet (ICMUB) et l'équipe du Pr. A. Pauly (LASMEA/Université de Clermont-Ferrand). Un des résultats majeurs est l'amélioration significative des motifs conducteurs définissant le circuit propagatif du capteur. Les travaux ont mis en évidence la capacité de détection de toluène au moyen de phtalocyanines. Dans un second temps, le deuxième stage postdoctoral de B. de Fonseca avait pour objectif l'utilisation de matériaux poreux de type zéolite en collaboration avec l'équipe du Pr. J.P. Bellat (ASTER/ICB Dijon). Ce travail a permis d'augmenter de manière significative la sensibilité du dispositif, notamment vis-à-vis du toluène.

2) Objectifs de la thèse

L'objectif principal de cette thèse est de proposer une analyse des spécificités de la transduction microonde dans le cadre d'une application capteur d'ammoniac. La spécificité principale est la caractérisation large bande. Effectivement, la transduction microonde opère par définition sur une large gamme de fréquences, de 300 MHz à 300 GHz. Dans la pratique, le matériel disponible au laboratoire limite cet intervalle entre 1 et 8 GHz. La seconde spécificité concerne les matériaux sensibles compatibles avec cette transduction. Contrairement aux capteurs de gaz classiques de type conductimétrique, qui nécessitent un certain niveau de conductivité, les capteurs microondes utilisent des matériaux diélectriques indépendamment de leur niveau de conduction électrique. Dans l'absolu, ces matériaux peuvent être des diélectriques parfaits (isolants électriques).

Les travaux précédents se sont concentrés sur quelques fréquences correspondant à une résonance du capteur utilisé. L'objectif premier de cette thèse est donc d'explorer les potentialités du suivi large bande entre 1 et 8 GHz. Cet objectif suppose une compréhension préalable des interactions molécules cibles – matériau sensible, et leur(s) impact(s) sur la réponse du capteur microonde. En effet, ce ne sont pas les propriétés diélectriques de la molécule cible gazeuse qui induisent la réponse du capteur, mais plutôt celles de la cible adsorbée à la surface du matériau sensible.

Une des potentialités du suivi large bande est la sélectivité qu'il pourrait apporter. Effectivement, les propriétés diélectriques d'une molécule évoluent avec la fréquence. Plus spécifiquement, les propriétés diélectriques d'une molécule subissent de fortes variations au voisinage de la fréquence de relaxation diélectrique. Pour les solvants polaires classiques, cette fréquence de relaxation est située dans le haut de la gamme des microondes (supérieure à 100 GHz

pour l'ammoniac et supérieure à 10 GHz pour l'eau). Dans le cas d'une molécule adsorbée, cette fréquence de relaxation est fortement décalée vers les plus basses fréquences. L'obtention d'une réponse large bande devrait donc permettre de discriminer des molécules, si les fréquences de relaxation à l'état adsorbé sont suffisamment différentes et appartiennent effectivement à notre intervalle de mesure.

Pour détecter d'éventuelles différences de comportement entre différentes molécules cibles, il est nécessaire de déterminer sans ambiguïté les processus physico-chimiques conduisant à la réponse du capteur microonde en présence de ces molécules. Dans cette optique de compréhension, le capteur microonde utilisé doit être « multivariable », au sens où il doit procurer suffisamment d'informations pour décrire tout l'intervalle de mesure et ne plus se limiter à l'observation de la fréquence à la réponse maximale comme c'était le cas dans les travaux antérieurs. Cette étude nécessite également de disposer de réponses suffisamment exploitables. Pour répondre à l'étude fine de ces processus, il est nécessaire d'améliorer la sensibilité et d'atteindre des niveaux de sensibilité des capteurs supérieurs à ceux obtenus dans les thèses précédentes.

L'objectif principal de compréhension de la transduction microonde implique par conséquent les objectifs secondaires suivants :

Conception, réalisation et caractérisation de nouveaux capteurs sensibles et « multivariables » : le cahier des charges du développement de ces nouveaux capteurs comporte deux volets : une haute sensibilité et/ou un caractère « multivariable » affirmé. Cet aspect « multivariable » est caractérisé par une multitude de résonances du capteur réparties le plus régulièrement possible sur l'intervalle d'étude. Il s'agit donc d'un capteur multirésonant.

Optimisation du matériau sensible : les matériaux utilisés dans les précédents travaux réalisés au sein du GERM se sont concentrés sur l'oxyde d'étain SnO_2 , les phtalocyanines, matériaux classiques dans le domaine des capteurs de gaz, mais aussi les zéolites. L'objectif est de proposer de nouveaux candidats dans la logique d'augmenter la sensibilité des capteurs. L'analyse devra prendre en compte les paramètres physico-chimiques au sens large du matériau sensible : nature, phases cristallographiques, taille, morphologie et surface spécifique. Le choix s'est porté sur l'oxyde de fer $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hématite) synthétisé au sein de l'équipe, ainsi que sur des références de dioxyde de titane TiO_2 commerciaux. L'objectif est également de développer un protocole de dépôt du matériau sensible prenant en compte les spécificités des nouveaux capteurs (hydrophobie du substrat diélectrique et inertie chimique vis-à-vis des pistes cuivrées) dans le but d'obtenir un dépôt homogène et reproductible. Ces dépôts doivent être utilisables directement en détection, sans aucun traitement thermique préalable.

Introduction générale

Refonte du banc expérimental : l'objectif de sensibilité implique une refonte complète du banc de mesure disponible dans l'équipe pour limiter les perturbations. Cette refonte concerne notamment la gestion des flux gazeux. Le nouveau banc devra permettre d'envoyer successivement des cibles différentes en plus de l'ammoniac, notamment l'eau et l'éthanol. Le contrôle précis des concentrations soumises au capteur sera un facteur crucial durant les expérimentations. Une nouvelle cellule de mesure devra être développée pour réduire l'influence de perturbations extérieures (vibrations, température, champs électromagnétiques, etc.). Enfin, le nouveau traitement des données devra prendre en compte la dimension fréquentielle induite par la mesure large bande.

Suivi des espèces gazeuses : l'objectif principal de compréhension de la transduction microonde nécessite d'élucider les mécanismes impliqués pour chaque composant du mélange gazeux soumis au matériau sensible (cible, mais aussi gaz vecteur et interférents potentiels comme l'eau). L'idéal est de pouvoir suivre, au moins qualitativement, les espèces présentes dans le flux de gaz après interaction avec le capteur, et ceci durant la globalité de l'expérience. Ces espèces seront d'abord la cible (ammoniac, eau ou éthanol), mais aussi le gaz vecteur (argon). L'étude abordera également le devenir de l'eau initialement adsorbée sur les oxydes utilisés comme matériaux sensibles. Le matériau sensible comporte obligatoirement un certain pourcentage d'eau adsorbée avant l'expérience, en relation avec la taille nanométrique des particules utilisées et l'hygrométrie du laboratoire. Qu'en est-il du devenir de cette eau adsorbée en présence du gaz vecteur et/ou de la cible ?

Sélectivité : les propriétés diélectriques des molécules cibles évoluent avec la fréquence. On peut alors supposer les différencier au travers de leurs comportements diélectriques respectifs en adsorption. L'objectif est de définir théoriquement les conditions opératoires et physico-chimiques nécessaires à la sélectivité. La validité des hypothèses sera à confronter avec des données expérimentales.

3) Le mémoire

Le manuscrit se compose de six chapitres dont la numérotation des figures, tableaux et équations est indépendante.

Le chapitre 1 développe le contexte de la détection de polluants gazeux. Les polluants majeurs et les conséquences de la pollution de l'air sont présentés. La thématique des capteurs de

gaz est définie et les principaux types de capteurs de gaz sont décrits. Enfin, la problématique de la sélectivité est analysée afin d'établir les implications d'un capteur dit « sélectif ».

Le chapitre 2 est consacré aux microondes et leurs applications dans le domaine des capteurs chimiques. Dans un premier temps, les bases de l'électromagnétisme et particulièrement de l'interaction ondes – matière sont explicitées. Elles permettent d'établir les conditions opératoires nécessaires pour atteindre la sélectivité. Ensuite, un état de l'art des capteurs chimiques basés sur la transduction microonde est présenté. Cet état de l'art consiste en l'analyse détaillée de publications représentatives de la recherche sur la transduction microonde dans le domaine des capteurs en milieux liquides, des biocapteurs et des capteurs de gaz. En outre, trois tableaux de références plus complets sont proposés pour chacune de ces trois thématiques.

Le chapitre 3 est dédié aux évolutions apportées au banc de mesure. Il présente les évolutions mises en place pour la gestion des flux gazeux, la nouvelle cellule de mesure, l'interface de contrôle de l'expérience et d'acquisition des données, ainsi que les nouveaux traitements des données mis au point durant cette thèse pour répondre à l'aspect large bande de notre étude.

Le chapitre 4 présente la conception et le développement des nouveaux capteurs microondes. Dans un premier temps, la simulation et la caractérisation expérimentale du circuit interdigité et du résonateur trapézoïdal sont exposées. L'étude paramétrique des spectres en réflexion et transmission de ces nouveaux capteurs met en évidence leur sensibilité à des variations de permittivité complexe. Dans un second temps, les matériaux sensibles (oxydes de fer et de titane) sont présentés, ainsi que la technique de dépôt retenue pour les déposer à la surface des capteurs.

Le chapitre 5 aborde les résultats obtenus pour les nouvelles géométries. Les résultats obtenus avec l'antenne triangulaire, géométrie issue de la précédente thèse, sont d'abord présentés afin d'explicitier les sources de perturbations à prendre en compte lors de la conception des nouveaux capteurs. Dans la suite du chapitre, les résultats ayant permis de valider le concept du circuit interdigité et celui du résonateur trapézoïdal sont détaillés.

Enfin, le chapitre 6 présente les résultats du couplage d'un spectromètre de masse avec notre banc de mesure. Ils permettent de comprendre le rôle de chaque espèce dans la réponse obtenue par transduction microonde. Ensuite, les résultats d'expériences multicibles comprenant des injections d'eau, d'éthanol et d'ammoniac sont détaillés.

Introduction générale

Chapitre 1 : Pollution et capteurs de gaz

Dans ce chapitre, nous aborderons le contexte de la détection de polluants gazeux. Nous présenterons d'abord les causes et les conséquences de la pollution atmosphérique, ainsi que les principaux polluants concernés. Dans un second temps, après avoir défini et présenté les principales caractéristiques des capteurs de gaz, nous développerons les enjeux et les problématiques qui concernent cette thématique. Plus spécialement, nous analyserons la problématique de la sélectivité des capteurs et ce que la conception d'un capteur dit « sélectif » implique.

Sommaire :

Chapitre 1 : Pollution et capteurs de gaz	9
1.1. Polluants gazeux : sources, impacts et surveillance.....	11
1.1.1. L'atmosphère : constituants et polluants.....	11
1.1.2. Principaux effets des polluants gazeux	12
1.1.3. Législation européenne : où en est-on ?.....	16
1.1.4. Surveillance de la qualité de l'air.....	19
1.2. Capteurs de gaz	21
1.2.1. Définition des capteurs de gaz	21
1.2.2. Les principaux types de capteurs de gaz.....	24
1.2.2.1. Les capteurs optiques.....	26
1.2.2.2. Les capteurs électrochimiques.....	28
1.2.2.3. Les capteurs acoustiques	28
1.2.2.4. Les capteurs conductimétriques	29
1.2.3. La littérature sur les capteurs de gaz en quelques chiffres.....	32
1.2.4. Sélectivité des capteurs de gaz : un objectif réaliste ?.....	36
1.2.4.1. Limiter le nombre d'interférents.....	39
1.2.4.2. Augmenter le nombre de variables collectées par le capteur	41

1.1. Polluants gazeux : sources, impacts et surveillance

1.1.1. L'atmosphère : constituants et polluants

La respiration est un processus essentiel commun à la majorité des êtres vivants présents sur la planète. Ce processus fait de la qualité de l'air une condition primordiale à la vie sur Terre au même titre que l'eau ou l'apport en minéraux. Par exemple, un être humain respire entre 8 000 et 12 000 litres d'air par jour [SCH07], qu'il puise dans l'atmosphère avec laquelle il est en échange constant. Celle-ci est principalement composée de diazote N_2 (78%) et de dioxygène O_2 (21%), comme illustré par la Figure 1.1. Toutefois, les nombreuses autres espèces chimiques présentes dans l'air ont également un impact majeur sur le vivant. Cet impact peut être négatif ou positif, et son importance dépend fortement de la nature de l'espèce et de sa concentration. On citera notamment l'ozone O_3 , le dioxyde de carbone CO_2 , les oxydes d'azote NO_x , mais aussi l'ammoniac NH_3 , les différents composés organiques volatils (COV) ou encore les particules fines [ABE11, BRU02, NAM92, WES09, WHO00], dont les effets seront abordés dans la suite du manuscrit. Les sources de pollution peuvent être naturelles ou anthropiques et aboutissent à des concentrations de polluants très variées. Elles peuvent aller de la partie par milliard (ppb) pour les espèces les moins concentrées jusqu'au pourcent pour les espèces les plus présentes comme l'argon Ar. Un ppb molaire représente ainsi une mole d'une espèce gazeuse parmi un milliard de moles d'air, ce qui correspond à 10^{-3} ppm ou 0,0000001 %.

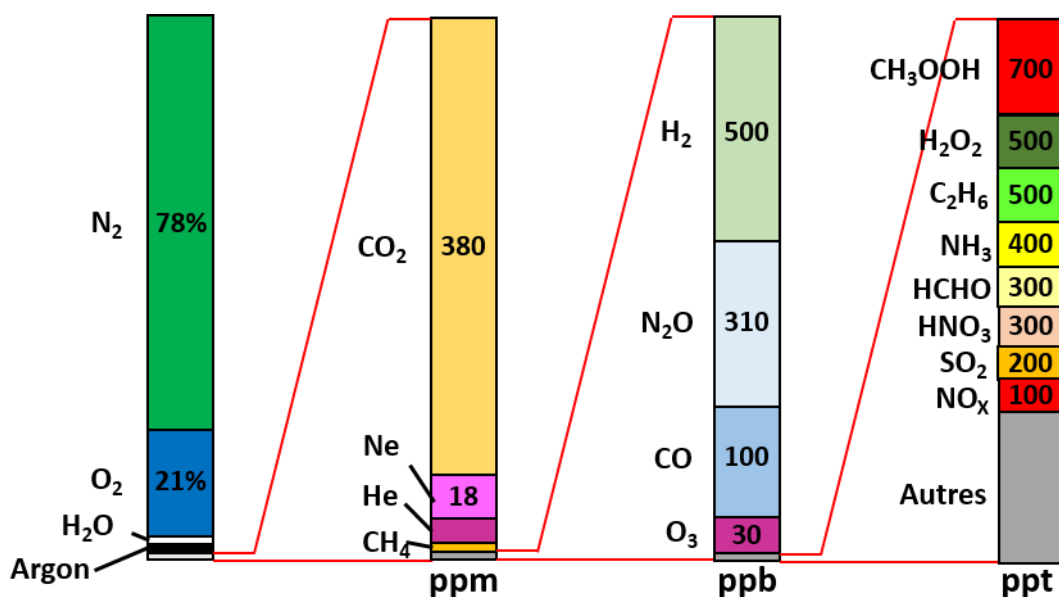


Figure 1.1 Composition de l'atmosphère terrestre selon la gamme de concentration [SCH15].

Parmi toutes ces espèces, la loi du 30 décembre 1996 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie définit un polluant comme étant une substance « ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives. » [LEG97]. Outre les sources naturelles telles que les éruptions volcaniques ou encore l'activité végétale et microbiologique, les sources dues à l'humanité proviennent de toutes nos activités industrielles et économiques, des plus évidentes telles que les industries chimiques ou pétrochimiques aux plus quotidiennes telles que l'agriculture ou les transports. On estime à 7 millions le nombre de décès dus à la pollution de l'air en 2014 [OMS14] ce qui fait de la pollution la première cause de décès dans le monde. Ce chiffre est en constante augmentation puisqu'il s'élevait à 2 millions en 2004 et a atteint 4 millions en 2012. En outre, les effets toujours plus perceptibles du réchauffement climatique ont également participé à une prise de conscience globale des problèmes causés par la pollution de l'air, ayant conduit les Etats à prendre des mesures de contrôle et à adopter des objectifs de réduction d'émission de polluants, notamment via les accords de Paris en 2016. Si ces efforts ont permis comme nous le verrons dans la suite du chapitre de limiter l'émission d'espèces néfastes telles que le dioxyde de soufre SO_2 (-54% entre 2001 et 2010 sur le territoire européen), le monoxyde de carbone CO (-33%) ou bien le benzène C_6H_6 (-50%), de nombreux polluants sont toujours considérés comme des menaces sérieuses pour la santé de l'Homme et pour son environnement de par leur concentration trop élevée par rapport aux normes [EEA12].

1.1.2. Principaux effets des polluants gazeux

Les polluants gazeux ont des effets néfastes sur la santé humaine, les écosystèmes, et plus largement sur l'environnement. Les principaux effets sont les suivants [EEA15] :

1) Dérèglements climatiques provoqués essentiellement par des « forceurs climatiques » tels que l'ozone ou les particules fines. Bien qu'elles ne soient pas des espèces gazeuses, elles sont présentes dans l'air et représentent une part non négligeable du problème de la pollution. Elles sont abordées plus en détails dans [DAV05]. Leur influence sur le climat dépend principalement de leur effet sur la réflectance de l'énergie solaire. L'ozone et le noir de carbone contribuent au réchauffement climatique puisqu'ils diminuent la réflectance des particules fines. A l'inverse,

d'autres constituants des particules fines tels que les ions ammonium (NH_4^+), sulfate (SO_4^{2-}) ou nitrate (NO_3^-) possèdent un effet de refroidissement puisqu'ils augmentent la réflectance [DAV05].

2) Acidification des écosystèmes terrestres et aquatiques provoquant une destruction de la faune et de la flore. Les espèces acidifiantes telles que les NO_x ou SO_2 nuisent au bon développement de la faune et de la flore en modifiant le pH des lacs et des sols, ce qui se traduit notamment par une modification des concentrations en Al^{3+} et Ca^{2+} des milieux impactés [BOU02]. L'ozone accentue leur effet et représente une menace pour la croissance végétale, entraînant entre autres des pertes significatives pour l'industrie agricole. Dans le cas des NO_x et de NH_3 , leur émission engendre également un excès de nutriments azotés (eutrophisation), ce qui limite le développement des espèces incapables de vivre dans un milieu très nutritif. Il s'agit donc d'une nuisance sérieuse pour la biodiversité des systèmes altérés [BOU02].

3) Impacts néfastes sur les équipements et le patrimoine [BRI02]. Ceux-ci sont provoqués par des processus de corrosion, d'érosion ou même de biodégradation induits par des espèces présentes dans l'air, et concernent tous types de matériaux. La pierre présente des problèmes d'érosion de surface provoquant des pertes de détails, un noircissement voire des formations de croûtes. Les métaux se corrodent et peuvent perdre leur revêtement, être perforés et perdre leurs propriétés mécaniques. Le bois se dégrade par réaction avec les polluants. Plus largement, le verre, les bétons, le papier, les briques subissent aussi les effets de la pollution atmosphérique, qu'ils soient d'ordre esthétique (décoloration par exemple) ou structurel (perte de matière).

4) Détérioration de la santé humaine due à une exposition à des polluants présents dans l'air, absorbés par les aliments ou déposés sur les sols. Dans sa globalité, le coût-santé de la pollution dans l'Union Européenne (UE) était estimé entre 330 et 940 milliards d'euros en 2010 [EC10]. La pollution atmosphérique est impliquée dans des cas de cancers, de maladies cardiovasculaires et d'affections du système respiratoire. On estime que 80% des décès imputés à la pollution sont provoqués par des cardiopathies ischémiques et des accidents vasculaires cérébraux [EEA15]. La pollution de l'air extérieur est d'ailleurs classée comme carcinogène depuis 2013 par le Centre international de Recherche sur le Cancer [IAR13]. Au-delà de ces affections sévères, la pollution est également responsable d'atteintes mineures dont souffre une plus large proportion de la population et qui peuvent aboutir à des interruptions de temps de travail expliquant le chiffre élevé du coût-santé associé à la pollution atmosphérique.

L'impact des polluants sur la santé humaine peut donc aller d'effets mineurs tels que certaines allergies jusqu'à des affections dramatiques telles que des accidents vasculaires cérébraux, des cancers, des altérations du système respiratoire et d'autres affections pouvant causer la mort.

Chapitre 1 : Pollution et capteurs de gaz

Cet impact dépend principalement de la nature des espèces respirées par un individu, mais aussi de leur concentration et de la fréquence d'exposition. Par conséquent, on peut définir deux grandes zones environnementales pour lesquelles la pollution aura des conséquences différentes. La première est associée à l'air extérieur partagé par les habitants d'une même agglomération, où la pollution provient majoritairement des rejets dans l'atmosphère des industries ainsi que des rejets naturels. La seconde est liée à l'air intérieur principalement pollué par le tabagisme, les produits ménagers et autres activités humaines du quotidien à la maison comme au bureau. Bien sûr, ces deux airs sont reliés et donc susceptibles de se polluer l'un l'autre. Depuis quelques années, on considère l'air intérieur comme nettement plus pollué que l'air extérieur. Il est donc le principal responsable des décès dus à la pollution. La Figure 1.2 présente le nombre de décès dus aux pollutions extérieures et intérieures ainsi que les principales atteintes médicales ayant causé la mort [OMS14].

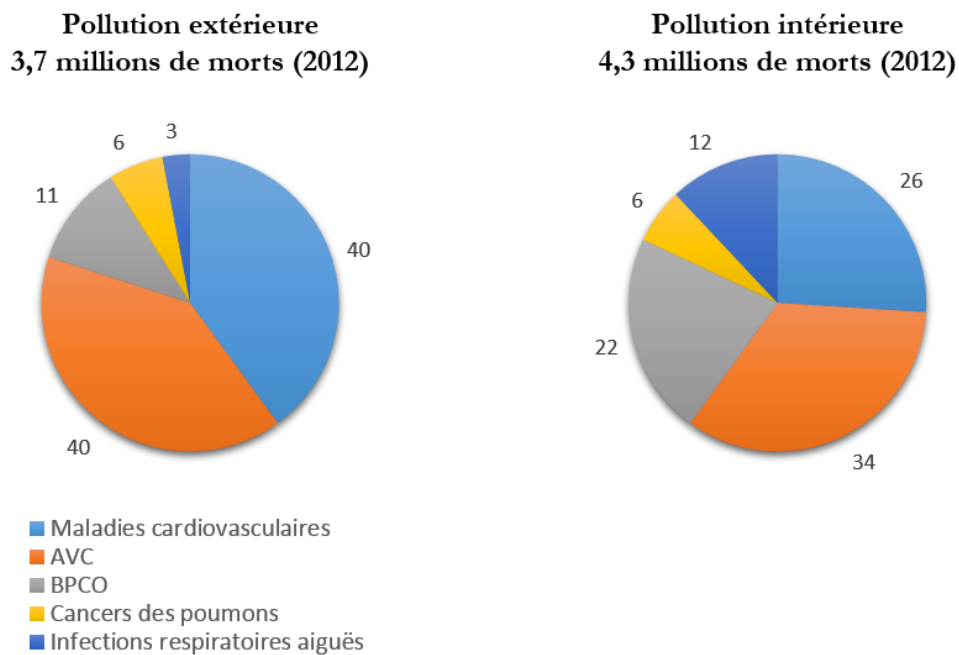


Figure 1.2 Décès dus à la pollution atmosphérique et maladies associées. [OMS14]

Une illustration synthétique des polluants majeurs en Europe classés selon leur rôle dans la dégradation du climat, de la santé et des écosystèmes, est présentée par la Figure 1.3. On peut constater qu'un polluant n'est jamais associé à une seule conséquence environnementale. Les dérèglements climatiques, écologiques et sanitaires sont intercorrélés dans le sens où ces trois systèmes dépendent les uns des autres. La pollution est donc un problème qui ne peut être abordé qu'au travers d'un prisme transdisciplinaire compliquant largement son étude.

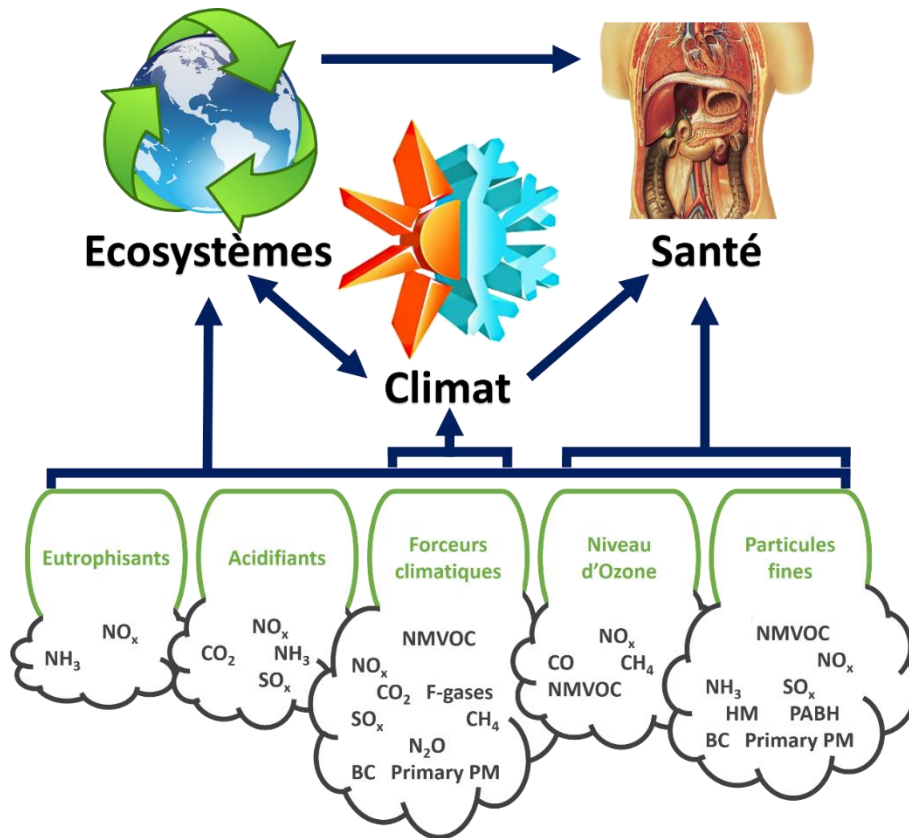


Figure 1.3 Impact de la pollution atmosphérique sur le climat, les écosystèmes et la santé. [EEA15]

De plus, les phases gazeuses ne sont qu'une composante de la chimie atmosphérique régissant l'atmosphère terrestre. Les trois autres composantes principales sont les radiations issues essentiellement du rayonnement du soleil, les aérosols représentant les particules solides ou liquides en suspension dans l'atmosphère, ainsi que les nuages et les événements climatiques qui leur sont associés [JAC05]. Les interactions entre chaque composante sont illustrées par la Figure 1.4.

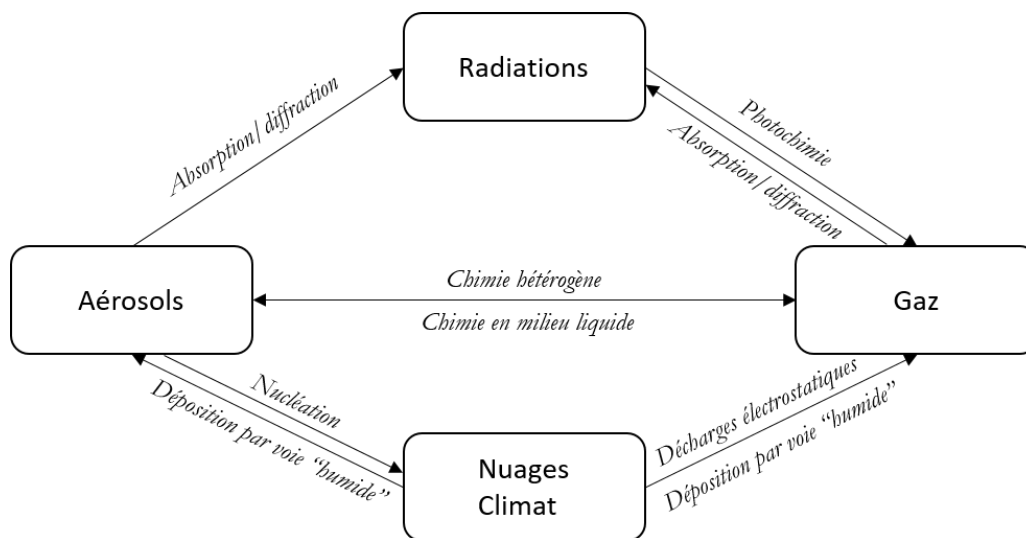


Figure 1.4 Interactions entre les gaz, les aérosols, les nuages, le climat et les radiations.

Chapitre 1 : Pollution et capteurs de gaz

Les gaz interagissent avec les phases solides des aérosols via des processus de chimie hétérogène de type condensation, évaporation, dissolution ou nucléation. Ils peuvent également entrer en jeu dans des processus de chimie en milieu aqueux, où l'eau provient des phases liquides des aérosols ou bien des nuages. Les molécules de la phase gazeuse peuvent être fragmentées par photolyse provoquée par les radiations ou par interaction avec des décharges électrostatiques issues de phénomènes orageux. Les radiations sont elles-mêmes altérées par les aérosols et les gaz qui peuvent absorber ou diffracter les rayonnements du soleil. Enfin, aérosols et gaz peuvent jouer le rôle d'agents de nucléation modifiant les conditions de formation de nuages ou favorisant des épisodes neigeux. Enfin, ils peuvent être déposés sur les sols par voie dite « humide » lors d'épisodes pluvieux.

La chimie atmosphérique est donc une chimie complexe mobilisant de nombreuses espèces soumises à de multiples interactions et sources d'énergie. Il est donc d'autant plus difficile d'évaluer les émissions, les risques et les coûts associés à un polluant gazeux, puisque celui-ci sera soumis dès son émission à de nombreuses transformations chimiques et des phénomènes de synergies qui dépendent du temps, du climat, de la géolocalisation et d'autres facteurs ayant un impact même indirect sur les polluants.

1.1.3. Législation européenne : où en est-on ?

L'action européenne contre la pollution de l'air s'articule autour d'une législation reposant sur les deux points suivants [EEA14] :

- Etablissement de valeurs limites pour l'Union Européenne, qui ne doivent pas être dépassées. Elles sont définies pour chaque polluant et fixent une valeur limite en concentration pour un temps d'exposition donné, ainsi que le nombre de surexpositions tolérées par an. Chaque état membre de l'UE doit légalement se tenir à ces valeurs.
- Etablissement de valeurs cibles, qui conduisent les états membres à prendre toutes les dispositions économiquement viables permettant de réduire l'émission des polluants considérés. Ces valeurs ne font pas office d'obligation légale.

Cette action vise à limiter de manière significative les émissions de polluants ayant un effet néfaste sur le climat, la santé et les écosystèmes. On pourra citer comme cibles principales les particules fines, le dioxyde de soufre SO_2 , le monoxyde de carbone CO , les métaux lourds, le benzène C_6H_6 et l'ozone O_3 . On citera également les NO_x et l'ammoniac NH_3 dont la production

est désormais considérée comme responsable majoritaire de l'acidification indirecte de l'air européen. Leur émission doit être abaissée de 60 et 27% respectivement à l'Horizon 2020.

Le principal cadre législatif concernant la pollution de l'air repose sur la directive 2008/50/CE sur la qualité de l'air ambiant et la directive-cadre 96/62/CE sur l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air ambiant. Il existe toutefois d'autres directives en rapport avec la pollution atmosphérique. La directive 2001/81/CE ainsi que le protocole de Göteborg ont fixé des limites annuelles d'émissions de polluants atmosphériques, en particulier pour ceux responsables d'eutrophisation, d'acidification et de surconcentration en ozone troposphérique. De plus, les émissions industrielles sont régulées plus spécifiquement par les directives 2010/75/UE sur l'industrie et 2001/80/CE sur les grandes installations de combustion. Les émissions des véhicules sont pour leur part réglementées par la directive 98/70/CE sur la qualité des essences et des carburants diesel, ainsi que par les « normes Euro ». On citera notamment les normes Euro 5 et 6, entrées en vigueur en 2011 et 2015 respectivement, qui rendent obligatoire la réduction des émissions de particules fines et d'oxydes d'azote par les nouveaux véhicules. Une vision plus exhaustive de la couverture législative européenne et internationale sur la pollution est proposée dans l'annexe 2 du rapport 2013 de l'Agence Européenne pour l'Environnement [EEA13].

En plus de cette action législative contraignante, l'Europe mène une action d'évaluation des risques liés à la pollution atmosphérique. Entre 2002 et 2004, la commission européenne a par exemple financé le projet INDEX, qui a été coordonné par le *Joint Research Centre* et des experts internationaux en contrôle de l'air intérieur, toxicologie et épidémiologie [KOI08]. Son rôle était d'identifier les polluants prioritaires dans le contrôle de la qualité de l'air intérieur, d'en évaluer les risques sanitaires, de proposer des méthodes de contrôle de ces risques, ainsi que de définir la stratégie à adopter pour diminuer leurs émissions. Cette étude a conduit à une classification en trois groupes des polluants dont la concentration et/ou le risque sont assez élevés pour nécessiter une recherche approfondie ainsi que des stratégies de contrôle élaborées, comme présenté dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1 Classement des polluants jugés prioritaires selon le rapport INDEX [KOI08].

Suspectés	Prioritaires	Hautement prioritaires
Ammoniac	Acétaldéhyde	Benzène
Limonène	Toluène	CO
α -Pinène	Xylènes	NO ₂
	Styrène	Naphtalène
		Formaldéhyde

Chapitre 1 : Pollution et capteurs de gaz

Ce rapport a essentiellement abouti à des suggestions générales d'amélioration du contrôle de la ventilation des bâtiments et à des réflexions sur de nouvelles règles architecturales permettant d'améliorer l'isolation des garages vis-à-vis des espaces habités. La mesure de bannissement du tabagisme dans les lieux publics a également été préconisée par ce rapport. Concernant le groupe de polluants hautement prioritaires, des mesures drastiques de restrictions d'émission ainsi que des révisions à la baisse des limites d'exposition tolérées ont également été fortement suggérées.

Afin de mieux évaluer l'importance de ces études et de ces mesures de contrôle d'émission de polluants, il est nécessaire de regarder le pourcentage de la population urbaine vivant dans l'Union Européenne considérée comme étant exposée à des concentrations supérieures aux niveaux de références européens. Il est d'autant plus intéressant de comparer ce pourcentage à celui recalculé à partir des niveaux suggérés par l'OMS, souvent bien plus contraignants. Ces chiffres sont présentés dans le Tableau 1.2. On constate qu'une partie non négligeable de la population de l'Union Européenne (> 10%) est surexposée aux particules fines, ozone, oxyde d'azote et benzo(a)pyrène (BaP) selon la référence UE. Le constat est beaucoup plus sévère si l'on applique la référence OMS, puisque plus de la moitié de la population est surexposée à ces mêmes polluants, ainsi qu'à l'oxyde de soufre.

Tableau 1.2 Etat de la surexposition de la population de l'UE selon la norme considérée. [EEA13]

Polluant	Référence UE	Population surexposée	Référence OMS	Population surexposée
PM 2.5	20 µg/m ³ (an)	20-31%	10 µg/m ³ (an)	91-96%
PM 10	50 µg/m ³ (jour)	22-33%	20 µg/m ³ (an)	85-88%
O₃	120 µg/m ³ (8h)	14-18%	100 µg/m ³ (8h)	97-98%
NO₂	40 µg/m ³ (an)	5-13%	40 µg/m ³ (an)	5-13%
BaP	1 ng/m ³ (an)	22-31%	0,12 ng/m ³ (an)	76-94%
SO₂	125 µg/m ³ (jour)	< 1%	20 µg/m ³ (jour)	46-54%
CO	10 µg/m ³ (8h)	< 2%	10 µg/m ³ (8h)	< 2%
Pb	0,5 µg/m ³ (an)	< 1%	0,5 µg/m ³ (an)	< 1%
Benzène	5 µg/m ³ (an)	< 1%	1,7 µg/m ³ (an)	12-13%

De cette association entre de forts taux de pollution et une législation complexe et contraignante a découlé un besoin grandissant en moyens fiables de contrôle et de surveillance de la concentration des polluants atmosphériques, et des investissements conséquents dans cette thématique de recherche et de développement.

1.1.4. Surveillance de la qualité de l'air

Il existe officiellement depuis le 13 décembre 2005 un laboratoire de référence pour la surveillance de la qualité de l'air ambiant en France. Effectivement, l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), le Laboratoire National de métrologie et d'Essais (LNE) et les Mines de Douai (MD) se sont rapprochés à la demande du ministère de l'Environnement pour former un groupement d'intérêt scientifique baptisé Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA). Il est notamment chargé d'établir des normes sur la surveillance de la qualité de l'air et veille à leur application. Ainsi, les instruments de mesure spécifiques à un polluant sont régis par les normes décrites dans le Tableau 1.3.

Tableau 1.3 Normes françaises relatives au suivi des polluants atmosphériques. [BRU16]

Polluant mesuré	Méthode normalisée	Norme
Oxyde d'azote	Chimiluminescence	NF EN 14211
Dioxyde de soufre	Fluorescence UV	NF EN 14212
Ozone	Photométrie UV	NF EN 14625
Monoxyde de carbone	Spectroscopie IR	NF EN 14626
Benzo[a]pyrène	Prélèvement, extraction, GC/MS	NF EN 15549
Particules fines PM ₁₀	Gravimétrie	NF EN 12341
Particules fines PM _{2,5}	Gravimétrie	NF EN 14907
Benzène	Pompage, désorption thermique, CPG	NF EN 14662-1
	Pompage, désorption par solvant, CPG	NF EN 14662-2
	Pompage et CPG sur site	NF EN 14662-3
	Diffusion, désorption thermique, CPG	NF EN 14662-4
	Diffusion, désorption par solvant, CPG	NF EN 14662-5

Chapitre 1 : Pollution et capteurs de gaz

La surveillance de l'air s'effectue surtout par des stations fixes automatiques, des stations semi-permanentes mobiles et des analyses ponctuelles respectant les normes en vigueur [BRU16] :

- Les stations automatiques fixes réalisent des mesures 7j/7, quart d'heure par quart d'heure. Elles sont implantées dans des zones prioritaires où il existe une préoccupation concernant la santé publique ou le respect de la réglementation. Les polluants suivis dépendent de la zone d'implémentation. Par exemple, la concentration de l'ozone O_3 est plus importante en zone périurbaine qu'en zone de trafic, puisque l'émission de monoxyde d'azote NO par les véhicules aboutit à une transformation de l'ozone en NO_2 .
- Les stations semi-permanentes sont mobiles et prennent par exemple la forme de camions ou de remorques. Leur rôle est de fournir des données sur des zones où une surveillance continue n'est pas indispensable, souvent le long des axes de circulation. Elles permettent également de conduire des campagnes de mesures ponctuelles pour évaluer la pertinence de l'implémentation d'une station fixe.
- Les analyses ponctuelles visent principalement les métaux et certains polluants spécifiques comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), ou bien des polluants qui ne sont pas mesurés en station automatique comme les pesticides ou les dioxines. Leur analyse se fait par le biais d'un échantillonnage. Les espèces sont piégées dans des tubes ou des cartouches de prélèvement à absorbants, puis analysées ultérieurement en laboratoire.

Les analyses en station automatique offrent une mesure très précise et sélective de la concentration des polluants considérés, puisqu'elles utilisent des analyses chromatographiques ou spectroscopiques. De plus, le temps d'analyse et surtout le temps de réponse sont compatibles avec le suivi en temps réel de la concentration de polluants donnés. Toutefois, les analyseurs utilisés sont lourds économiquement (appareils coûtant plusieurs k€ et nécessitant de l'entretien) et énergétiquement (nécessité d'infrastructure électrique importante), ce qui réduit le nombre de stations automatiques déployées sur le territoire. Ils sont de surcroît incompatibles avec une utilisation mobile. Les analyses ponctuelles présentent quant à elles l'avantage d'être mobiles et peu coûteuses. Par contre, cette méthode requiert des temps d'exposition longs allant de quelques heures à quelques jours et l'analyse des échantillons est réalisée a posteriori en laboratoire. Les analyses ponctuelles sont donc incompatibles avec un suivi en temps réel de la pollution, d'où l'intérêt d'une technologie plus économique telle que celle des capteurs de gaz qui, au prix d'une précision réduite, se distinguent des analyseurs par leur portabilité et leur simplicité d'utilisation.

1.2. Capteurs de gaz

1.2.1. Définition des capteurs de gaz

Compte tenu des avantages et des inconvénients des techniques usuelles de surveillance des polluants, on constate qu'il existe un besoin en techniques peu coûteuses en termes d'équipement et de maintenance, permettant un suivi en temps réel de l'évolution des concentrations. Les capteurs de gaz sont une réponse à ce besoin. Ils constituent une part largement majoritaire de la recherche et du développement technologique de moyens de contrôle de la qualité de l'air.

Les capteurs de gaz sont des capteurs chimiques, puisqu'ils transforment une information chimique en signal analysable de type électrique par exemple (Figure 1.5) [HUL91]. L'information chimique peut être une concentration ou bien une composition. Il peut s'agir d'une mesure directe des propriétés du gaz, ou bien d'une modification d'une propriété physico-chimique du capteur due à l'interaction entre l'analyte et le récepteur. On peut donc scinder un capteur chimique en deux éléments importants : un récepteur où se déroule l'analyse, pouvant prendre la forme d'une simple enceinte de mesure ou d'un matériau sensible qui interagit directement avec l'analyte, et un transducteur dont le rôle va être de convertir l'information chimique en un signal exploitable.

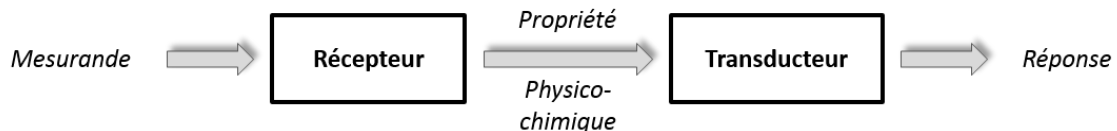


Figure 1.5 Schéma de principe d'un capteur chimique.

Le fonctionnement d'un capteur chimique peut reposer sur différents principes [HUL91] :

- Physique, où l'information analysée ne découle pas d'une réaction chimique. Sont concernés la plupart des capteurs impliquant des mesures optiques, de masse ou encore de température.
- Chimique, où la réponse provient d'une réaction chimique impliquant l'analyte. Cela concerne par exemple les capteurs basés sur l'électrochimie ou des mesures conductimétriques.
- Biochimique, où le signal résulte directement d'un processus biochimique, comme par exemple un couplage anticorps-antigène.

Chapitre 1 : Pollution et capteurs de gaz

Dans le cas des capteurs de gaz, la barrière entre processus physique et processus chimique peut être assez floue, particulièrement lorsque l'information chimique provient de l'adsorption de l'analyte à la surface du récepteur.

Il est possible d'évaluer les performances d'un capteur de gaz en étudiant diverses caractéristiques [BOC10]. Elles sont décrites dans la Figure 1.6, où est représentée la réponse d'un capteur théorique en fonction du temps (à gauche) puis en fonction de la concentration en polluant (à droite).

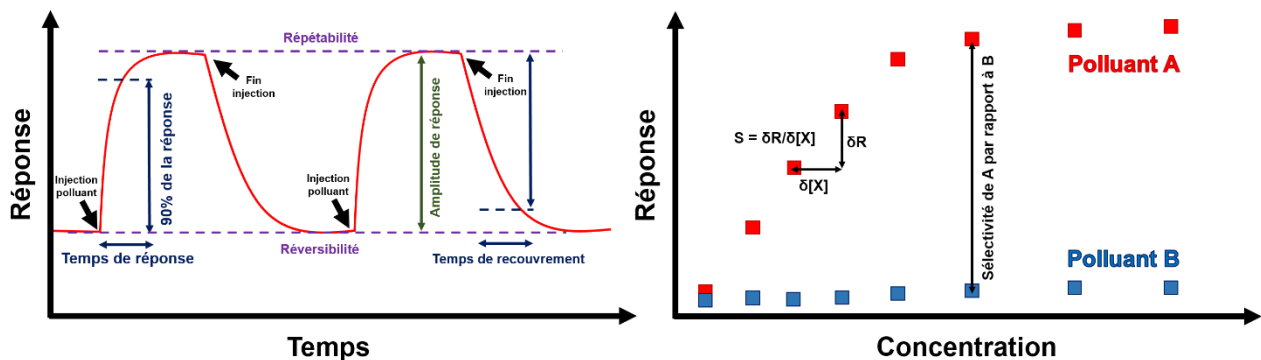


Figure 1.6 Principaux paramètres d'un capteur de gaz.

Les principales caractéristiques d'un capteur sont définies de la manière suivante :

Sensibilité : elle est définie comme le rapport entre la variation de la réponse du capteur et la variation de la concentration du gaz auquel il est soumis. La sensibilité est donc la dérivée en un point de la courbe réponse – concentration. On peut écrire : $S = \partial R / \partial [X]$ avec S la sensibilité, R la réponse du capteur, et $[X]$ la concentration du gaz détecté.

Un capteur très peu sensible ne permettra de quantifier que des variations de concentration très élevées, tandis qu'un capteur très sensible sera apte à détecter des variations très faibles à l'échelle du ppb. La sensibilité dépend essentiellement du matériau sensible et de son affinité avec la molécule cible. Cette affinité est régie par la nature chimique du matériau, sa structure cristalline, sa porosité, sa morphologie, sa surface spécifique, la présence de dopant, etc. La sensibilité peut aussi être exaltée via l'utilisation de pré-concentrateurs en amont du capteur de gaz.

Résolution : elle correspond à la plus petite variation de concentration quantifiable par le capteur. Elle définit la capacité du capteur à mesurer de faibles concentrations. Ce paramètre dépend du matériau sensible et de ses interactions physico-chimiques avec la molécule cible. Plus largement, elle dépend aussi du transducteur et du bruit associé à la mesure.

Répétabilité : elle définit la capacité du capteur à renvoyer une même réponse pour plusieurs expositions à une même concentration de gaz polluant réalisées dans les mêmes conditions. Il s'agit d'un paramètre clef dont dépend la fiabilité du capteur. Elle diffère de la reproductibilité dans le sens où cette dernière implique que les expositions ont été faites dans des conditions expérimentales différentes (laboratoire, équipement, etc.).

Réversibilité : elle définit la capacité du capteur à retourner à son état initial après avoir été exposé à des polluants. Ce paramètre est fortement corrélé à la force d'interaction entre la cible et le matériau sensible. Cette interaction régit l'aptitude du matériau à relarguer les molécules cibles lorsqu'il n'y est plus exposé. On parle d'empoisonnement du capteur s'il n'est pas réversible. La réversibilité est déterminante pour l'évaluation de la durée de vie du capteur.

Temps de réponse et de recouvrement : ils représentent respectivement la durée après laquelle la réponse capteur atteint 90% de sa valeur maximale en présence d'un polluant, et celle après laquelle il retourne à son état initial lorsque l'exposition est terminée. Cette valeur dépend de la concentration du polluant et de son affinité avec le matériau sensible.

Stabilité : elle définit la propension du capteur à conserver une réponse constante au cours du temps. La majorité des capteurs de gaz sont victimes de problèmes de dérive dus à leur extrême sensibilité aux variations d'humidité et de température, ou même tout simplement à des altérations de leur matériau sensible au cours du temps. Il s'agit d'un paramètre capital puisqu'il définit la fiabilité de la réponse du capteur en utilisation réelle.

Sélectivité : elle est généralement définie comme le rapport entre la réponse du capteur pour le gaz cible et sa réponse pour des interférents, selon la formule :

$$\text{Sélectivité} = R(\text{cible})/R(\text{interférents})$$

Elle représente par conséquent la capacité du capteur à détecter une molécule cible indépendamment des autres molécules en présence. Par exemple, dans le cas d'un capteur dont l'objectif est de détecter le monoxyde de carbone CO, on souhaite éviter les interférences d'une molécule telle que le dioxyde de carbone CO₂. Le rapport R_{CO}/R_{CO_2} devra donc être très grand. Obtenir un capteur sélectif, c'est-à-dire très peu sensible à d'autres gaz que le gaz cible, est actuellement un challenge majeur pour le développement de capteurs, qui fera l'objet d'une analyse critique en fin de chapitre.

1.2.2. Les principaux types de capteurs de gaz

Les transductions utilisées peuvent être répertoriées suivant plusieurs classifications, issues du principe même des capteurs de gaz illustré par la Figure 1.7. Parmi les plus courantes, il est possible de catégoriser les capteurs en fonction de la propriété physico-chimique et du transducteur qu'ils utilisent, ou encore par les interactions entre le gaz et le récepteur.

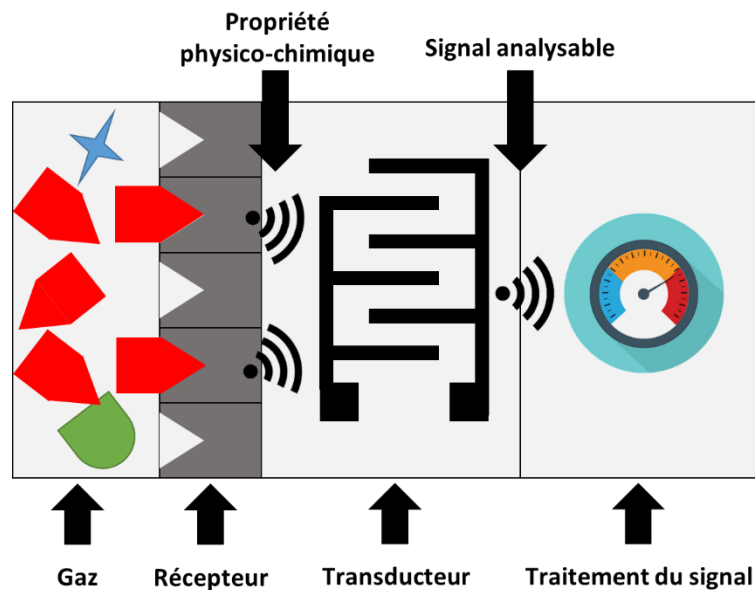


Figure 1.7 Principe générique d'un capteur de gaz.

La classification la plus utilisée est celle issue de la propriété physico-chimique et du transducteur utilisé. En découle de nombreux types de transduction appliqués aux capteurs de gaz, dont le fonctionnement est détaillé dans le Tableau 1.4 [HUL91]. Parmi ceux-ci, les principes de transduction les plus courants sont ceux basés sur des processus optiques, électrochimiques, électriques ou massiques. Le cas de l'optique est particulier puisque le capteur utilise en général une mesure directe des propriétés du gaz ne nécessitant pas d'interaction physico-chimique entre le gaz et le récepteur, telles que l'absorbance, la luminescence, la fluorescence ou l'indice de réfraction. Les capteurs basés sur l'électrochimie impliquent habituellement des mesures voltamétriques ou potentiométriques, voire des composants de type transistors à effet de champ. Les capteurs reposant sur des dispositifs conductimétriques, et qui n'impliquent pas de réaction électrochimique, utilisent essentiellement une mesure de conductimétrie ou d'impédance. Enfin, les capteurs de gaz exploitant une variation de masse mobilisent principalement des phénomènes piézoélectriques et de propagation d'ondes acoustiques en surface ou en volume. Il existe d'autres types de capteurs plus exotiques tels que les capteurs calorimétriques ou bien les capteurs magnétiques qui ne seront pas détaillées dans la suite.

Tableau 1.4 Classification des capteurs de gaz selon Hulanicki. [HUL91]

Type de transduction	Principe de fonctionnement
Optique	Variations d'intensité lumineuse, de couleur, de spectre d'émission suivies par : <ul style="list-style-type: none"> • Absorbance • Réflectance • Luminescence • Mesure d'indice de réfraction • Effets optothermiques • Diffraction (raman, plasmonique)
Electrochimique	Variations de courant, de potentiel, de capacité ou d'impédance mesurées par : <ul style="list-style-type: none"> • Voltammétrie • Potentiométrie • Effet de champ (transistors)
Massique	Variations de masse, d'amplitude, de phase, de taille, etc., mesurées par : <ul style="list-style-type: none"> • Microbalance à quartz • Propagation d'ondes acoustiques • Cantilever
Conductimétrique	Variations de conductivité de : <ul style="list-style-type: none"> • Matériaux organiques • Oxydes métalliques • Electrolytes solides • Hétérojonctions (diodes, transistors)
Magnétique	Variations des propriétés paramagnétiques du gaz
Calorimétrique	Variations de température, flux de chaleur, mesurées suivies par : <ul style="list-style-type: none"> • Thermoélectricité • Pyroélectricité • Pellistors • Conductivité thermique

Il est également possible de classer les transductions en fonction des interactions entre le gaz et le récepteur. Ces interactions sont présentées dans le Tableau 1.5 [KOR13]. Elles définissent également le type de récepteur utilisé par le capteur. Les capteurs mesurant directement une propriété de l'analyte sont ceux utilisant les récepteurs les plus simples, puisque le rôle de leurs récepteurs ne consiste qu'à contenir le gaz analysé afin qu'il soit soumis au rayonnement lumineux. Dans le cas des capteurs reposant sur une réaction chimique impliquant le gaz, généralement électrochimiques, le récepteur peut par exemple prendre la forme d'une électrode sur laquelle une réaction se produit. Enfin, dans le cas des capteurs basés sur l'adsorption d'un gaz, le récepteur se présente essentiellement sous la forme d'un film mince, habituellement appelé matériau sensible.

Tableau 1.5 Exemples d'interactions entre le capteur et le gaz analysé et transductions associées [KOR13].

Interaction entre le gaz et le capteur	Exemples de types de transduction associés
Réaction chimique impliquant le gaz	Electrochimie Calorimétrie Chimioluminescence Transistors à effet de champ
Adsorption du gaz	Conductimétriques Fibres optiques Massiques
Analyse directe des propriétés physiques du gaz	Absorption UV Infrarouge non dispersif Photo-acoustique Magnétique

1.2.2.1. Les capteurs optiques

La plupart des méthodes optiques sont basées sur la spectroscopie et suivent le principe simplifié décrit par la Figure 1.8 [MIK16]. Elles se distinguent des autres techniques de transduction par leur fonctionnement qui n'implique généralement pas d'interactions avec le récepteur (on parle alors de mesure directe). Leur proximité avec la technologie des analyseurs optiques leur procure l'avantage de bénéficier de hautes sensibilité et stabilité, et surtout d'ouvrir la voie vers une sélectivité inaccessible aux méthodes conductimétriques usuelles. Il en découle des inconvénients majeurs, comme la difficulté à miniaturiser ces systèmes pour les intégrer dans un équipement portatif, ainsi que leur coût relativement élevé.

Une grande majorité des capteurs optiques repose sur l'exploitation de la loi de Beer-Lambert et donc sur une mesure d'absorption/émission. L'absorption de photons d'un gaz est effectivement dépendante de sa concentration, à des longueurs d'onde qui lui sont spécifiques.

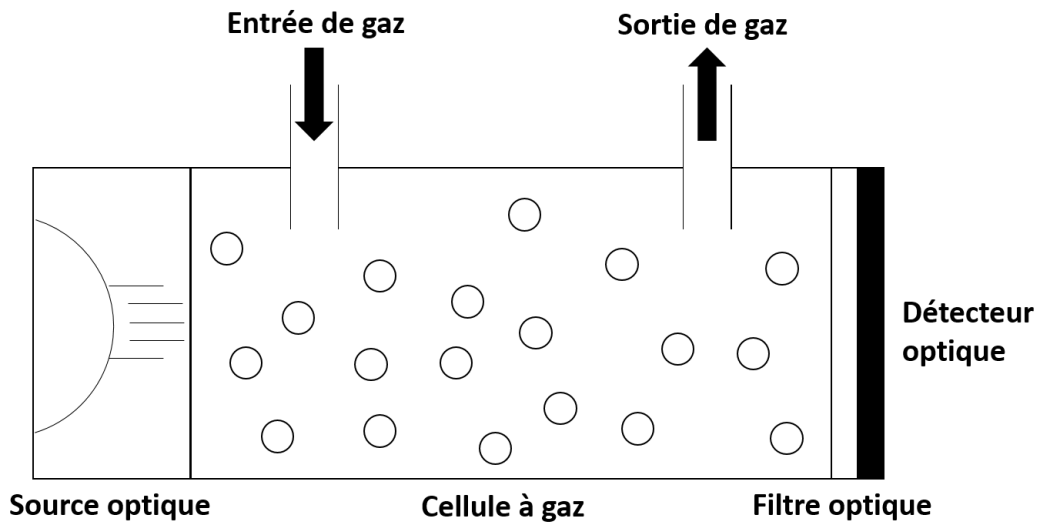


Figure 1.8 Principe de fonctionnement d'un capteur optique.

Parmi les capteurs optiques reposant sur une interaction entre le gaz et le récepteur, on peut citer le cas des capteurs utilisant une fibre optique recouverte d'un matériau sensible, dont le principe général est présenté dans la Figure 1.9 [ELO06]. Le signal lumineux qui entre dans la fibre voit sa longueur d'onde modifiée par l'interaction entre le gaz analysé et le matériau recouvrant la fibre optique. Effectivement, la présence du polluant modifie l'indice optique du matériau. À noter qu'il s'agit d'un capteur diélectrique basé sur des variations de permittivité à fréquence optique.

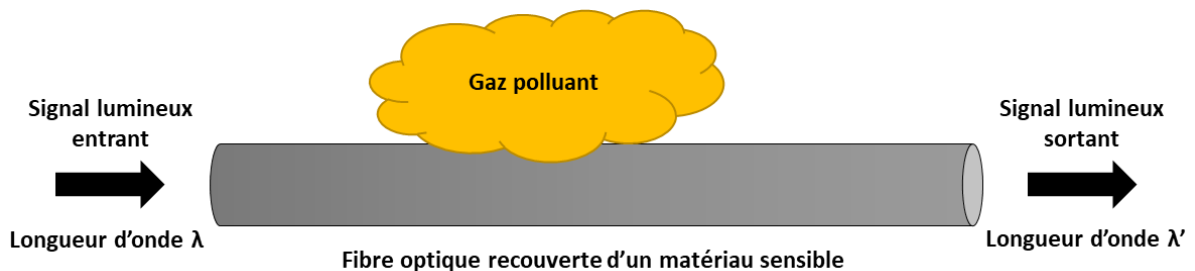


Figure 1.9 Principe général d'un capteur optique basé sur une fibre optique.

1.2.2.2. Les capteurs électrochimiques

Ces capteurs reposent sur des processus d'oxydoréduction impliquant les molécules gazeuses à détecter au niveau d'une électrode de travail, comme décrit par la Figure 1.10 [YUN14]. L'électrode de travail est séparée de la contre électrode par une couche électrolytique. L'électrode de référence n'est quant à elle pas en contact avec le gaz. La grandeur mesurée est une valeur de potentiel et/ou de courant. Les méthodes électrochimiques bénéficient de limites de détection pouvant atteindre des valeurs de l'ordre de quelques ppb. Là encore, l'inconvénient majeur de cette technologie est la portabilité réduite des dispositifs. De plus, la stabilité et la durabilité des dispositifs électrochimiques sont médiocres [KOR07].

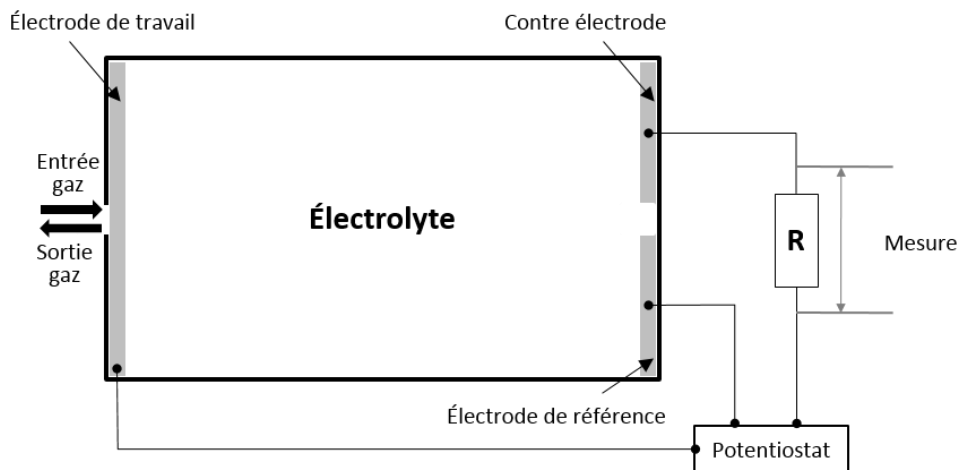


Figure 1.10 Principe de fonctionnement d'un capteur électrochimique.

1.2.2.3. Les capteurs acoustiques

Ces capteurs se fondent sur l'utilisation d'un substrat piézoélectrique et la propagation d'ondes acoustiques [LIU12]. Effectivement, cette propagation est régie par des paramètres physiques comme la température ou la pression, mais aussi par la masse. Par conséquent, l'adsorption d'une molécule gazeuse sur un matériau sensible déposé sur capteur acoustique induit une modification de la propagation des ondes acoustiques sur celui-ci. Les ondes acoustiques sont générées au moyen d'électrodes interdigitées déposées sur le substrat piézoélectrique, permettant la conversion d'un signal électrique en onde acoustique.

Les deux principales technologies utilisant l'acoustique sont les microbalances à quartz (QCM) et les capteurs à onde acoustique de surface (SAW) ou de volume (BAW). Dans l'exemple de la SAW, une onde acoustique est générée par le biais d'une électrode interdigitée déposée sur un substrat piézoélectrique sur laquelle on applique une tension. Cette onde acoustique est envoyée sur un matériau sensible, puis reconvertie en signal électrique par une seconde électrode interdigitée. Le principe repose ainsi sur une mesure de la fréquence de résonance du système, dont l'altération est directement corrélée à la masse déposée sur le matériau sensible et donc à la concentration du gaz cible qui s'y est adsorbé. Le décalage en fréquence induit par l'adsorption du gaz est déterminé par comparaison avec une piste de référence sans matériau sensible, comme décrit par la Figure 1.11 illustrant les capteurs SAW.

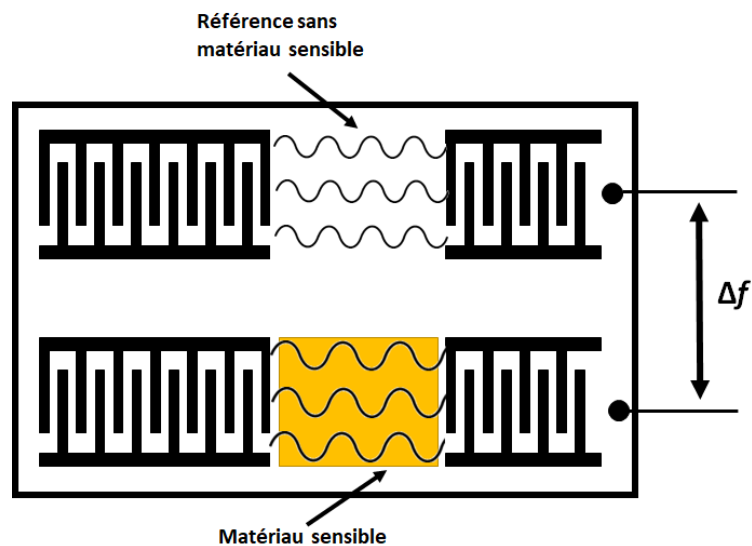


Figure 1.11 Principe de fonctionnement d'un capteur acoustique de type SAW.

1.2.2.4. Les capteurs conductimétriques

Ce principe de transduction consiste à exploiter l'effet de l'adsorption d'un gaz polluant sur la conductivité du matériau sensible. Les matériaux les plus utilisés à cette fin sont les oxydes métalliques et plus spécifiquement le dioxyde d'étain SnO_2 (37% des publications), l'oxyde de zinc ZnO (21%) et le dioxyde de titane TiO_2 (13%) [KIM14a].

L'adsorption d'une molécule cible à la surface d'un oxyde métallique, généralement par chimisorption, altère la structure électronique de l'oxyde par échange électronique entre adsorbat et adsorbant [BAR07]. Parmi les trois sites d'adsorption disponibles à la surface d'un oxyde (métal, oxygène, ou lacune en oxygène), les espèces gazeuses s'adsorbent généralement sur les oxygènes

disponibles en surface. Par conséquent, il est important de connaître l'état dans lequel se trouve l'oxygène présent en surface. Cet état étant très dépendant de la température, et les interactions étant communément de type chimisorption, la plupart des capteurs à oxyde métallique nécessitent une température de fonctionnement largement supérieure à l'ambiante et sont très sensibles à l'humidité et aux variations de température. Ainsi, les dérivés de l'oxygène présents en surface, par exemple dans le cas de SnO_2 , sont de type O_2^- à basse température, O^- à plus haute température, et HO^- en présence d'humidité [KHO89, MEN12]. Ces fortes influences de la température et de l'humidité expliquent les problèmes de stabilité et de fiabilité que rencontrent les capteurs à oxydes métalliques. En résumé, les oxydes métalliques sont des systèmes complexes et de nombreux processus interviennent lors de leur interaction avec des molécules : processus de réduction ou d'oxydation, variations de conductivité, diffusion en volume ou en joints de grain, variations de propriétés entre le volume et la surface, potentielles réactions catalysées par l'oxyde, etc. Ces processus sont présentés dans la Figure 1.12.

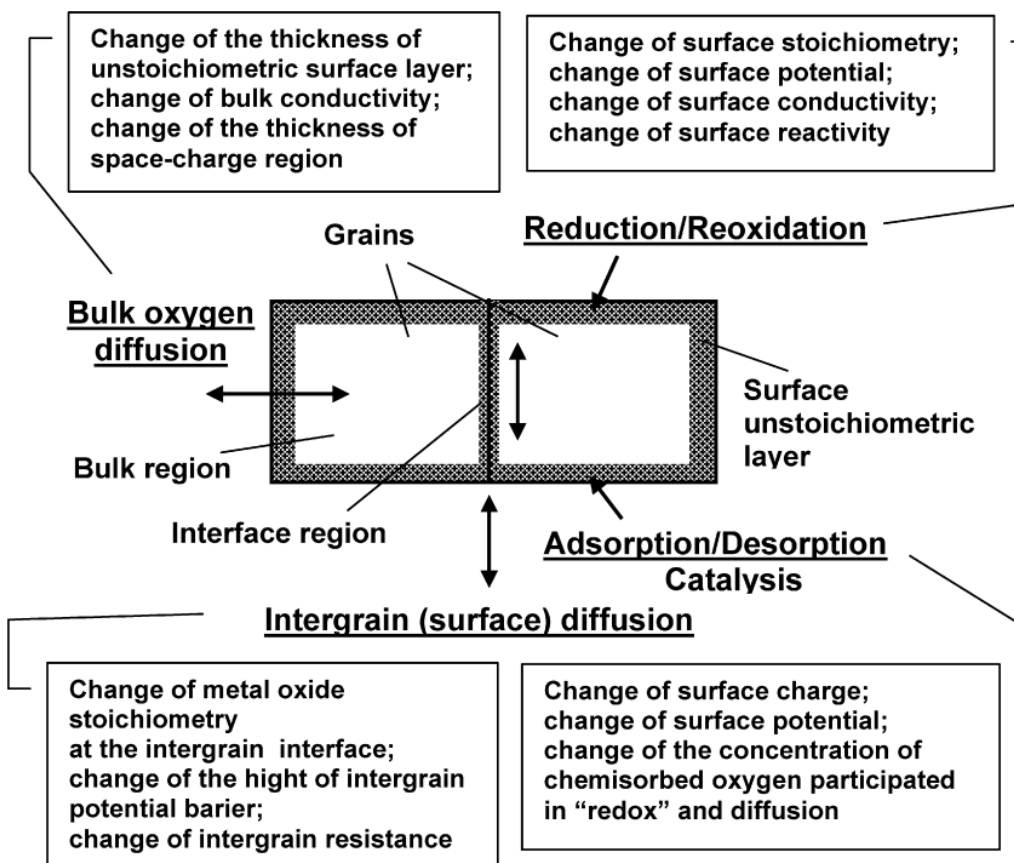


Figure 1.12 Processus engagés lors de la détection d'un gaz avec des oxydes métalliques. [KOR07]

De plus, les oxydes ne possèdent jamais une affinité unique pour un gaz, et ne peuvent pas apporter de sélectivité significative au capteur. Ils ont néanmoins l'avantage d'être très ajustables en termes de microstructure, porosité ou morphologie, ce qui peut permettre d'exalter l'affinité du capteur pour une famille de gaz sans toutefois atteindre une réelle sélectivité. De plus, la simplicité du dispositif, tel que décrit dans la Figure 1.13, le rend peu coûteux (avec un bémol sur le coût énergétique du chauffage requis) et facilement miniaturisable.

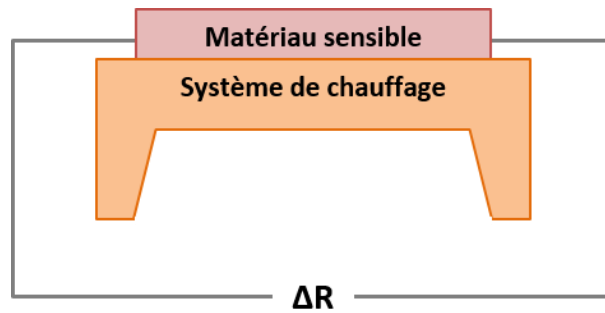


Figure 1.13 Principe de fonctionnement d'un capteur conductimétrique.

Le Tableau 1.6 synthétise les avantages et les inconvénients des quatre grands types de capteurs de gaz considérés [KOR07]. On constate que les capteurs de gaz très bon marché et portatifs (conductimétriques ou massiques) ne permettent pas de réaliser des mesures sélectives. À l'inverse, les capteurs électrochimiques ou optiques, plus sélectifs, sont plus coûteux et moins portatifs. Il existe donc un besoin en capteurs alliant sélectivité, portabilité et faible coût.

Tableau 1.6 Caractéristiques des principaux types de capteurs de gaz. [KOR07]

Paramètres	Type de capteurs de gaz			
	Optiques	Electrochimiques	Conductimétriques	Massiques
Sensibilité	++	+	++	+
Sélectivité	++	+	--	-
Stabilité	+	--	-	+
Précision	++	+	+	++
Durabilité	+	--	+	-
Temps de réponse	-	-	++	+
Portabilité	--	-	++	+
Energie	--	-	++	-
Coût	--	+	++	-

1.2.3. La littérature sur les capteurs de gaz en quelques chiffres

La littérature portant sur les capteurs de gaz est très fournie et en constante expansion depuis le début des années 1990. La Figure 1.14 montre l'évolution du nombre de publications contenant l'expression « gas sensor » ou « gas sensing » depuis 1991 (chiffres via Web of science). On constate que le nombre de publications est multiplié par près d'un facteur deux tous les cinq ans et que la thématique est toujours dans une phase d'expansion.

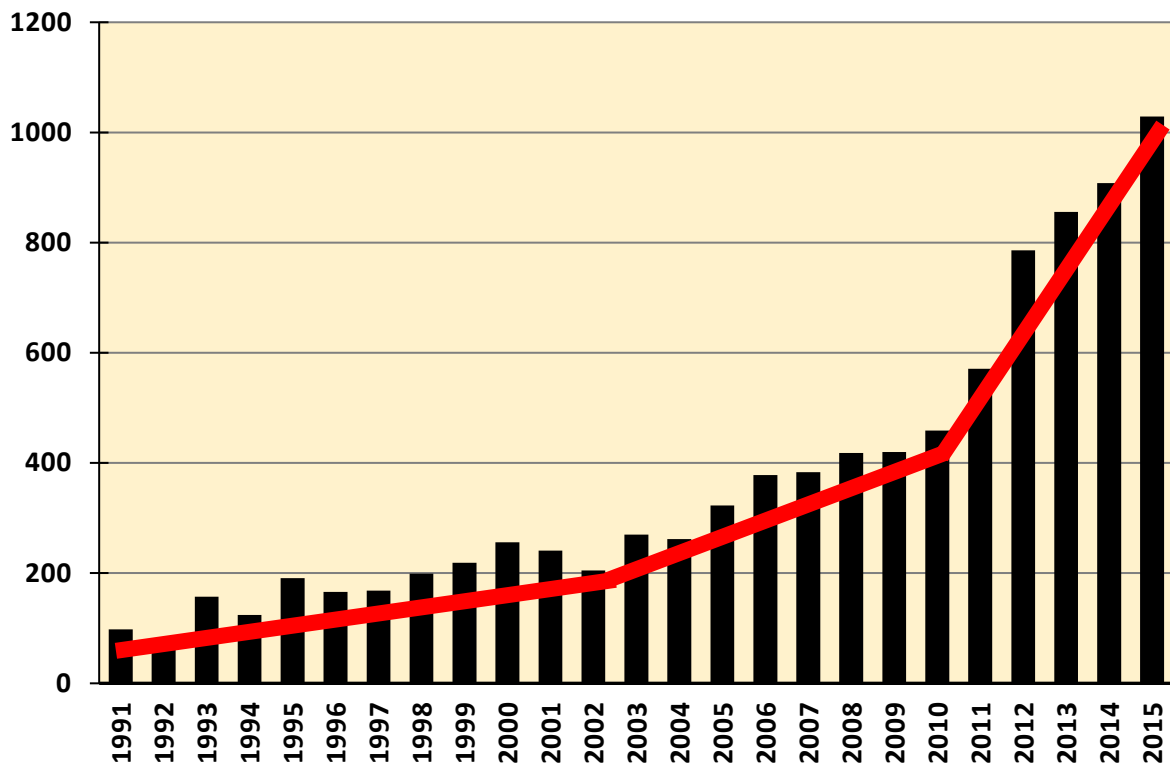


Figure 1.14 Publications contenant l'expression "gas sensor" ou "gas sensing" dans le titre sur *Web of Science*.

Le principe le plus décrit dans la littérature concerne les capteurs basés sur une mesure de conductivité, et plus particulièrement ceux utilisant une couche sensible de type oxydes métalliques. Parmi eux, la prépondérance de SnO_2 s'explique par ses propriétés de conduction relativement élevées pour un oxyde. La prédominance des capteurs conductimétriques se justifie par leur faible coût, leur facilité d'intégration dans un équipement portable et aussi par leur sensibilité généralement élevée. Toutefois, ils ont le désavantage considérable d'être peu stables et très peu sélectifs. Ils constituent donc une solution *low-cost* mais dont la fiabilité est limitée. D'autres matériaux tels que les nanotubes de carbone et le graphène ont plus récemment été mis en avant, suivant les tendances générales observées dans le domaine des matériaux.

En ce qui concerne les polluants cibles retenus dans la littérature, la Figure 1.15 présente une analyse statistique des polluants détectés dans deux cents publications parues dans *Sensors and Actuators B* (chiffres mai 2015). On constate que les travaux publiés dans la littérature ne laissent finalement que très peu de place aux polluants classés prioritaires par les différentes études commandées par la Commission Européenne. Parmi eux, seuls NO₂ et CO sont activement étudiés, tandis que les autres polluants prioritaires comme le benzène, le naphthalène ou le formaldéhyde sont moins étudiés, voire très peu étudiés. On peut également constater que certaines espèces s'inscrivent dans un contexte autre que celui de la pollution de l'air : celui de la détection d'explosifs, (H₂, CH₄, etc.), du contrôle qualité en agroalimentaire et viticulture (éthanol), du suivi de niveau d'oxygène, du contrôle des risques d'explosion ou d'incendie (CH₄) ou même du diagnostic médical (acétone, éthanol, etc.).

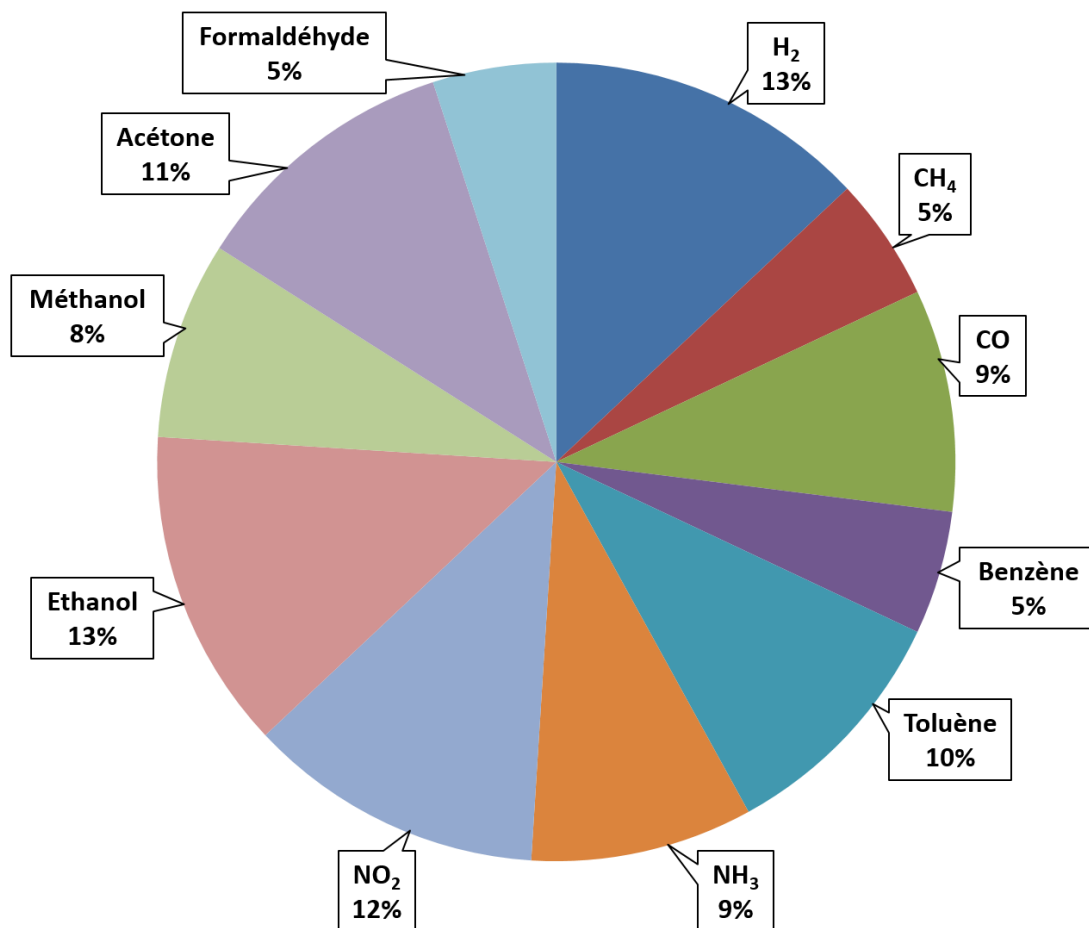


Figure 1.15 Polluants étudiés dans les 200 dernières publications de *Sensors & Actuators B* (mai 2015).

Chapitre 1 : Pollution et capteurs de gaz

Le point 1 de ce chapitre portant sur la pollution atmosphérique a mis en avant l'ammoniac comme étant un polluant important dans le contexte actuel.

Aujourd'hui, les sources d'ammoniac sont principalement d'origines humaines et proviennent plus spécifiquement de l'activité agricole [EEA15]. L'utilisation d'engrais azotés mais aussi les déjections d'animaux en élevage représentent à eux-seuls 93% du rejet d'ammoniac au sein de l'Europe des 28 pour l'année 2013. Il existe d'autres sources plus minoritaires telles que l'activité bactérienne ou végétale, l'ammoniac étant un élément important du cycle de l'azote, mais aussi la combustion des énergies fossiles et l'industrie des transports. L'ammoniac fait partie des polluants dont l'émission a le moins diminué ces dernières années (- 6% entre 2004 et 2013) et représente donc une cible intéressante pour la recherche en capteurs de gaz.

Cela se répercute dans la part accordée à l'ammoniac dans la recherche actuelle, puisqu'il apparaît dans le classement présenté dans la Figure 1.15.

Au-delà de l'eutrophisation et de l'acidification indirecte des écosystèmes provoquées par son excès dans l'air, une surexposition à l'ammoniac pose les problèmes suivants :

- D'un point de vue purement olfactif, l'ammoniac possède une odeur caractéristique forte et déplaisante susceptible d'incommoder les individus qui y sont exposés.
- Concernant l'aspect sanitaire, l'ammoniac a un pouvoir irritant important sur la peau, les yeux et le système respiratoire à concentration modérée. À plus forte concentration, il est susceptible de causer des œdèmes pulmonaires et provoquer la mort [TIS03].
- Toujours sur un aspect sanitaire, l'ammoniac est impliqué dans la composition de certaines particules fines.

L'ammoniac peut par conséquent être considéré comme un polluant sérieux dont la diminution de l'émission et donc son suivi par des capteurs de gaz constituent un intérêt majeur. La gamme de concentrations à détecter ainsi que le temps de réponse nécessaire dépendent principalement de l'environnement dans lequel sera placé le capteur. Les configurations les plus courantes ont été résumées par Timmer et al. dans le Tableau 1.7 [TIM05].

Tableau 1.7 Les différentes configurations des capteurs d'ammoniac selon le domaine d'application [TIM05].

Applications	Limite de détection	Temps de réponse	Température d'utilisation
Environnement			
Qualité de l'air ambiant	0,1 ppb à 200 ppm	Quelques minutes	0 à 40°C
Suivi en écuries, élevages	1 à 25 ppm	~ 1 minute	10 à 40°C
Industrie automobile			
Contrôle des émissions des véhicules	4 à 2000 g/min	Quelques secondes	Jusqu'à 300°C
Qualité de l'air des habitacles	50 ppm	~1 seconde	0 à 40°C
Contrôle des fuites des pots catalytiques	1 à 100 ppm	Quelques secondes	Jusqu'à 600°C
Industrie chimique			
Contrôle des rejets	20 à 1000 ppm	Quelques minutes	Jusqu'à 500°C
Industrie médicale			
Analyse de l'air expiré	50 à 2000 ppb	~ 1 minute	20 à 40°C

Outre l'ammoniac, nous avons vu que de nombreux polluants sont étudiés dans la littérature. Pour chacun d'entre eux, les paramètres des capteurs étudiés tels que les temps de réponse ou les limites de détection dépendent des applications visées. Comme démontré par l'exemple de l'ammoniac, de nombreuses études proposent des capteurs très performants en termes de temps de réponse (de l'ordre de la seconde) et de sensibilité (gamme des ppb). Le principal challenge est donc la sélectivité des capteurs : peuvent-ils détecter une espèce chimique indépendamment des autres présentes dans l'environnement analysé ?

1.2.4. Sélectivité des capteurs de gaz : un objectif réaliste ?

Comme le démontre l'évolution exponentielle du nombre de publications portant sur les capteurs de gaz, cette thématique est empreinte d'enjeux majeurs nourrissant la production scientifique. Les deux problématiques les plus cruciales sont avant tout la consommation énergétique des capteurs mais aussi et surtout la sélectivité de ceux-ci par rapport à leurs gaz cibles.

Pour la suite de ce mémoire, on appellera sélectivité la capacité d'un capteur à réagir préférentiellement à son gaz cible plutôt qu'à des interférents. Mathématiquement, elle peut être définie par la relation suivante :

$$\text{Sélectivité} = R(\text{cible})/R(\text{interférents})$$

avec $R(\text{cible})$ la réponse du capteur à son gaz cible et $R(\text{interférents})$ la réponse cumulée du capteur aux potentiels interférents présents dans l'environnement étudié. L'interférent le plus contraignant est probablement l'eau puisque sa concentration est variable (changements du taux d'humidité dans l'air) et habituellement élevée. Plus généralement, les airs intérieurs et extérieurs peuvent contenir jusqu'à plus de 3000 espèces chimiques différentes [SAR11]. À titre d'exemple, l'air expiré par un individu contient jusqu'à 500 espèces distinctes [PHI99, RIS06]. Un vieux livre peut émettre jusqu'à 60 espèces différentes [LAT04]. Reconnaître et quantifier sélectivement une espèce parmi toutes les autres est donc un enjeu aussi capital que délicat.

Les fiches techniques des capteurs commerciaux sont une illustration éloquent de ce problème. La Figure 1.16 présente les différentes réponses du capteur commercial d'ammoniac Figaro TGS 826 en fonction de la concentration des polluants et de la température.

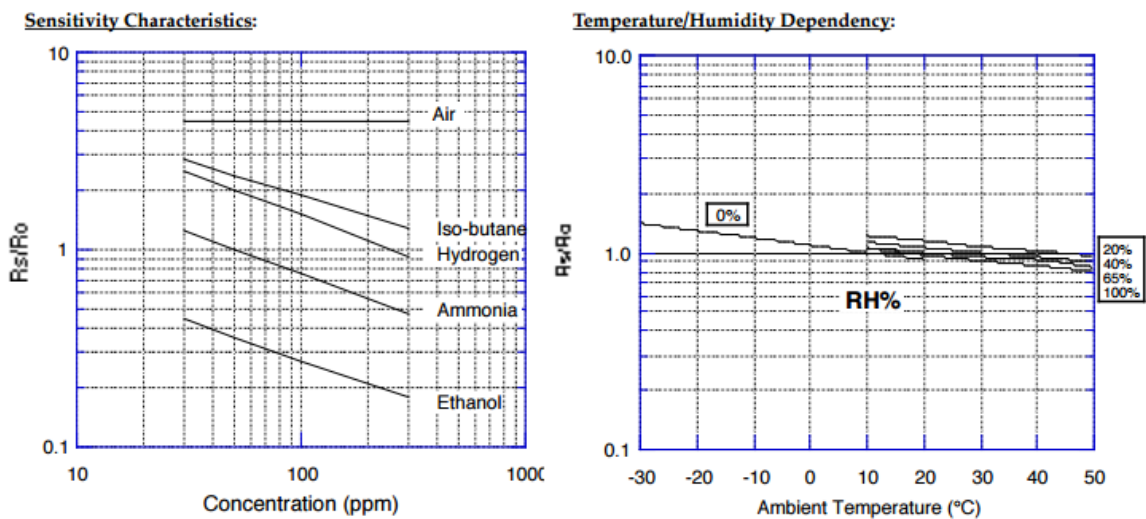


Figure 1.16 Caractéristiques du capteur Figaro TGS 826.

Il est important de souligner que ce capteur d'ammoniac réagit significativement à l'isobutane, l'hydrogène et l'éthanol et probablement à d'autres espèces non testées. De plus, il est également sujet à des variations de réponse selon le taux d'humidité de l'atmosphère étudiée. Ainsi, la plupart des capteurs commerciaux ne revendiquent pas la moindre sélectivité et sont vendus avec des tables de sensibilités croisées qui relient les valeurs renvoyées aux concentrations équivalentes des molécules auxquelles il est sensible [SPI17]. Leur utilisation n'est donc fiable que dans un environnement dont l'utilisateur connaît au moins qualitativement la liste des polluants potentiels.

En parallèle, il est intéressant d'évaluer le sens donné au terme sélectivité dans la production scientifique. En règle générale, le terme *selectivity* n'est pas utilisé seul et est très régulièrement accompagné d'un adjectif qualitatif minoratif tel que *good* ou au mieux *high* laissant entendre que le capteur étudié réagit, dans une moindre mesure, aux interférents. De plus, la plupart des études mesurent séparément la sensibilité de leur capteur aux différents polluants, ce qui élimine artificiellement les phénomènes d'adsorption compétitive ou de co-adsorption rencontrés lorsque les polluants arrivent simultanément à la surface du matériau sensible. Par exemple, la Figure 1.17 présente les réponses à différents polluants d'un capteur de gaz présenté comme étant sélectif à l'ammoniac dans le titre de la publication associée [LIU16].

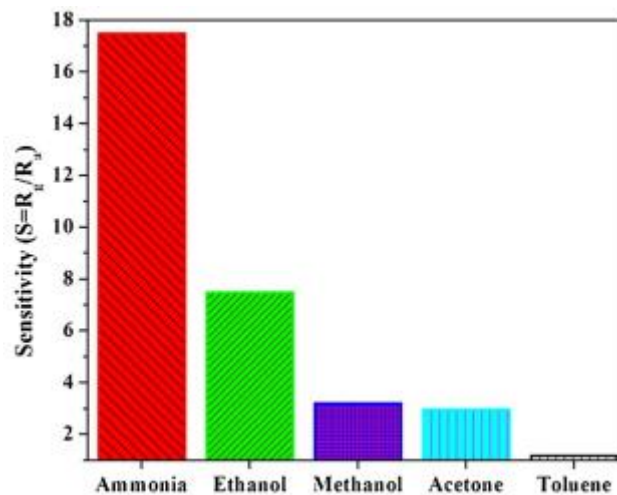


Figure 1.17 Réponses caractéristiques d'un capteur d'ammoniac tiré de la littérature. [LIU16]

On constate que le capteur ne réagit pas uniquement à l'ammoniac, mais aussi à l'éthanol, au méthanol, à l'acétone et au toluène. Selon la définition de la sélectivité énoncée plus haut, on peut évaluer la sélectivité du capteur à 2,4 vis-à-vis de l'éthanol, 5,7 vis-à-vis du méthanol et de l'acétone, et 34 vis-à-vis du toluène. Il est important de noter qu'aucune mesure n'a été faite en

présence concomitante de plusieurs polluants. Ce constat est valide pour l'immense majorité des travaux portant sur les capteurs sélectifs et soulève la question suivante : pour un capteur présentant une sensibilité élevée à un polluant A et plus faible à un polluant B, comment peut-on déterminer si la réponse du capteur indique la présence de A en faible concentration, ou de B en très forte concentration ? Cette question est d'autant plus complexe si le signe de la réponse du capteur dépend du caractère oxydant ou réducteur de la molécule cible, comme c'est le cas pour les capteurs à oxydes métalliques [KIM14a]. Dans le cas illustratif présenté dans la Figure 1.18, la réponse du capteur pour l'éthanol est cinq fois supérieure à celles pour l'ammoniac et le dioxyde d'azote en valeur absolue, pour des expositions à 50 ppm. Toutefois, si le capteur affiche une réponse de 100, celle-ci peut se traduire par la présence de 50 ppm d'éthanol, de 250 ppm d'ammoniac, de 100 ppm d'éthanol conjugués à 250 ppm de dioxyde d'azote, ainsi que les différents mélanges binaires ou tertiaires conduisant à une réponse cumulative égale à 100.

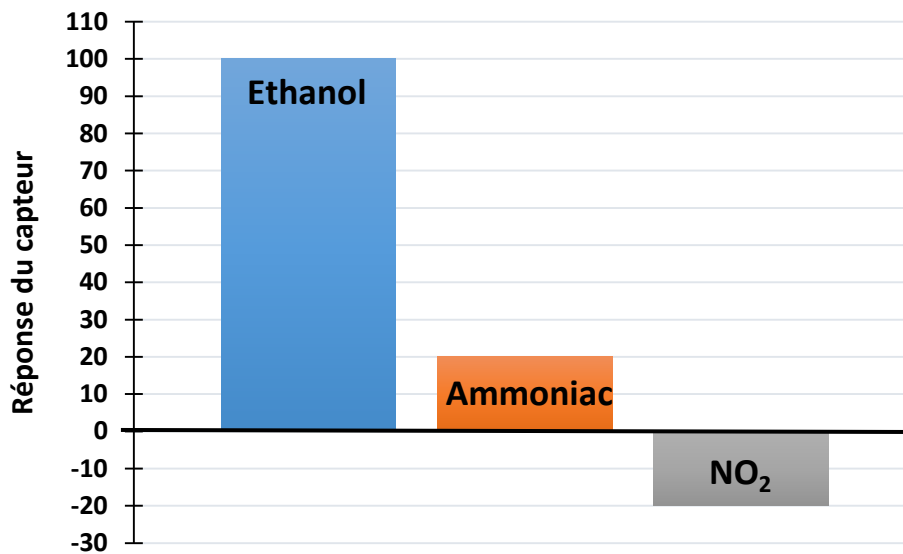


Figure 1.18 Illustration de la réponse caractéristique d'un capteur à 50 ppm de polluant.

Cette question n'est pas triviale puisque les principes de transduction comme la conductimétrie impliquent de ne suivre qu'une unique valeur, par exemple une résistance, en fonction de la concentration des polluants. Or, il est mathématiquement impossible de déterminer plusieurs inconnues (les concentrations de tous les polluants présents) à partir d'une seule variable connue (la réponse du capteur). Ainsi, les deux stratégies suivies pour améliorer la sélectivité des capteurs de gaz consistent soit à diminuer le nombre d'inconnues, i.e. limiter le nombre d'interférents, soit à augmenter le nombre de variables collectées par le capteur.

1.2.4.1. Limiter le nombre d'interférents

Pour limiter le nombre d'interférents et leur influence sur la réponse du capteur, il existe deux grandes méthodes explorées dans la littérature. La première consiste à concevoir le matériau sensible de sorte à renforcer son affinité avec l'espèce ciblée par le capteur. Dans le cadre des oxydes, cette optimisation peut découler d'une philosophie de contrôle de forme des particules [GUR11] ou bien d'un procédé de dopage [WAN00]. Le contrôle de forme est un outil puissant pour ajuster la sensibilité d'un matériau avec un gaz puisque les faces et la surface d'un oxyde ont une forte influence sur ses propriétés d'adsorption. Cependant, l'étude des effets morphologiques des particules est méthodologiquement contraignante puisqu'elle implique l'utilisation de particules parfaitement homogènes en taille et en forme. De plus, puisque deux particules de morphologies différentes possèdent en règle générale des surfaces spécifiques différentes, et donc une surface d'interaction avec le gaz différente, un effet morphologique peut parfois être confondu avec un simple effet de taille. Les travaux de Han et al. ont été l'une des premières démonstrations de l'effet morphologique sur la réponse d'un capteur de gaz à oxyde métallique [HAN09]. Un protocole de synthèse d'oxyde d'étain SnO_2 a conduit à l'obtention de trois morphologies partageant les mêmes faces cristallographiques $\{221\}$ et $\{110\}$, mais où le ratio $\{110\}/\{221\}$ est différent. La Figure 1.19 montre la sensibilité du capteur à différentes concentrations d'éthanol, pour les trois morphologies. La morphologie A contenant uniquement des faces de type $\{221\}$ a une sensibilité nettement supérieure à celles contenant les deux types de faces. La réactivité des particules augmente lorsque le ratio $\{110\}/\{221\}$ diminue. L'argument avancé dans cette étude est la forte densité en atomes et liaisons pendantes de la face $\{221\}$. La surface spécifique des particules a été mesurée à $11,02 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $18 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, et $41,49 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les morphologies A, B et C respectivement, démontrant que la sensibilité de la morphologie A n'est pas due à une augmentation de surface spécifique.

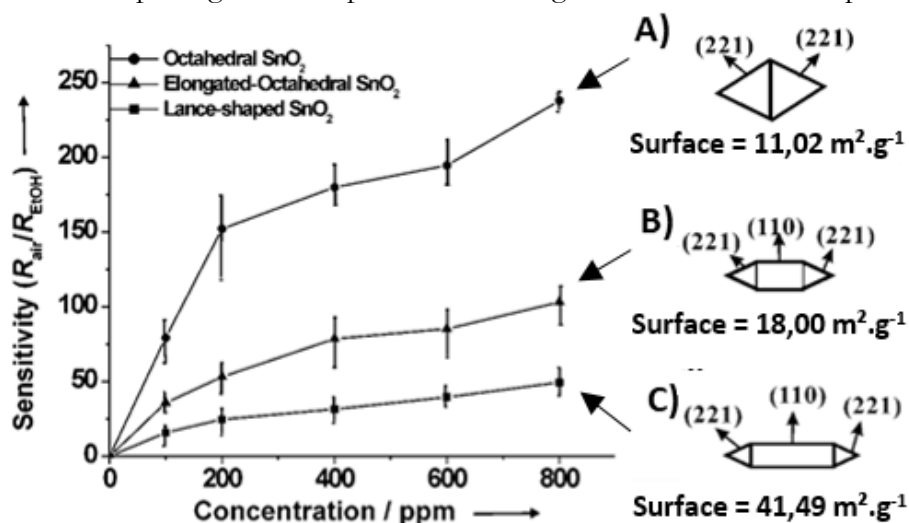


Figure 1.19 Sensibilité d'un capteur en fonction de la morphologie du matériau sensible. [HAN09]

Il est également possible d'avoir recours à des matériaux dits sélectifs comme les matériaux à empreinte moléculaire [IRS13] ou des matériaux poreux comme les zéolithes [WAL15]. Ils bénéficient d'une grande affinité avec les molécules cibles qui leur sont associées de par la forme et la taille contrôlées de leurs cavités. Toutefois, ces matériaux tout comme les oxydes possèdent une part souvent non-négligeable d'interactions non-spécifiques qui leur confère une sensibilité à d'autres molécules. Par conséquent, l'utilisation de matériaux dits sélectifs ou d'oxydes à morphologie contrôlée permet surtout d'augmenter de manière significative la sensibilité d'un capteur à une molécule cible, plutôt que de lui accorder une sélectivité absolue. La Figure 1.20 illustre ce principe avec des matériaux à empreinte moléculaire synthétisés en présence de toluène (triangles) et de p-Xylène (ronds). On constate que le ratio de sensibilité toluène/p-xylène s'inverse selon la molécule imprimée dans le polymère, sans pour autant supprimer les interactions non-spécifiques responsables de la sensibilité croisée entre les deux molécules.

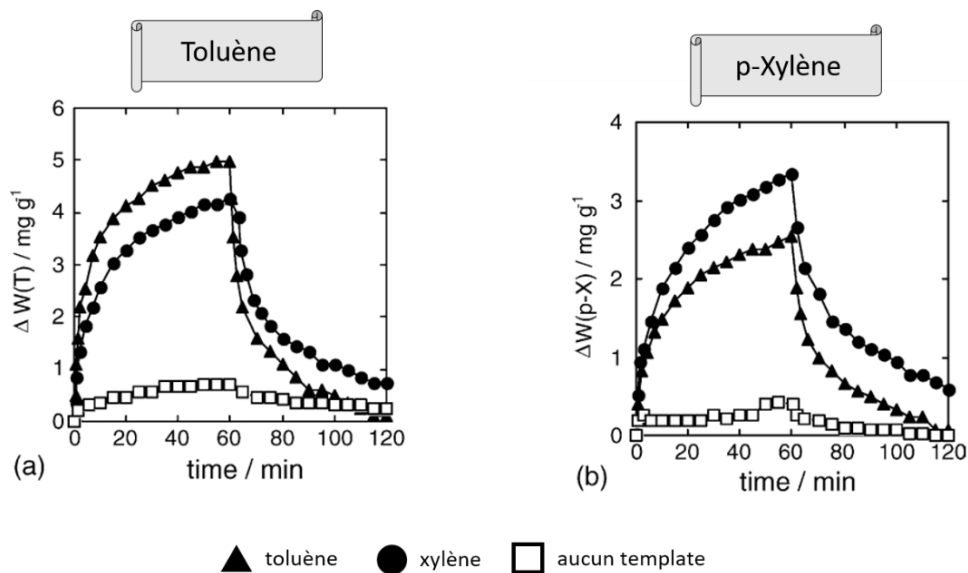


Figure 1.20 Sensibilité d'un capteur avec matériau à empreinte moléculaire. [MAT06]

La deuxième grande méthode visant à limiter l'influence des interférents consiste à utiliser des filtres en amont du capteur sous la forme de couches poreuses ou de membranes [BRU16]. Ces filtres peuvent être passifs, ou actifs dans le cas des filtres catalytiques basés sur des métaux nobles (Figure 1.21). Ainsi, les interférents sont immobilisés ou décomposés avant d'entrer en contact avec le matériau sensible. L'exemple le plus commun est l'utilisation de charbon actif pour supprimer l'influence des hydrocarbures et des alcools sur la surface du capteur [SCH00]. L'utilisation de filtres est un moyen simple de diminuer fortement l'influence des interférents, mais pose le problème de la régénération du filtre, souvent en température, après que celui-ci ait atteint

sa saturation. De plus, l'utilisation de filtres élimine des familles d'interférents mais n'élimine pas à elle seule l'intégralité des interférents tout en ne laissant passer qu'une seule molécule cible [FLI98].

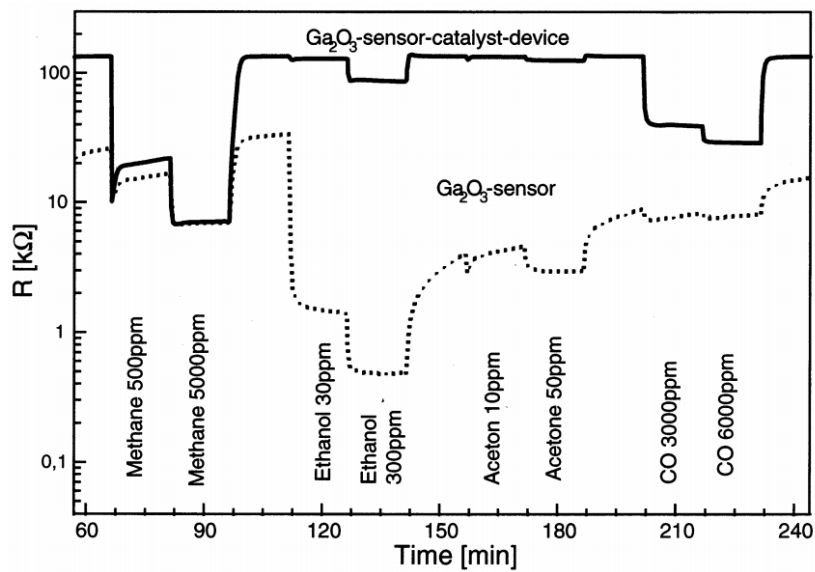


Figure 1.21 Sensibilité d'un capteur de gaz avec catalyseur [FLI98].

1.2.4.2. Augmenter le nombre de variables collectées par le capteur

L'idée de multiplier les variables collectées lors de la détection de gaz a été développée dans le cadre des nez électroniques. Il existe deux principales approches. La première consiste à utiliser plusieurs capteurs mis en réseau afin d'obtenir N réponses pour N matériaux (Figure 1.22). La seconde consiste à obtenir plusieurs grandeurs pour un même matériau (par exemple par modulations de températures afin d'obtenir, pour un même couple gaz – matériau sensible, un lot de réponses définies à chaque température). On parle dans ce cas de capteur « multivariable ».

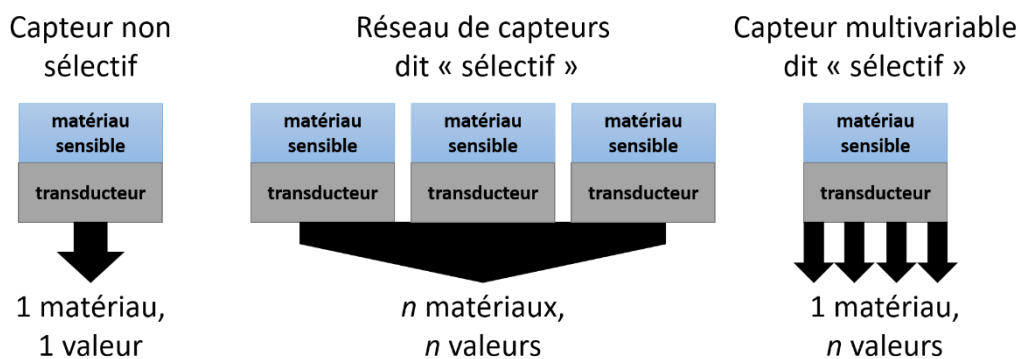


Figure 1.22 Schéma de principe d'un capteur dit « sélectif » [POT16].

La modulation de température tire profit de la forte influence de la température sur la réponse d'un capteur. La sensibilité d'un capteur pour une molécule cible en fonction de la température décrit en général une courbe en cloche, dont le maximum définit la température d'opération idéale du capteur. Effectivement, la température a un effet sur les espèces dérivées de l'oxygène adsorbées sur la surface de l'oxyde, mais aussi sur les cinétiques de tous les processus d'adsorption, désorption et diffusion impliqués dans l'interaction gaz – matériau sensible. On citera par exemple les travaux de Jing et al. où l'application d'une température modulée sur une couche de ZnO a permis de différencier le chlorobenzène de l'éthanol, comme illustré par la Figure 1.23 [JIN08].

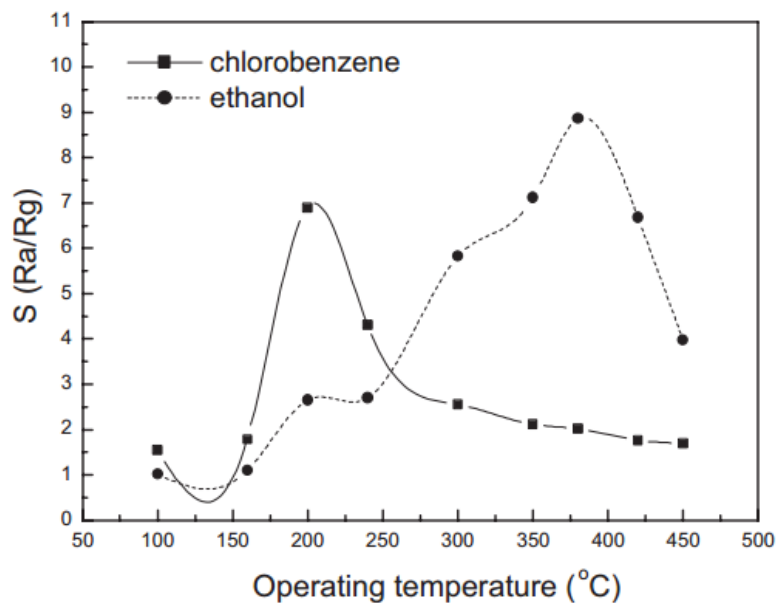


Figure 1.23 Sensibilité d'un capteur à modulation de température. [JIN08]

Parmi les autres approches permettant d'obtenir un capteur dit « multivariable », on peut également citer les méthodes de transduction reposant sur l'acquisition d'un spectre. Outre la transduction microonde qui fait l'objet de ce manuscrit, on citera la plupart des transductions optiques, dérivées de la spectroscopie, qui reposent par définition sur l'obtention de réponses sur une gamme de longueurs d'onde.

Les réseaux de capteurs sont inspirés du système olfactif des mammifères. Les différents récepteurs situés dans la cavité nasale des mammifères transmettent des signaux électriques au cerveau au travers de neurones, où des processus de reconnaissance basés sur la mémoire aident à identifier différentes odeurs. Ces réseaux exploitent la mise en parallèle de différents capteurs dont la sélectivité est incomplète afin d'élaborer une matrice de réponses en présence d'un mélange de

gaz. Cette matrice est ensuite analysée par un réseau de neurones artificiels ou par une méthode mathématique telle que l'analyse en composantes principales (PCA), afin de déterminer la composition exacte du mélange gazeux [WON14], comme illustré par la Figure 1.24.

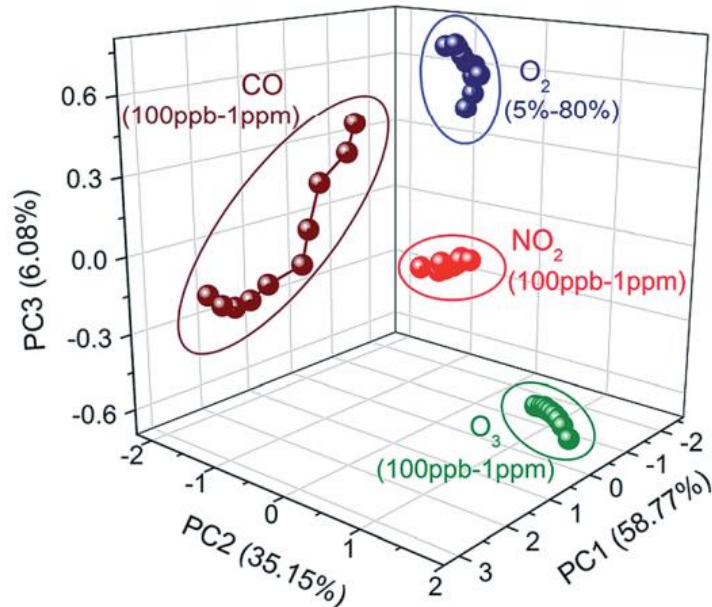


Figure 1.24 Sensibilité d'un capteur à analyse en composantes principales. [WON14]

L'inconvénient majeur de ces techniques est qu'elles nécessitent un apprentissage du capteur et qu'elles sont susceptibles d'augmenter le taux de faux-positifs [POT16]. Par exemple, la modulation de température n'a d'intérêt que si la courbe température – réponse est connue pour chaque polluant présent dans l'environnement d'utilisation du capteur. De même, les méthodes informatiques sur lesquelles se reposent les réseaux de capteurs nécessitent une phase d'apprentissage où ils sont soumis aux polluants qu'ils devront par la suite détecter. Ainsi, ces procédés demandent une connaissance fine de l'environnement réel d'utilisation préalable à la mise en place du capteur, puisque celui-ci ne pourra identifier et quantifier que des espèces pour lesquelles il a été calibré. Enfin, ces méthodes requièrent des moyens techniques plus élaborés et coûteux qu'un capteur classique puisqu'ils reposent sur des méthodes informatiques parfois complexes couplées à la multiplication des capteurs et/ou à un système de contrôle avancé de la température.

En conclusion, ces problématiques de sélectivité sont d'actualité et justifient un travail approfondi sur de nouvelles méthodes de transduction, notamment la transduction microondes qui fait l'objet de ce manuscrit et dont la dimension fréquentielle inhérente aux microondes lui procure un aspect multivariable.

Chapitre 2 : Microondes et capteurs chimiques basés sur les microondes

Dans ce chapitre, nous présenterons en détails la thématique de la détection d'espèces chimiques par le biais de capteurs utilisant les microondes. Nous commencerons par établir les bases de l'électromagnétisme impliquées dans la transduction microonde. Nous présenterons les interactions onde – matière et les propriétés diélectriques des matériaux dans la gamme des microondes. Ensuite, nous établirons l'état de l'art des capteurs chimiques basés les microondes, qu'ils fonctionnent en milieu liquide, biologique, ou gazeux.

Sommaire :

2.1. Microondes et matériaux diélectriques	47
2.1.1. Le spectre électromagnétique.....	47
2.1.2. Propagation des ondes électromagnétiques.....	48
2.1.3. Interaction ondes – matière.....	49
2.1.4. Polarisation à basse fréquence : exemple du condensateur	51
2.1.5. Polarisations de distorsion et d'orientation.....	54
2.1.6. Notion de relaxation diélectrique	56
2.1.7. Modèle de Debye	57
2.1.8. Interactions et temps de relaxation	60
2.1.9. Intérêt de la relaxation diélectrique pour la détection de gaz.....	64
2.2. Les capteurs chimiques basés sur les microondes	68
2.2.1. Capteurs de liquides basés sur les microondes.....	70
2.2.1.1. Contexte des capteurs de liquides basés sur les microondes	70
2.2.1.2. Principe du résonateur perturbé.....	71
2.2.1.3. Vers le concept du laboratoire sur puce, Lab on Chip	77
2.2.2. Biocapteurs basés sur les microondes	85
2.2.2.1. Contexte des biocapteurs basés sur les microondes	85
2.2.2.2. Biocapteurs passifs basés sur un élément résonant	86
2.2.2.3. Biocapteurs passifs basés sur un élément capacitif	88
2.2.2.4. Biocapteurs basés sur un circuit accordable	90
2.2.3. Capteurs de gaz basés sur les microondes.....	96
2.2.3.1. Contexte des capteurs de gaz basés sur les microondes	96
2.2.3.2. État de l'art sur les capteurs de gaz basés sur les microondes	98

2.1. Microondes et matériaux diélectriques

2.1.1. Le spectre électromagnétique

Dans le spectre électromagnétique, les microondes (ou hyperfréquences) se situent dans une zone de transition entre le rayonnement infrarouge et les radiofréquences (Figure 2.1). Cette zone correspond à des longueurs d'onde comprises entre 1 cm et 1 m, ce qui équivaut à 300 GHz et 300 MHz en fréquences.

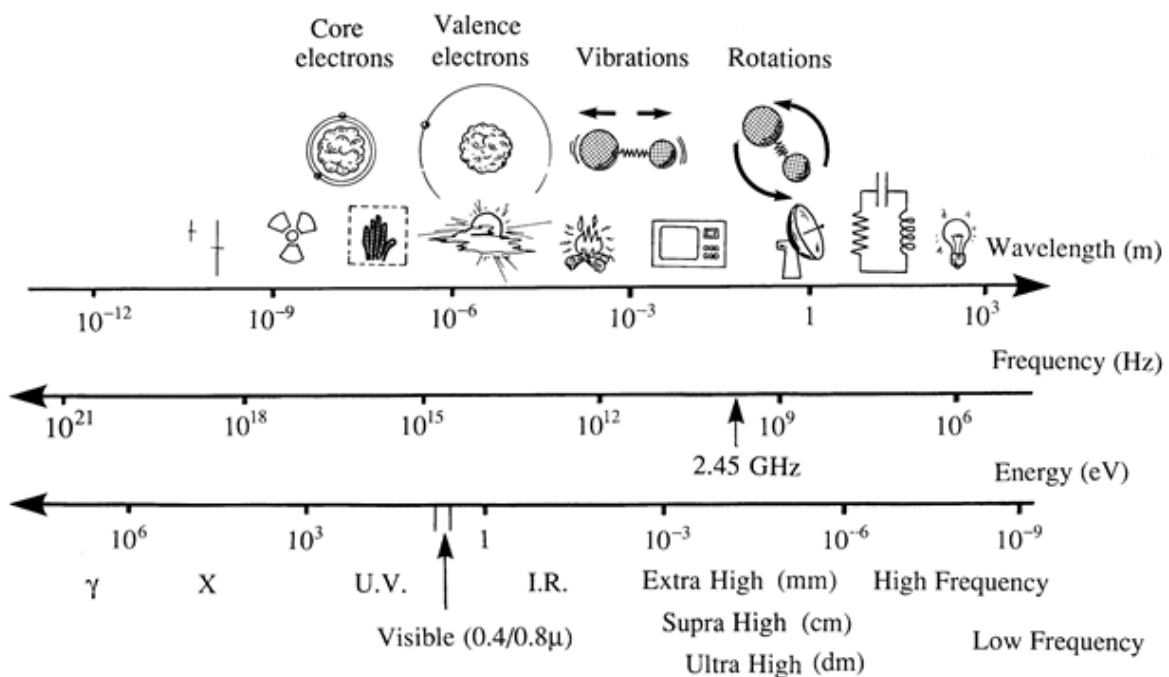


Figure 2.1 Le spectre électromagnétique (2,45 GHz est la fréquence principale des bandes Industrielles, Scientifiques et Médicales, utilisée pour les applications WiFi, Bluetooth, etc.) [STU08].

Les techniques de production et métrologiques de cette bande de fréquence se différencient nettement des techniques classiques des fréquences proches de la centaine de MHz. La longueur d'onde dans cette gamme de fréquence est de l'ordre de grandeur des objets considérés. On utilise des éléments dits « distribués » dont les effets capacitifs, inductifs, ou résistifs ne sont plus dissociables. Outre la propagation en espace libre par le biais d'antennes, les microondes se propagent aussi au moyen de guides de propagations. La propagation des microondes est similaire à celle de la lumière. Comme toute onde électromagnétique, elle peut être réfléchiée sur les objets métalliques, absorbée par certains matériaux diélectriques dits « à pertes » et transmise sans absorption significative par d'autres matériaux diélectriques dits « sans pertes ». Par exemple, l'eau

ou les milieux contenant beaucoup d'eau sont de bons absorbants microondes alors que les céramiques et la plupart des thermoplastiques ne conduisent qu'à de légers phénomènes d'absorption.

2.1.2. Propagation des ondes électromagnétiques

Chaque gamme de fréquences définit les types de guides ou lignes de propagations utilisées (Figure 2.2). Par exemple, l'utilisation de fils parallèles ou de paires torsadées n'est plus viable au-delà de quelques dizaines de MHz. Dans la gamme des hyperfréquences, les supports de propagations sont les guides d'onde rectangulaires, les guides circulaires, les câbles coaxiaux ainsi que la technologie microstrip (microruban) en général. Cette technologie microstrip englobe également les guides d'onde coplanaires.

Essentiellement utilisés en communication, les câbles coaxiaux sont utilisés selon leurs dimensions (N, SMA, SMB, SSMA...) et les gammes de fréquences associées, allant jusqu'à 110 GHz. Pour les fréquences supérieures, ce sont principalement des guides d'onde qui sont rencontrés, particulièrement pour des applications à fortes puissances telles que les radars ou le spatial.

Enfin, l'électronique moderne utilise la technologie imprimée de type microstrip. Celle-ci regroupe les géométries telles que les circuits microstrip classiques, les circuits coplanaires ou encore les lignes slot. Cette technologie est compatible avec une intégration sur circuit monolithique (transistors ou puces par exemple). Le guide d'onde coplaire, bénéficiant lui aussi d'une structure planaire et de masses parallèles à la ligne de transmission, possède l'avantage d'être moins dispersif qu'une ligne microstrip.

Les lignes de transmission, et particulièrement les structures planaires, peuvent être accompagnées d'un élément résonant comme illustré dans la Figure 2.2. Il peut prendre des formes diverses telles que les anneaux, les lignes, les peignes interdigités (ou interdigits), etc. Cet élément résonant, soumis à un stimulus électromagnétique, va osciller à une ou plusieurs fréquences dépendant notamment de sa nature et sa géométrie. Ces éléments résonants sont associés à des fonctions analogiques de type filtres, résonateurs, etc.

Ces structures propagatives peuvent être caractérisées par des dispositifs tels que les analyseurs de réseaux, mesurant leurs propriétés en réflexion ou en transmission. Ces analyseurs feront l'objet d'un paragraphe détaillé dans le chapitre 3.

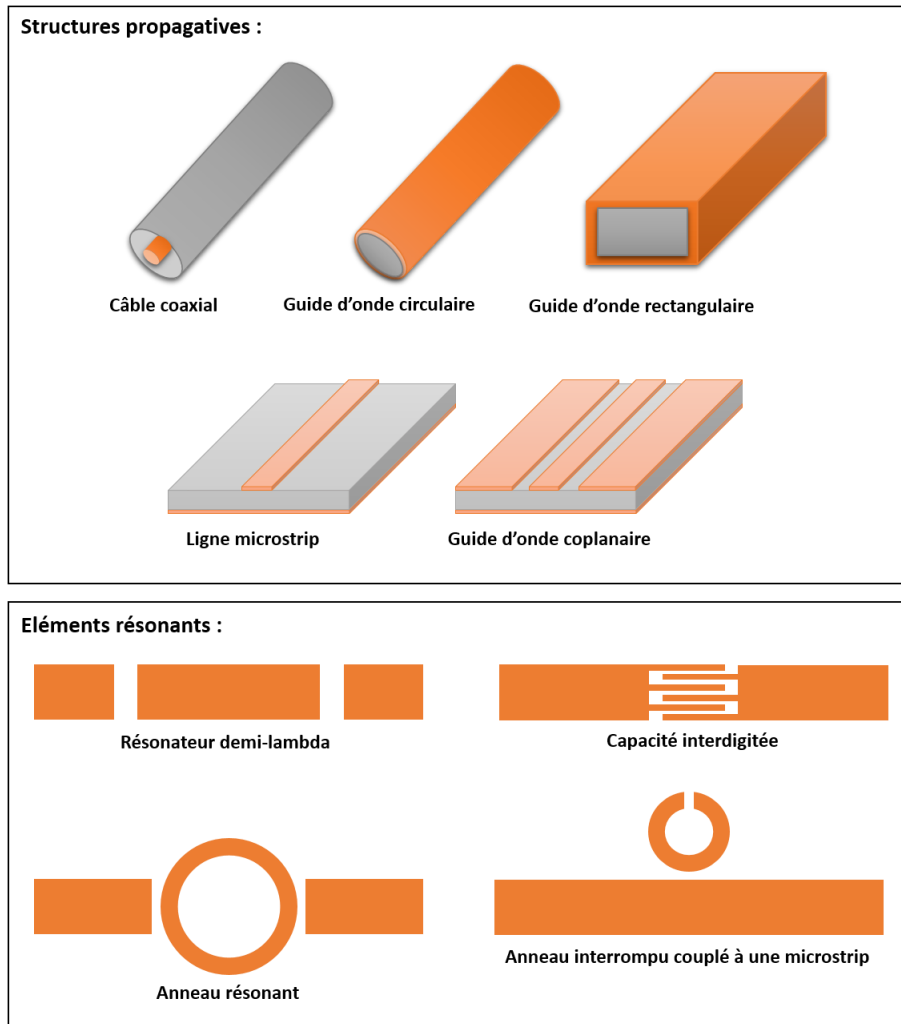


Figure 2.2 Différents types de structures propagatives et quelques éléments résonants associés.

2.1.3. Interaction ondes – matière

L'interaction entre les ondes électromagnétiques et la matière est quantifiée au moyen de deux grandeurs complexes que sont la permittivité diélectrique ϵ et la susceptibilité magnétique μ . La composante électrique des ondes électromagnétiques peut induire un courant de charges libres, processus de conduction électrique d'origine électronique ou ionique. Elle peut induire également une réorganisation locale des charges liées (les moments dipolaires par exemple), tandis que la composante magnétique peut induire une structuration des moments magnétiques. Dans la suite

du manuscrit, la composante magnétique ne sera pas traitée puisqu'aucun matériau magnétique ne sera utilisé.

La réorganisation locale des charges liées et libres est l'origine physique de phénomènes appelés phénomènes de polarisation. Le stockage de l'énergie électromagnétique au sein du milieu irradié et la conversion thermique en relation avec la fréquence du stimulus électromagnétique apparaissent comme deux points clefs des phénomènes de polarisation induits par l'interaction entre l'onde électromagnétique et le milieu diélectrique. Ces deux points clefs de l'interaction onde – matière sont exprimés par la forme complexe de la permittivité diélectrique comme décrit par l'équation (1) :

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_0 \varepsilon_r' - j\varepsilon_0 \varepsilon_r'' \quad (1)$$

où ε_0 est la permittivité diélectrique du vide ($8,85.10^{-12}$ F.m⁻¹), ε' et ε'' sont les parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique complexe, alors que ε_r' et ε_r'' sont les parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique relative complexe. Le stockage de l'énergie électromagnétique est exprimé par la partie réelle, alors que la conversion thermique est proportionnelle à la partie imaginaire.

Les phénomènes de polarisation sont exprimés par le vecteur de polarisation \vec{P} , qui exprime la contribution de la matière par rapport au vide. Le champ électrique et la polarisation sont reliés par les équations de Maxwell. L'équation constitutive pour le vide est donnée par l'équation (2) :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} \quad (2)$$

où \vec{D} est le déplacement électrique, \vec{E} le champ électrique. Selon l'équation (2), la permittivité diélectrique est le ratio entre le déplacement électrique et le champ électrique. Pour un milieu diélectrique, caractérisé par sa permittivité ε , l'équation constitutive est donnée par l'équation (3) :

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (3)$$

Dans la formulation globale de l'équation (3), le premier terme correspond à celui du vide donné par l'équation (2). Le second terme définit quant à lui la contribution de la matière au travers des processus de polarisation, c'est-à-dire la polarisation \vec{P} . Les processus de polarisation décrits par \vec{P} ont pour origine physique la réponse des dipôles et des charges au champ électrique appliqué. Plus les phénomènes de polarisation sont importants, plus la valeur de la permittivité est élevée.

Selon la fréquence, le champ électromagnétique peut mettre en oscillation un ou plusieurs types de charges :

- les électrons de cœurs fortement liés aux noyaux
- les électrons de valence
- les électrons de la bande de conduction
- les ions des liaisons ioniques du cristal
- les ions libres d'électrolytes ou de cristaux ioniques non-stœchiométriques
- les multipôles (par exemple l'association antiparallèle de deux dipôles)

Dans la suite, nous étudierons les phénomènes de polarisation pour les basses fréquences, (un régime dit « statique »), puis nous aborderons le cas des hyperfréquences.

2.1.4. Polarisation à basse fréquence : exemple du condensateur

En régime statique, correspondant aux plus basses fréquences de la gamme des microondes, le cas du condensateur est une illustration simple des phénomènes de polarisation et de leur implication sur la permittivité. Si l'on considère un condensateur formé de deux plaques métalliques parallèles de surface S suffisamment éloignées d'une distance d , la capacité du condensateur C_{vide} s'écrit alors selon l'équation (4) :

$$C_{vide} = \epsilon_0 \frac{S}{d} \quad (4)$$

Les plaques du condensateur étant métalliques, elles se caractérisent par leurs charges libres (à gauche dans la Figure 2.3). La capacité du condensateur peut donc également s'écrire selon l'équation (5) :

$$C_{vide} = \frac{\sigma_{libres} * S}{V} \quad (5)$$

où σ_{libres} représente la densité surfacique de charges sur les plaques métalliques et V une différence de potentiel appliquée entre les deux plaques. Ces charges libres induisent un champ électrique \vec{E} entre les deux plaques.

Si l'on considère désormais que l'espace entre les deux plaques n'est plus du vide mais un matériau diélectrique, le champ électrique \vec{E} induit par l'application de la différence de potentiel provoque la polarisation du matériau (à droite dans la Figure 2.3). Expérimentalement, cela se

traduit par une augmentation de la capacité due à la présence de charges supplémentaires. Ces charges, issues de la polarisation du milieu, sont des charges liées au diélectrique. La capacité $C_{matériau}$ s'écrit désormais selon l'équation (6) :

$$C_{matériau} = \epsilon \frac{S}{d} = \frac{(\sigma_{liées} + \sigma_{libres}) * S}{V} \quad (6)$$

où $\sigma_{liées}$ représente la densité surfacique de charges issue de la polarisation du milieu.

A partir de ces deux capacités, la permittivité diélectrique relative statique ϵ_{sr} est définie par l'équation (7) comme le rapport entre les deux capacités, où ϵ_0 , permittivité diélectrique du vide, est égale à $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$.

$$\epsilon_{sr} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{C_{matériau}}{C_{vide}} \quad (7)$$

Le champ électrique créé par les charges liées issues de la polarisation du diélectrique est de sens opposé au champ \vec{E} . Ainsi, plus les phénomènes de polarisation sont grands, plus ce champ s'oppose au champ électrique. En d'autres termes, plus ϵ_{sr} est grand, plus le matériau diélectrique stocke l'énergie électromagnétique à laquelle il est soumis.

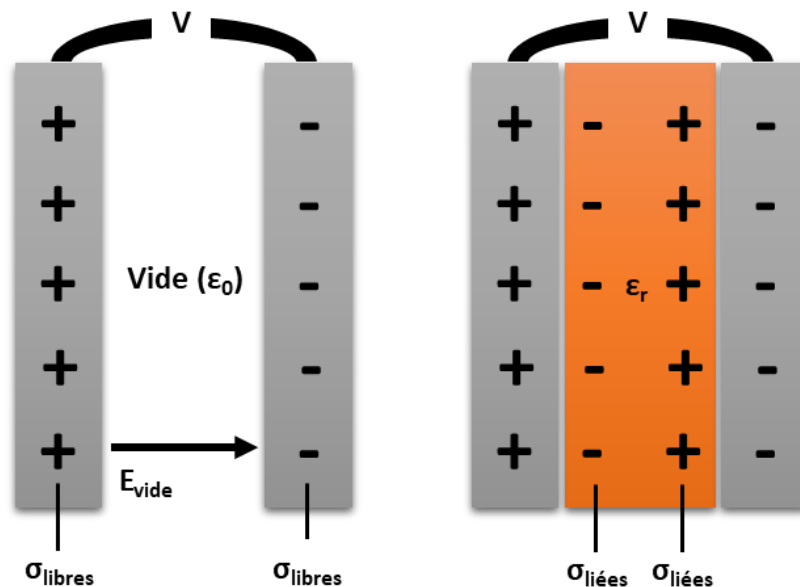


Figure 2.3 Illustration des phénomènes de polarisation liés à la présence d'un milieu diélectrique entre deux plaques métalliques.

Le Tableau 2.1 donne la permittivité relative statique ϵ_{sr} de différentes molécules et les compare avec le carré de leur indice de réfraction n^2_D mesuré à la fréquence des lignes D du sodium.

On constate que dans le cas des molécules apolaires, la permittivité relative statique est égale au carré de l'indice de réfraction. Cela signifie que la polarisabilité de ces molécules à très haute fréquence (début du domaine de l'optique) est la même qu'à basse fréquence (début du domaine des microondes). À l'inverse, les molécules polaires, possédant par définition un moment dipolaire μ , ont une permittivité relative statique très supérieure au carré de leur indice de réfraction, démontrant qu'elles possèdent un terme de polarisation supplémentaire.

Tableau 2.1 Permittivité relative statique, indice de réfraction (mesuré à la fréquence des lignes D du sodium) et moment dipolaire de quelques molécules. [STU08]

Molécules	ϵ_{sr}	n^2_D	μ
Apolaires			
n-Hexane C ₆ H ₁₄	1,89	1,89	-
Tétrachlorure de carbone CCl ₄	2,23	2,13	-
Benzène C ₆ H ₆	2,28	2,25	-
Polaires			
Méthanol CH ₃ OH	33,64	1,76	1,68
Ethanol CH ₃ CH ₂ OH	25,07	1,85	1,70
Acétone CH ₃ COCH ₃	21,20	1,84	2,95
Chlorobenzène C ₆ H ₅ Cl	5,64	2,32	1,69
Eau H ₂ O	80,37	1,78	1,94
Ammoniac NH ₃	16,90	1,0008	1,47

Nous avons considéré un régime statique correspondant aux basses fréquences. Pour expliquer l'écart entre la permittivité et l'indice de réfraction pour les molécules polaires, il est nécessaire de prendre en compte l'évolution des phénomènes de polarisation à haute fréquence.

2.1.5. Polarisation de distorsion et d'orientation

Cas des molécules apolaires : la Figure 2.4 présente l'évolution de la permittivité relative en fonction de la fréquence, dans le cas d'une molécule apolaire. Dans le domaine de l'optique, on observe une chute conséquente de la valeur de la permittivité. À l'inverse, on constate que la permittivité relative est constante jusqu'au début du domaine de l'optique. On retrouve donc la relation constatée dans le Tableau 2.1, où la permittivité relative statique est égale au carré de l'indice de réfraction.

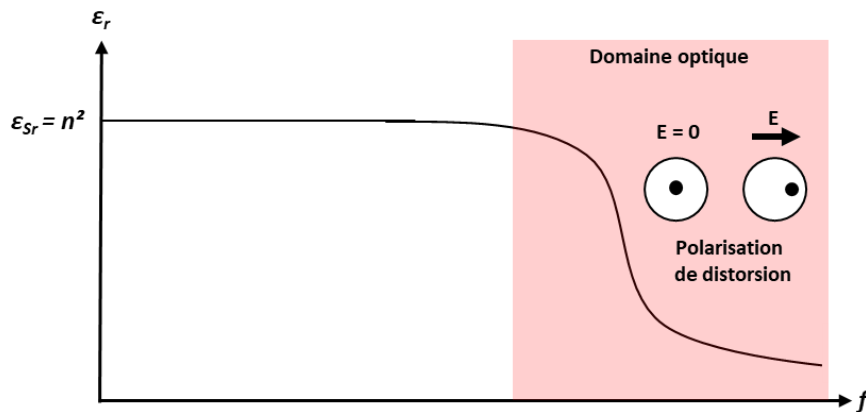


Figure 2.4 Evolution de la permittivité relative d'une molécule apolaire en fonction de la fréquence.

L'équation de la permittivité est alors donnée par l'équation de Clausius-Mossotti :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\rho N}{3\epsilon_0 M} \alpha \quad (8)$$

où N est le nombre d'Avogadro, M la masse molaire, ρ la masse volumique et α la polarisabilité atomique.

Il faut atteindre les fréquences optiques pour observer une variation significative de la permittivité des molécules apolaires. Cette variation dans le domaine optique s'explique par une distorsion du nuage électronique (Figure 2.4), voire, dans une moindre mesure, par une distorsion des positions des atomes. Il s'agit des phénomènes de polarisation électronique et de polarisation atomique, qui appartiennent à la famille des polarisations par distorsion. Dans ce cas, les permittivités diélectriques statiques relatives des molécules apolaires sont plutôt faibles, proches de 1, puisqu'elles sont égales au carré de l'indice de réfraction.

Cas des molécules polaires : la Figure 2.5 présente l'évolution de la permittivité relative en fonction de la fréquence, dans le cas d'une molécule polaire. Contrairement au cas des molécules apolaires, la permittivité relative n'est pas constante dans le domaine des microondes. Une forte décroissance de la permittivité relative est observée dans cette gamme et justifie que la permittivité relative statique ne soit plus égale au carré de l'indice de réfraction.

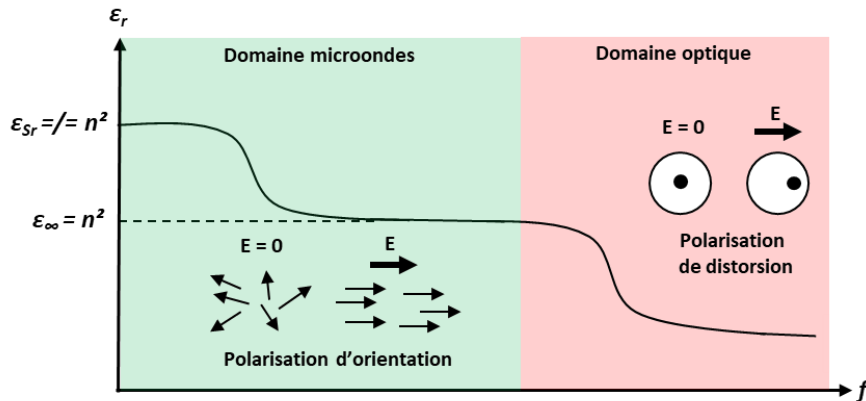


Figure 2.5 Evolution de la permittivité relative d'une molécule polaire en fonction de la fréquence.

Un terme supplémentaire s'ajoute alors à l'équation de Clausius-Mossotti, qui devient :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\rho N}{3\epsilon_0 M} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT(1 + j\omega\tau)} \right) \quad (9)$$

où μ est le moment dipolaire, k la constante de Boltzmann, T la température, ω la fréquence angulaire, et τ le temps de relaxation caractéristique du phénomène de polarisation.

Le terme additionnel de l'équation provient d'un troisième processus de polarisation qui s'ajoute aux polarisations électroniques et atomiques dans le cas des molécules polaires. Une molécule possède un moment dipolaire si les atomes la constituant possèdent des électronégativités suffisamment différentes et qu'elle ne présente pas de centre de symétrie. Bien que la molécule reste toujours neutre dans sa globalité, le barycentre des charges positives n'est plus confondu avec celui des charges négatives. Cette séparation des barycentres permet de considérer la molécule comme un dipôle électrique, défini par deux charges séparées par une certaine distance. En l'absence de champ électrique, l'agitation thermique provoque une distribution aléatoire des moments dipolaires de chaque molécule dans toutes les directions. En présence d'un champ électrique, les moments dipolaires tendent à minimiser leur énergie potentielle d'interaction en s'alignant parallèlement au champ électrique (Figure 2.5). Ce phénomène est la polarisation d'orientation.

Puisque ce phénomène s'ajoute aux deux autres cités précédemment, il en résulte que la permittivité diélectrique relative statique d'une molécule polaire est obligatoirement supérieure à celle d'une molécule apolaire. Dans ce cas, la valeur de la permittivité diélectrique relative va s'écarter du carré de l'indice de réfraction.

L'orientation moyenne des molécules obéit à une distribution énergétique de type Maxwell-Boltzmann. On considère comme un ensemble de dipôles moléculaires en équilibre thermique à une température T , des dipôles supposés identiques et susceptibles de suivre toutes les orientations. Chaque molécule peut subir des collisions successives avec les molécules voisines en raison d'une certaine énergie thermique. En absence de champ électrique, ces collisions maintiennent une orientation statistiquement isotrope des molécules. En d'autres termes, pour chaque dipôle orienté dans une direction particulière, il existe statistiquement un dipôle orienté vers la direction opposée.

En présence d'un champ électrique \vec{E} , les dipôles moléculaires sont orientés dans la direction du champ par un couple $\vec{\Gamma}$ défini par la relation suivante, où μ est le moment dipolaire de la molécule :

$$\vec{\Gamma} = \vec{E} \otimes \vec{\mu} \quad (10)$$

L'énergie potentielle associée, $W(\theta)$ est alors définie par la relation suivante, où θ est l'angle entre le dipôle moléculaire et le champ électrique :

$$W(\theta) = -|\vec{E}| |\vec{\mu}| \cos \theta \quad (11)$$

Cette énergie est minimisée lors que l'angle entre le dipôle et le champ est nul. C'est pourquoi les dipôles tendent à s'aligner selon la direction du champ électrique appliqué. L'alignement de la plupart des dipôles selon le champ électrique confère un caractère anisotrope au milieu qui traduit sa polarisation. Cependant, comme expliqué précédemment, l'agitation thermique tend à s'opposer à cet alignement. Par conséquent, plus la température est grande, plus cet alignement est imparfait. Pour un système où l'effet du champ électrique prédomine sur les effets thermiques, les molécules vont tendre à s'aligner avec le champ.

2.1.6. Notion de relaxation diélectrique

Les paragraphes précédents ont permis de décrire des systèmes en régime statique et des systèmes où la polarisation pouvait suivre l'oscillation du champ électrique (c'est le cas des

polarisations par distorsion). Pour une fréquence de 2,45 GHz, le champ électrique inverse son orientation toutes les picosecondes. Le couple exercé par le champ sur des molécules polaires provoque donc leur rotation, alors qu'elles ne sont pas nécessairement capables de s'orienter à cette vitesse. En découle un délai entre le stimulus électromagnétique et la réponse moléculaire. Ce déphasage entre le mouvement du champ électrique et celui des moments dipolaire est caractérisé par le temps de relaxation τ , correspondant au temps caractéristique de réorientation des moments dipolaires dans la direction du champ électrique. La fréquence angulaire de relaxation est l'inverse du temps de relaxation.

Proche de cette fréquence de relaxation, l'énergie électromagnétique est absorbée par le diélectrique et la permittivité relative s'effondre. On parle alors de pertes diélectriques. Au-delà de cette fréquence de relaxation, la polarisation par orientation ne contribue plus à la permittivité relative, qui redevient égale au carré de l'indice de réfraction.

2.1.7. Modèle de Debye

Comme établi précédemment, les phénomènes de polarisation des milieux diélectriques traduisent leur comportement face aux stimuli électromagnétiques. Lors de l'application d'un champ électrique hyperfréquence à un milieu diélectrique, la polarisation de distorsion $\vec{P}_{Distor.}$ est établie instantanément. À l'inverse, l'établissement de la polarisation d'orientation $\vec{P}_{orient.}$ des molécules polaires obéit à une cinétique contrôlée par le temps de relaxation.

Ce comportement peut être décrit par la relation suivante, où $\vec{P}_{Tot.}$ est la polarisation totale et τ le temps de relaxation :

$$\vec{P}_{orient.} = (\vec{P}_{Tot.} - \vec{P}_{Distor.}) (1 - \exp(-t/\tau)) \quad (12)$$

La polarisation d'orientation atteint donc sa valeur d'équilibre selon une loi exponentielle lors de l'application d'un champ électrique. De la même façon, lorsque l'application du champ est interrompue, la polarisation d'orientation décroît de manière exponentielle.

Si l'on considère un champ électrique qui varie à une fréquence angulaire ω selon la relation suivante, où \vec{E}_0 est l'amplitude du champ électrique :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(j\omega t) \quad (13)$$

Chapitre 2 : Microondes et capteurs chimiques basés sur les microondes

Alors la permittivité relative statique ϵ_s (basses fréquences) et la permittivité relative à très haute fréquence ϵ_∞ liée au carré de l'indice de réfraction sont définies par les relations suivantes :

$$\vec{P}_{Tot.} = (\epsilon_s - \epsilon_0)\vec{E} \quad (14)$$

$$\vec{P}_{Distor.} = (\epsilon_\infty - \epsilon_0)\vec{E} \quad (15)$$

En découle l'équation différentielle pour la polarisation d'orientation $\vec{P}_{Distor.}$:

$$\frac{d\vec{P}_{orient.}}{dt} = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\vec{E}_0 \exp(j\omega t)}{\tau} - \frac{\vec{P}_{orient.}}{\tau} \quad (16)$$

A l'état d'équilibre, cette équation différentielle a pour solution :

$$\vec{P}_{orient.} = A \exp(j\omega t) \quad (17)$$

Où A se définit par :

$$A = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\vec{E}_0}{1 + j\omega\tau} \quad (18)$$

Le rapport de $\vec{P}_{Distor.}$ sur le champ électrique devient alors une quantité complexe. Cela se traduit par un déphasage entre le champ électrique et la partie dipolaire de la polarisation, comme décrit par la relation suivante :

$$\vec{P}_{orient.} + \vec{P}_{Distor.} = \vec{P}'_{Tot.} - j\vec{P}''_{Tot.} = (\epsilon_s - \epsilon_0)\vec{E}_0 \exp(j\omega t) + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\vec{E}_0 \exp(j\omega t)}{1 + j\omega\tau} \quad (19)$$

Puisque la polarisation devient une quantité complexe, la permittivité devient également une quantité complexe et s'exprime par :

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' = n^2 + \frac{(\epsilon_s - n^2)}{1 + j\omega\tau} = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + j\omega\tau} \quad (20)$$

Les parties réelle et imaginaire de la permittivité sont ainsi définies par :

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (21)$$

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \omega\tau \quad (22)$$

À noter que pour les milieux fortement conducteurs, les pertes diélectriques ne proviennent plus de l'unique relaxation diélectrique. Un terme de conductivité ionique vient s'ajouter à l'équation pour donner :

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau + \frac{\sigma}{\omega} \quad (23)$$

Toutefois, les matériaux utilisés durant nos travaux étant très résistifs (supérieurs à 100 gigaohms), et les fréquences très grandes (supérieures au gigahertz), le rapport σ/ω est quasi nul, permettant de négliger les effets de conduction.

L'évolution de ε' et ε'' en fonction de la fréquence sont présentées dans la Figure 2.6, où la fréquence est à l'échelle logarithmique. Les pertes diélectriques, représentées par ε'' , atteignent un maximum dont la valeur est la moyenne entre la permittivité relative statique ε_s et la permittivité relative à haute fréquence ε_∞ . Ce maximum est atteint à la fréquence de relaxation f_r .

La permittivité relative ε' , suit une évolution fréquentielle sigmoïdale. La première asymptote, aux basses fréquences, est égale à ε_s , tandis que la seconde asymptote décrivant les hautes fréquences est égale à ε_∞ . Le point d'inflexion de la sigmoïde est concomitant au maximum des pertes diélectriques et se situe donc également à la fréquence de relaxation.

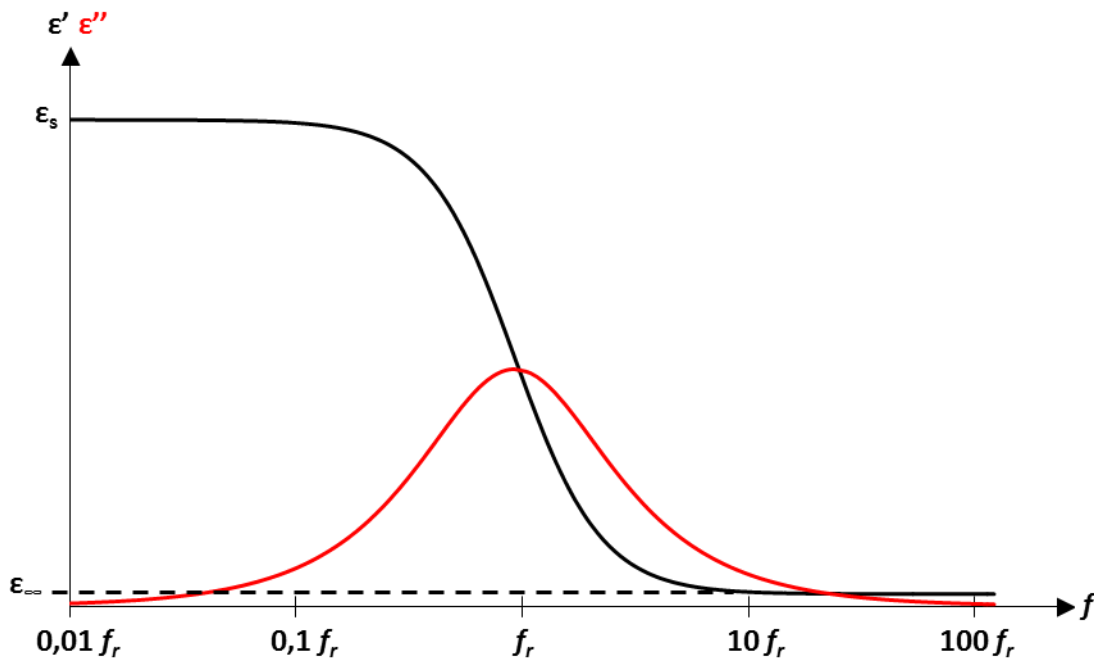


Figure 2.6 Variation de la permittivité diélectrique complexe en fonction de la fréquence.

En conclusion, ce modèle explicite la nature complexe de la permittivité. On associe la partie réelle de la permittivité à l'effet orientationnel du champ électrique, avec la composante de polarisation qui suit le champ. L'autre composante de la polarisation correspond à la partie imaginaire et suit un mouvement chaotique menant à la dissipation thermique de l'énergie électromagnétique.

Toutes les notions de ce chapitre sont développées dans les références suivantes : [STU08], [DEB13], [COL41], [BOT73], [BOT78], [BAL12].

2.1.8. Interactions et temps de relaxation

Comme établi plus haut, le temps de relaxation est un temps caractéristique du processus de polarisation d'orientation des moments dipolaires. Il représente la mobilité des moments dipolaires vis-à-vis d'un champ électrique. Par conséquent, les temps de relaxation dépendent fortement des molécules et des interactions entre les molécules. De manière générale, il est donc possible de considérer le temps de relaxation comme une somme entre un temps de relaxation stérique, indépendant de la température et un temps de relaxation d'interaction dépendant de la température :

$$\tau(\mathbf{T}) = \tau_{\text{Steric}} + \tau_{\text{Inter}}(\mathbf{T}) \quad (24)$$

En d'autres termes, plus les interactions sont fortes, moins la molécule est mobile, plus son temps de relaxation est grand. Et donc plus sa fréquence de relaxation sera petite. Les temps de relaxation vont typiquement de quelques picosecondes pour les petites molécules diluées dans un solvant de faible viscosité à plusieurs dixièmes de millisecondes pour les gros dipôles dans un milieu visqueux. Ils sont également élevés pour les relaxations à l'état solide associés à des paires de lacunes interstitielles par exemple. À l'inverse, il sera très faible pour les gaz où les interactions sont très limitées comparativement aux phases condensées.

En conclusion, le temps de relaxation dépend des interactions. Si la fréquence du champ est plus basse que la fréquence de relaxation, les oscillations des molécules arrivent à suivre celles du champ électrique, les pertes diélectriques sont négligeables et la permittivité relative est égale à la permittivité diélectrique statique. À une fréquence proche de la fréquence de relaxation, on observe un déphasage entre l'oscillation des molécules et celle du champ et une partie de l'énergie électromagnétique est convertie en agitation thermique des molécules. Enfin, à une fréquence très supérieure à la fréquence de relaxation, les molécules ne suivent plus du tout le champ, les pertes diélectriques sont de nouveau négligeables et la permittivité relative est égale à ϵ_{∞} . La valeur de la

permittivité est donc une quantification des interactions molécules – molécules (produits purs) et molécules – solvant (produits en solution).

Le cas d'une molécule en interaction avec un solide est un cas particulier. L'implication des interactions dans le temps de relaxation est déterminante dans le cadre d'une application de type capteur de gaz, puisque le principe repose sur l'interaction entre un polluant gazeux et une surface (phénomènes d'adsorption). Les temps de relaxation des espèces gazeuses sont très faibles puisque les molécules sont soumises à très peu d'interactions. Les fréquences de relaxation qui en découlent sont donc très supérieures à la centaine GHz et les valeurs de permittivité relative sont très faibles, proches de 1, et donc quasi égales d'un gaz à l'autre. Ainsi, les interactions gaz – solide diminuent significativement le temps de relaxation, jusqu'à une valeur compatible avec une instrumentation fonctionnant dans une gamme comprise entre 1 et 10 GHz. De même, la permittivité relative des phases adsorbées sera très supérieure à 1, se rapprochant des valeurs atteintes dans les liquides, et permettant d'exalter les propriétés diélectriques des molécules concernées.

Il est possible de borner de manière théorique l'intervalle fréquentiel auquel appartient la relaxation d'une phase adsorbée. La fréquence de relaxation de la molécule à l'état adsorbé est supérieure à celle de l'état solide puisque la molécule est plus mobile dans une phase adsorbée que dans une phase solide. Elle est inférieure à celle de l'état liquide où les molécules jouissent d'une plus grande mobilité.

En d'autres termes la fréquence de relaxation de molécules formant une phase adsorbée se situe entre les fréquences caractéristiques de l'état solide et de l'état liquide. La position de la relaxation sur cet intervalle dépend étroitement de l'interaction entre la molécule et la surface. Plus cette interaction est forte, plus le temps de relaxation sera proche de celui du solide. Ainsi, le temps de relaxation d'une molécule liée à la surface par un processus de chimisorption où une réaction chimique est impliquée sera beaucoup plus élevé que dans le cas d'une adsorption physique de type Van der Waals par exemple. Cet intervalle fréquentiel est illustré par la Figure 2.7 dans le cas de l'eau.

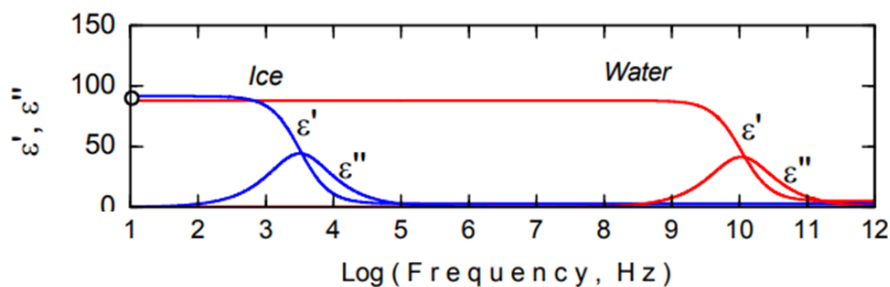


Figure 2.7 Evolution fréquentielle de la permittivité de l'eau liquide et de la glace [ART13].

Il est expérimentalement extrêmement difficile de caractériser les propriétés diélectriques d'une phase adsorbée indépendamment des propriétés du solide. Il n'existe donc qu'une bibliographie très restreinte sur l'impact de l'adsorption sur les propriétés diélectriques des molécules.

Cas de l'eau : il s'agit de la molécule la plus étudiée parmi cette bibliographie restreinte portant sur les propriétés diélectriques des molécules liées à une phase solide. Cela s'explique par un intérêt applicatif. Effectivement, la mesure de la teneur en eau des sols se fait couramment au moyen de méthodes basées sur les propriétés diélectriques des sols. Or, la présence d'une relaxation peut fortement impacter les résultats obtenus par une telle méthode. En effet, la variation drastique de la permittivité dans l'intervalle fréquentiel de la relaxation implique une forte incertitude sur les caractérisations diélectriques des sols humides, qui utilisent des fréquences potentiellement situées dans cet intervalle. D'où l'intérêt de déterminer le plus précisément possible où se situe la relaxation des molécules d'eau liées à un solide.

De par les forces d'interactions entre l'eau et la matrice composant le sol, la polarisabilité de l'eau liée est inférieure à celle de l'eau liquide. En découle une fréquence de relaxation beaucoup plus faible de l'eau liée à un solide par rapport à l'eau liquide [ESC07]. Les valeurs de temps de relaxation de l'eau liée, qui ne sont expérimentalement qu'estimées, varient selon les publications. Elles se situent en général entre 10 et 200 MHz [ESC07, HAS73, HIL01, ROB03] ce qui est très inférieur à l'eau liquide (environ 10 GHz). L'influence de la force d'interaction a également été indirectement démontrée à température ambiante par l'étude du temps de relaxation de l'eau en fonction du nombre de couches présentes sur une surface d'argile (Tableau 2.2).

Tableau 2.2 Temps de relaxation des molécules d'eau en fonction du nombre de couches d'eau à la surface d'une argile [BOY02].

Nombre de couches monomoléculaires d'eau	Temps de relaxation des molécules d'eau en secondes (27°C)
1	$5,0 \times 10^{-10}$
2	$5,0 \times 10^{-11}$
4	$2,2 \times 10^{-11}$
10 (proche de l'eau liquide)	$7,7 \times 10^{-12}$

Comme le prédit la théorie, plus le nombre de couches est grand, plus les molécules d'eau appartenant aux couches les plus éloignées possèdent un temps de relaxation petit, se rapprochant de celui de l'eau libre. Ceci est confirmé par la littérature s'intéressant au système $\text{TiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

[MOR87]. Lors de la physisorption d'eau sur une surface de dioxyde de titane à température ambiante, une relaxation apparaît pour des fréquences très faibles dans la gamme des kHz. Ces fréquences augmentent avec le taux de recouvrement de la surface pour atteindre la gamme des MHz (Figure 2.8).

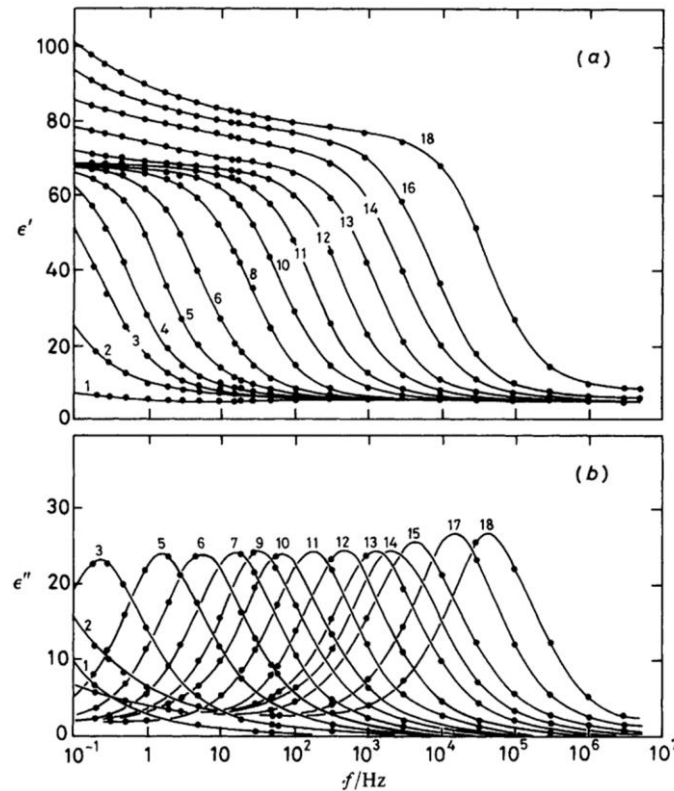


Figure 2.8 Parties réelle (a) et imaginaire (b) pour différents taux de recouvrement d'eau physisorbée sur du dioxyde de titane. Les taux de recouvrement sont de 0 (1) ; 0,01 (2) ; 0,05 (3) ; 0,07 (4) ; 0,10 (5) ; 0,19 (6) ; 0,25 (7) ; 0,28 (8) ; 0,34 (9) ; 0,41 (10) ; 0,55 (11) ; 0,75 (12) ; 1,2 (13) ; 1,9 (14) ; 2,3 (15) ; 2,9 (16) ; 3,8 (17) et 6,4 (18).

Cas de l'ammoniac : les données portant sur les propriétés de l'ammoniac adsorbé sont encore plus rares. On peut citer les travaux de Feldman et al. qui ont estimé le temps de relaxation de l'ammoniac adsorbé à 0°C sur du verre Vycor [FEL63]. La valeur qu'ils ont obtenue est de $6,8 \times 10^{-12}$ s, ce qui correspond à une fréquence de 23 GHz, très inférieure à la fréquence de relaxation de l'ammoniac liquide qui est égale à 122 GHz à 0°C . Dans le cas des trois systèmes Argile – H_2O , TiO_2 – H_2O et Vycor – NH_3 , les auteurs notent que leur système présente une distribution de temps de relaxation, qui s'explique par un nombre de couches de molécules adsorbées supérieur à la monocouche et donc par une variation des forces d'interactions que subissent les molécules en fonction de leur position dans la phase adsorbée. De plus, la présence de sites d'adsorption différents conduit également à des variations de forces d'interaction et donc de temps de relaxation.

En conclusion, le décalage des fréquences de résonance vers les basses fréquences induit par des phénomènes d'absorption semble très significatif. La littérature, bien que peu étendue, s'accorde sur des valeurs allant de quelques dizaines de MHz à quelques GHz selon le système gaz – solide considéré. Notre intervalle de mesure, s'étendant de 1 à 8 GHz, semble donc particulièrement approprié à la détection de gaz.

2.1.9. Intérêt de la relaxation diélectrique pour la détection de gaz

Le chapitre 1 a permis de souligner que le problème de non-sélectivité pouvait être réglé en augmentant le nombre de variables indépendantes collectées par le capteur. La question est de savoir si la transduction microonde, basée sur la détection de variations de permittivité sur une large bande de fréquences, peut répondre à ce besoin.

Nous venons de démontrer que la relaxation est une zone stratégique pour observer de fortes variations de propriétés. Il existe donc des configurations où l'aspect multifréquentiel de la transduction microonde ne procure pas de variables indépendantes supplémentaires et des configurations où il en procure effectivement. Ces configurations vont dépendre principalement de la position des relaxations diélectriques des molécules à discriminer, par rapport à l'intervalle fréquentiel utilisé par le capteur.

On a vu que la fréquence de relaxation est fonction des interactions impliquant les molécules. Pour le gaz, cette fréquence se situe en dehors de notre intervalle de mesure. On s'attend à ce qu'elle descende significativement grâce à l'interaction de la phase gazeuse avec le matériau sensible. La question est donc de connaître l'incidence de cette diminution sur la position de la relaxation par rapport à notre fenêtre d'observation. Trois cas sont possibles : 1) la fréquence de relaxation n'a pas suffisamment diminué et celle-ci reste en dehors de l'intervalle, 2) la fréquence de relaxation se positionne dans la fenêtre d'observation, 3) la fréquence de relaxation a trop diminué et celle-ci est en dehors de l'intervalle.

Cas où les réponses obtenues à chaque fréquence ne sont pas indépendantes : ce sont ceux où les relaxations n'ont pas d'impact sur l'intervalle d'étude. Pour deux molécules A et B illustratives présentant des relaxations différentes, ces cas sont ceux où les relaxations se situent avant l'intervalle d'étude pour les deux molécules (Figure 2.9), après l'intervalle d'étude pour les deux molécules, ou avant l'intervalle d'étude pour une molécule et après pour l'autre.

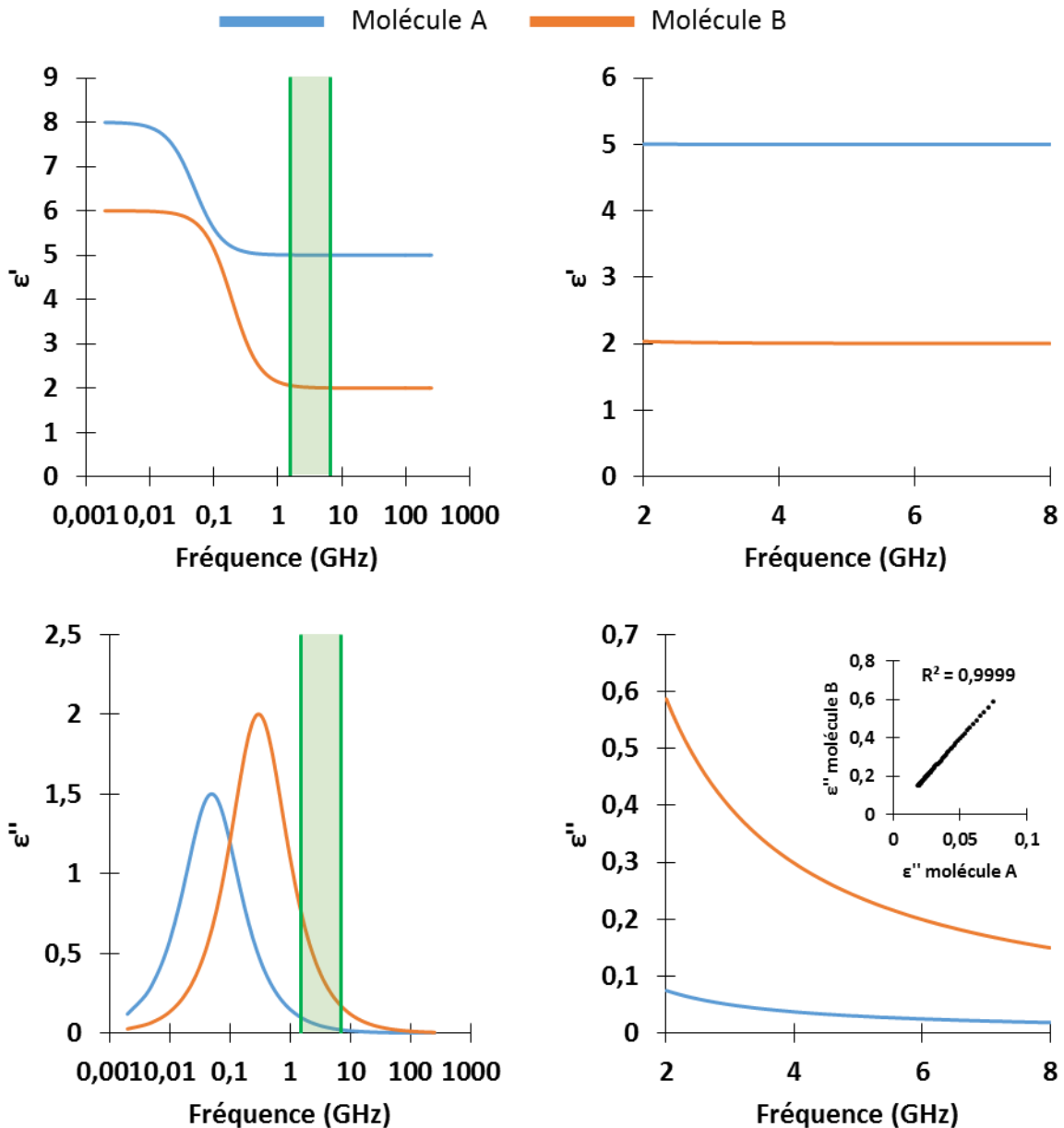


Figure 2.9 Evolution des permittivités relatives et des pertes diélectriques de deux molécules A et B dont les relaxations (graphiques de gauche) ne sont pas présentes sur l'intervalle d'étude (graphiques de droite).

Chapitre 2 : Microondes et capteurs chimiques basés sur les microondes

Dans ces trois cas, la permittivité relative de chaque molécule est constante sur l'intervalle fréquentiel étudié. Par conséquent, les variations de permittivité relative provoquées par l'adsorption des molécules seront les mêmes à chaque fréquence. Il existera donc sur tout l'intervalle fréquentiel une relation de proportionnalité entre la variation de permittivité relative provoquée par la molécule A et celle provoquée par la molécule B. Cette relation est liée au rapport entre les permittivités relatives des deux molécules et est constante sur l'intervalle de fréquence.

En ce qui concerne les pertes diélectriques, elles décroissent lorsque la fréquence augmente dans l'exemple de la Figure 2.9. Toutefois, les évolutions fréquentielles des pertes diélectriques des deux molécules suivent des allures comparables. Elles ne diffèrent en fait que par leur amplitude, comme le démontre la courbe de corrélation associée (ϵ'' de A vs ϵ'' de B) dont le coefficient de détermination est proche de 1.

En d'autres termes, pour la permittivité relative et les pertes diélectriques, travailler sur un intervalle fréquentiel ne donnera pas plus d'informations qu'une étude monofréquentielle et ne permettra pas d'observer un comportement différent pour les deux molécules si leur relaxation n'est pas présente dans l'intervalle d'étude. Le capteur se retrouvera donc dans une configuration comparable à celle explicitée dans le chapitre 1, où la sélectivité n'est pas possible.

Cas où les réponses obtenues à chaque fréquence sont indépendantes : il s'agit de ceux où la relaxation d'au moins une des deux molécules est présente sur l'intervalle fréquentiel étudié (Figure 2.10).

On constate que ni les évolutions fréquentielles de la permittivité relative, ni celles des pertes diélectriques ne sont comparables pour les deux molécules. L'adsorption des deux types de molécules sur un matériau sensible va donc produire des variations de permittivité dont les valeurs et les évolutions fréquentielles seront très différentes. Par conséquent, travailler sur un intervalle fréquentiel multipliera le nombre d'informations indépendantes collectées par le capteur, ce qui devrait permettre de discriminer les deux molécules. C'est a fortiori également le cas lorsque les relaxations des deux molécules sont visibles sur l'intervalle fréquentiel.

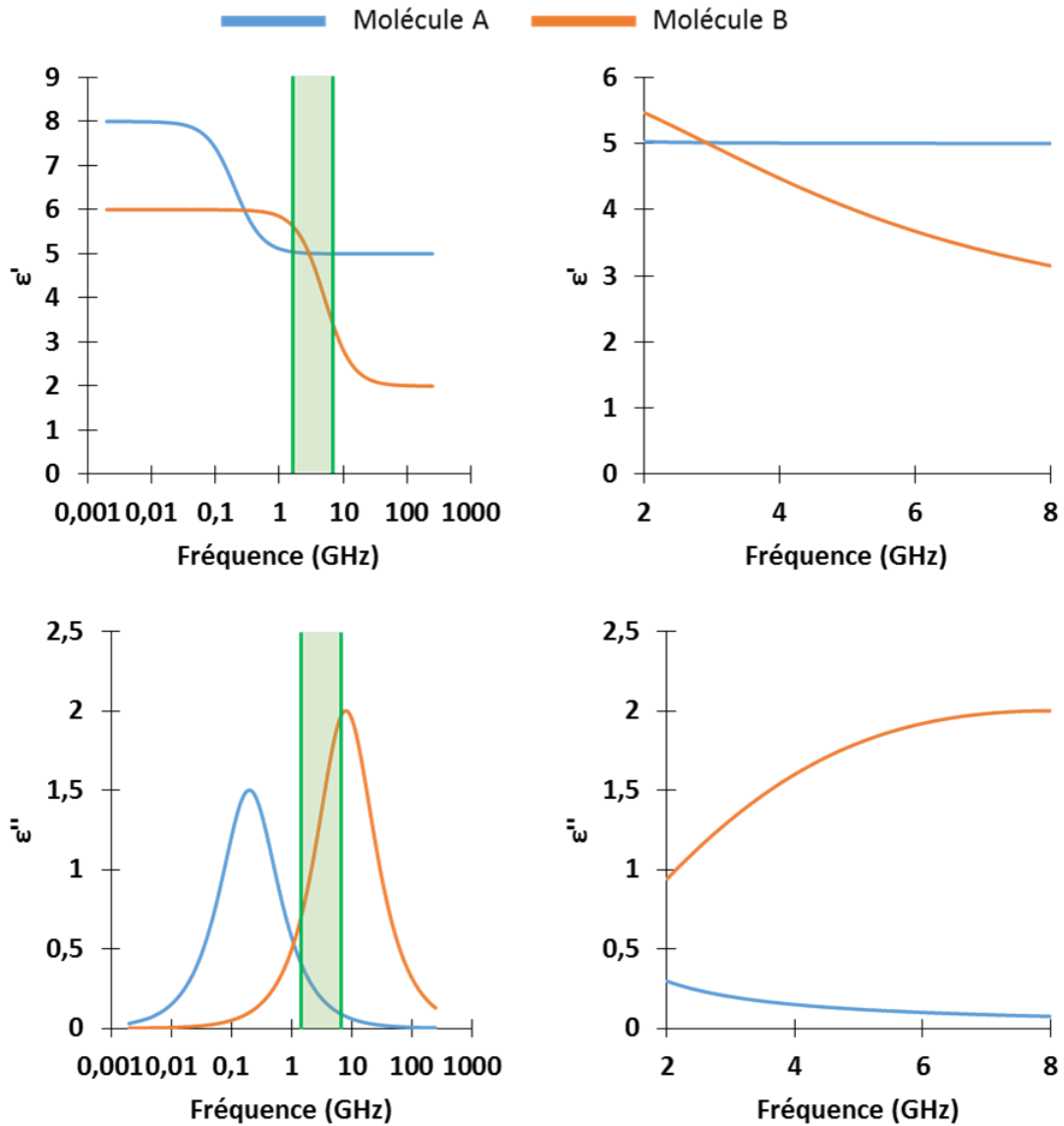


Figure 2.10 Evolution des permittivités relatives et des pertes diélectriques de deux molécules A et B dont la relaxation n'est présente sur l'intervalle d'étude que pour l'une des deux molécules.

En conclusion, l'aspect multifréquentiel apporté par la transduction microonde n'est pas systématiquement un avantage décisif quant à l'amélioration de la sélectivité des capteurs de gaz. Toutefois, il devrait s'avérer efficace pour la discrimination de molécules si leur relaxation apparaît sur l'intervalle fréquentiel sur lequel opère le capteur.

2.2. Les capteurs chimiques basés sur les microondes

Les interactions ondes électromagnétiques – matériau ont été mises à profit depuis de nombreuses années dans le cadre d'applications de type détection [MAG82, MAT89]. La géométrie des capteurs impliqués est associée à des structures propagatives spécifiques aux fréquences utilisées. Les plus courantes sont les cavités microondes de faibles dimensions et les circuits reposant sur une technologie planaire. Dans les deux cas, la réponse de ces capteurs se traduit par l'estimation des ondes transmises et réfléchies aux entrées du circuit qui les compose. Classiquement, cette caractérisation est réalisée via des instruments tels que les analyseurs de réseau scalaires ou vectoriels [LEE14a]. Les ondes réfléchies et transmises dépendent de la géométrie du circuit et des propriétés diélectriques du milieu en contact avec le capteur. Tout phénomène physique ou chimique altérant les propriétés diélectriques du milieu environnant conduit à des variations de la réponse du circuit, donnant naissance à une application capteur (Figure 2.11).

Le principe général correspond au schéma classique des capteurs chimiques décrit dans le chapitre 1. Un phénomène physicochimique impliquant un analyte cible induit une variation de permittivité, qui sera exaltée par la géométrie du capteur. De manière analogue à l'immense majorité des capteurs chimiques indirects, les variations de permittivité ne sont qu'un intermédiaire entre le mesurande et la réponse quantifiable obtenue. Les variations de permittivité ne sont donc pas directement quantifiables. En d'autres termes, la relation entre mesurande et réponse du capteur est déterminée au moyen de courbes de calibration établies de manière empirique (relation 3 sur la Figure 2.11). A contrario, la mesure directe des variations de permittivité est délicate car les variations sont généralement faibles. Cependant, elle est susceptible d'apporter une compréhension fine des mécanismes impliqués dans la mesure en établissant les relations mesurande – variations de permittivité (relation 1) et variations de permittivité – réponse du capteur (relation 2).

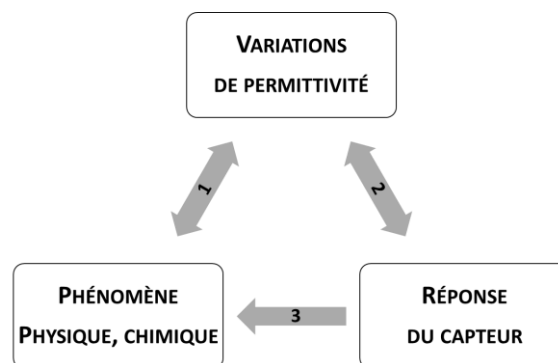


Figure 2.11 Principe de fonctionnement d'un capteur à transduction microonde. Si les relations 1 et 2 ne sont pas connues, le capteur permet de quantifier le phénomène via des courbes de calibration (relation 3).

Initialement, les applications étaient plutôt associées à des grandeurs physiques telles que la température, la pression, etc. Historiquement, l'une des premières applications dans le domaine de la physico-chimie a porté sur l'étude de la teneur en eau de milieux spécifiques tels que les sols, ou certains milieux agroalimentaires [HAL85]. Dans les années 80, les travaux utilisaient principalement des cavités, les analyseurs de réseaux n'étant pas encore démocratisés [RYT08]. L'arrivée de ceux-ci a permis l'utilisation de circuits planaires tels que les circuits microrubans (microstrips), facilement caractérisables.

Par la suite, ces travaux ont été appliqués à l'hygrométrie, problématique s'intéressant à un milieu à l'état gazeux [BER00]. Plus récemment, le développement de technologies de microfabrication telles que la microfluidique a conduit à des mesures en milieux liquides, où le circuit n'est perturbé que par un très faible volume de liquide. Dans la même logique, la transduction microonde a été appliquée à la détection d'éléments biologiques. Ces derniers sont caractérisés par de forts poids moléculaires et des fonctions chimiques variées, qui induisent de fortes variations de propriétés diélectriques.

La suite de ce mémoire ne traitera pas de la caractérisation d'espèces solides (teneur en eau de milieux solides, suivi de défauts dans des structures, etc.) mais se concentrera sur les capteurs de liquide, les biocapteurs, et les capteurs de gaz, dont les principes sont illustrés par la Figure 2.12. Dans le cas des liquides, la variation de permittivité est induite par la différence entre un milieu de référence et ce même milieu contenant l'analyte cible. Dans le cas des biocapteurs, c'est généralement l'immobilisation de l'analyte sur une surface fonctionnalisée qui provoque cette variation de permittivité. Enfin, dans le cas des capteurs de gaz, elle est induite par l'adsorption de l'analyte cible sur la surface du matériau sensible. Chacune de ces trois grandes familles sera traitée dans un sous-chapitre propre, détaillant quelques publications représentatives et proposant une vision plus large de la littérature sous la forme d'un tableau de références.

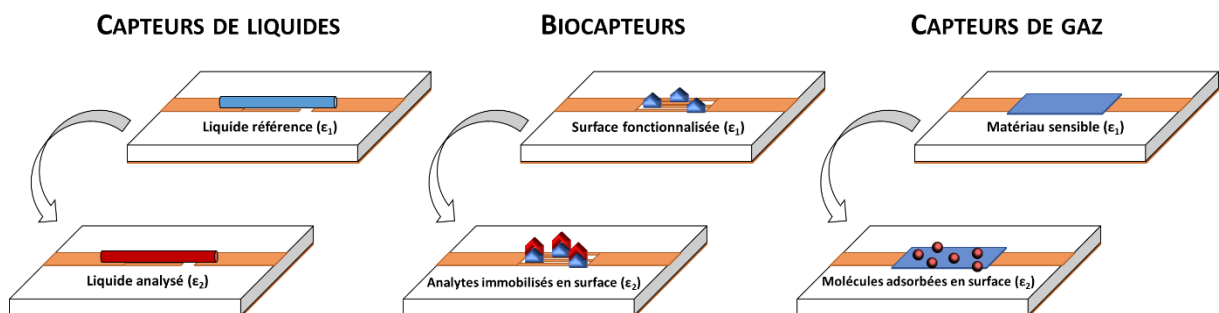


Figure 2.12 Principe de fonctionnement des capteurs de liquide, biocapteurs, et capteurs de gaz basés sur la transduction microonde.

2.2.1. Capteurs de liquides basés sur les microondes

Historiquement, l'étude diélectrique des liquides a porté sur la détermination précise de leur permittivité complexe dans la gamme des microondes. Elle se fait généralement par le biais d'une sonde de géométrie coaxiale plongée dans un échantillon liquide. La comparaison des données collectées avec celles mesurées pour des liquides de calibration aux propriétés diélectriques connues permet de remonter à l'évolution fréquentielle de la permittivité recherchée [KAA06, KAA07]. Il s'agit d'une technologie de caractérisation en laboratoire, dont l'objectif est la détermination des propriétés diélectriques, et non pas la composition d'un liquide pur ou complexe.

Une des évolutions logiques de cette technologie a consisté à tirer profit de cette relation entre composition chimique et permittivité pour la détection d'analytes dans un liquide inconnu, plutôt que la caractérisation intrinsèque des propriétés diélectriques. Défaussés des contraintes imposées par la quantification des propriétés diélectriques des milieux analysés, les capteurs ont pu mettre en avant leurs avantages en termes de coût et de portabilité.

2.2.1.1. Contexte des capteurs de liquides basés sur les microondes

Sous l'appellation capteurs de liquide sont réunis tous les capteurs dont l'analyte ciblé se trouve dans une phase liquide. C'est le cas, par exemple, d'un capteur visant à déterminer la concentration d'un sel dissout dans l'eau, ou bien la proportion exacte d'un mélange de solvants. Cette définition est assez large et conduit à des ambiguïtés dans la classification des capteurs. Par exemple, un capteur dont le rôle est de quantifier le glucose dans le sang peut être considéré à la fois comme un capteur de liquide et comme un biocapteur. Pour éviter toute redondance, les publications dont le propos correspond à deux catégories de capteurs seront classées dans ce mémoire dans la première catégorie qu'elles revendiquent.

Les applications des capteurs de liquides au sens large sont variées. Il peut s'agir d'applications dans le domaine du contrôle qualité, par exemple pour évaluer la quantité d'une molécule toxique dans une solution (exemple : contrôler la concentration d'un polluant réglementé par une législation). Dans l'agroalimentaire, on citera par exemple le contrôle de la concentration de pesticides dans des boissons, ou bien de sels et sucres dans des milieux tels que le lait [AMP03, BRA10, MEL02]. Enfin, et plus largement, les capteurs de liquide peuvent intervenir partout où il est nécessaire de contrôler une composition en phase liquide.

De leur côté, les capteurs de liquide basés sur les microondes n'intègrent pas de matériau sensible. Leur principe de fonctionnement repose sur l'interaction entre la phase liquide et l'onde électromagnétique qui la parcourt. Comme décrit précédemment, la réponse en fréquence d'un capteur microonde est conditionnée notamment par la permittivité complexe du milieu auquel il est exposé. Or, la permittivité complexe d'une solution varie significativement selon les analytes qui y sont dissouts, mais également selon leur concentration. Par conséquent, l'utilisation d'un matériau sensible n'est pas indispensable et n'intervient sous forme de filtres que lorsqu'il est nécessaire de cibler spécifiquement un analyte. Seule une publication relevée dans ce mémoire et basée sur un dépôt de nanotubes de carbone fait exception à cette tendance [OBO08].

De ce fait, les formes que prennent les capteurs de liquides basés sur les microondes sont multiples, autant d'un point de vue conception de circuits que d'un point de vue échantillonnage. Un tableau complet est proposé en fin de chapitre (Tableau 2.3). On peut ainsi retrouver de nombreux travaux où l'échantillon prend la forme d'une goutte déposée à la surface du capteur, tandis que d'autres travaux fonctionnent avec des cuves où le liquide doit être placé. La microfluidique est également rencontrée et, depuis quelques années, tend à se généraliser. Effectivement, cette technique permet de travailler avec des quantités très faibles d'analyte pouvant descendre en dessous du microlitre.

En ce qui concerne les circuits microondes utilisés, ils prennent le plus souvent la forme de résonateurs. Le principe repose sur la perturbation d'un résonateur par le milieu liquide. La fréquence de résonance du résonateur est directement impactée par la permittivité relative du liquide à analyser, tandis que l'atténuation dépend des pertes diélectriques. Trois publications marquantes illustrent ce principe et sont analysées en détails dans les paragraphes qui suivent.

2.2.1.2. Principe du résonateur perturbé

Chretiennot et al. ont décrit l'élaboration d'un dispositif compact pour la détermination de la permittivité complexe d'un liquide [CHR13]. Le liquide est amené sur la zone sensible via un canal de microfluidique, permettant de travailler dans la gamme des nanolitres. Différentes solutions binaires eau – éthanol de fractions volumiques comprises entre 0 et 20% ont été utilisées pour déterminer la relation entre les variations des paramètres du capteur (fréquence de résonance et atténuation) et les variations des parties réelles et imaginaires de la permittivité du liquide analysé.

L'architecture de leur capteur comprend un résonateur quart d'onde gravé dans une structure coplanaire, couplée à un canal de microfluidique en PDMS placé à la verticale du

conducteur central (Figure 2.13). Il s'agit donc d'une configuration où le résonateur est perturbé par un liquide.

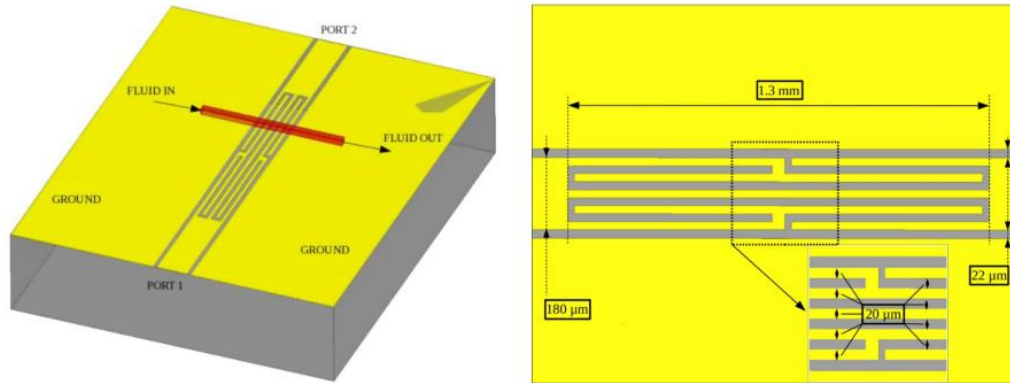


Figure 2.13 Description du capteur utilisé par Chretiennot et al. [CHR13].

La première partie de leur étude a consisté à évaluer l'influence de la partie imaginaire et de la partie réelle de la permittivité du liquide analysé sur la fréquence de résonance du capteur et l'atténuation à cette fréquence. Pour se faire, les paramètres du capteur ont été simulés en présence d'un liquide dont les caractéristiques étaient celles de l'eau. Ensuite, la partie réelle de la permittivité du liquide a été modifiée en maintenant la partie imaginaire constante, et inversement. Les résultats sont présentés dans la Figure 2.14.

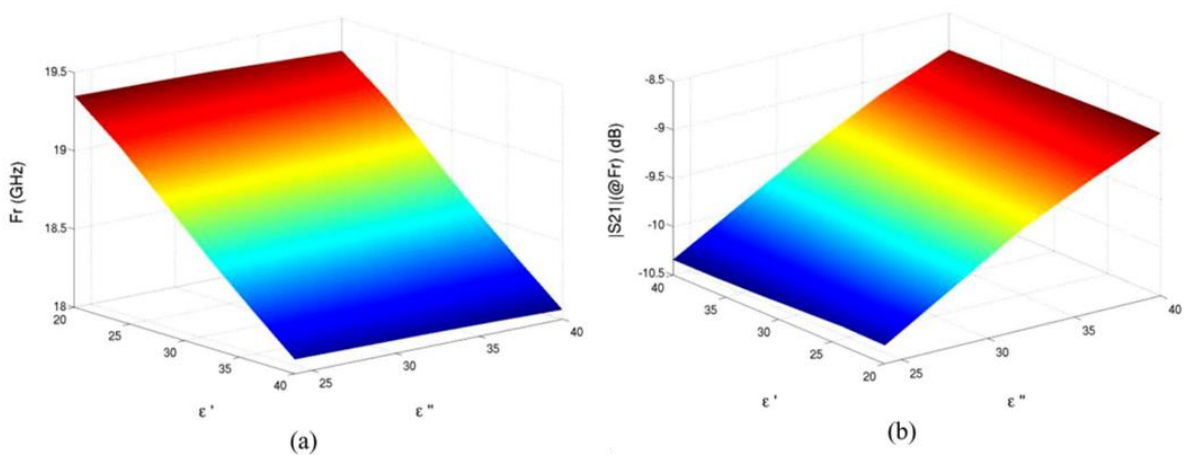


Figure 2.14 Evolution de la fréquence de résonance du capteur et de l'atténuation à cette fréquence, en fonction de la permittivité complexe du liquide analysé [CHR13].

On constate que les variations de la partie réelle ϵ' de la permittivité du liquide influent significativement sur la fréquence de résonance de ce capteur, et très peu sur l'atténuation à cette fréquence. À l'inverse, les variations de la partie imaginaire ϵ'' de la permittivité influent majoritairement sur l'atténuation. De manière quantitative, il a été évalué dans l'étude que l'effet des variations de ϵ' était 25 fois supérieur à celui de ϵ'' sur la fréquence de résonance, tandis que l'effet de ϵ'' est 35 fois supérieur à celui de ϵ' sur l'atténuation à la fréquence de résonance. En première approximation, ϵ' est donc en relation directe avec la variation de fréquence et, indépendamment, ϵ'' avec l'atténuation. Ceci est illustré dans la Figure 2.15 où les évolutions de fréquence de résonance et d'atténuation sont présentées en fonction des variations des deux composantes de la permittivité du liquide soumis au capteur.

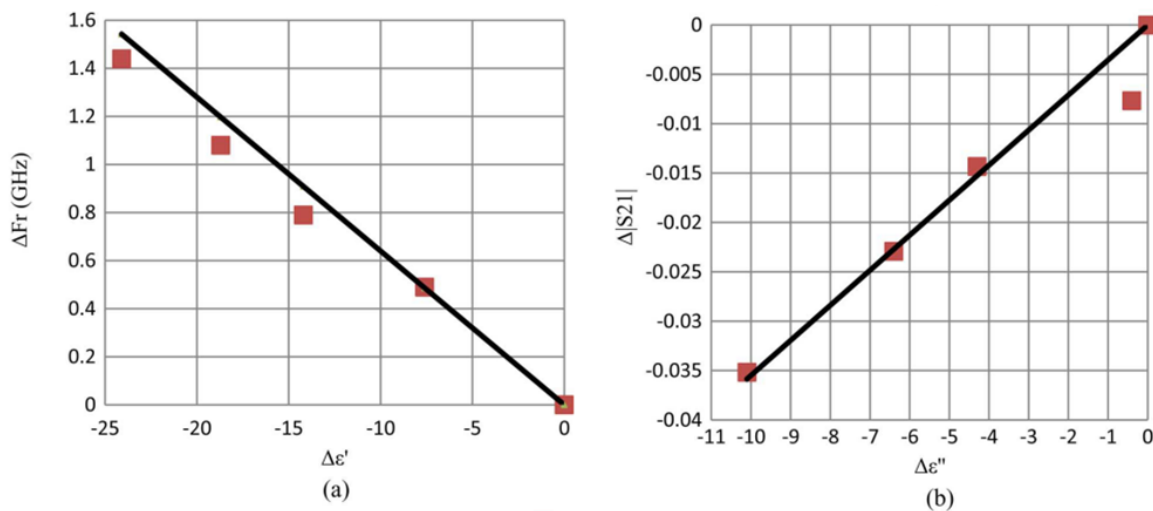


Figure 2.15 Evolution de la fréquence de résonance et de l'atténuation à cette fréquence, en fonction des variations de permittivité complexe imposées au capteur [CHR13].

Ce travail valide le principe du capteur de liquide basé sur les microondes, sans pour autant rentrer dans un cadre concret et applicatif de quantification d'analytes. Le résultat démontre que le capteur est capable de rendre compte des variations de permittivité complexe par suivi des variations de la fréquence de résonance et de l'atténuation entre un liquide de référence et le liquide à analyser.

Schwerthoefter et al. ont quant à eux démontré la faisabilité d'un capteur de liquides basé sur les microondes, à vocation quantitative, avec un circuit très simple [SCH14]. Ici, le circuit retenu est un résonateur microstrip demi-longueur d'onde. Au centre du résonateur est déposé un réservoir microfluidique dans la gamme des millilitres, dans lequel sont introduites des solutions aqueuses comportant différentes concentrations de glucose (Figure 2.16).

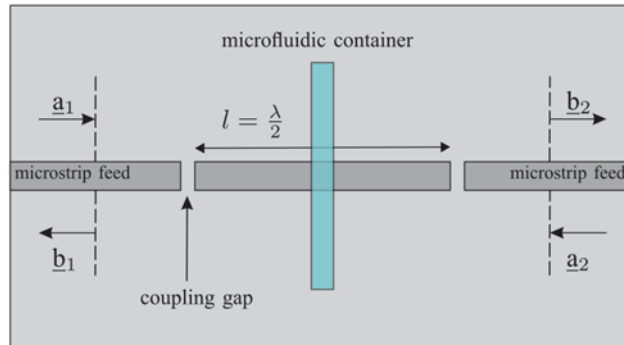


Figure 2.16 Résonateur microstrip utilisé par Schwerthoefter et al. [SCH14].

Le faible volume engagé permet de rester dans une logique de faibles perturbations, et donc de ne pas annihiler la résonance du capteur en présence du liquide. La Figure 2.17 présente l'évolution des signaux réfléchis (S_{11}) et transmis (S_{21}) du capteur en présence de différentes concentrations de glucose.

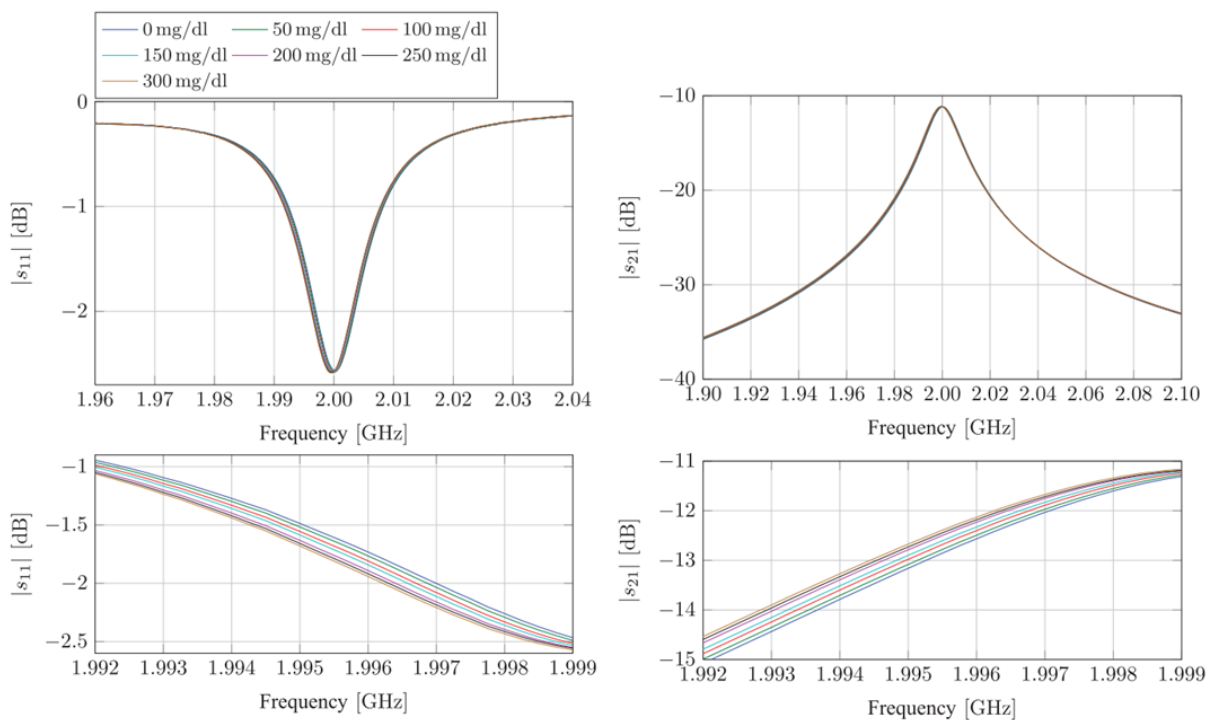


Figure 2.17 Evolution des signaux réfléchis et transmis en fonction de la concentration en glucose [SCH14].

L'augmentation de la concentration en glucose provoque un décalage vers les plus basses fréquences, aussi bien en réfléchi qu'en transmis. L'effet sur l'atténuation à la fréquence de résonance est toutefois plus difficile à quantifier, puisque les variations sont faibles. De ce fait, les auteurs ont proposé une représentation différentielle, en traçant la différence entre les signaux en absence (eau pure) et en présence de glucose. Cette normalisation, présentée dans la Figure 2.18 met en évidence de manière plus visible la forte corrélation entre la concentration en glucose de la solution soumise au capteur, et l'évolution des paramètres de ce dernier.

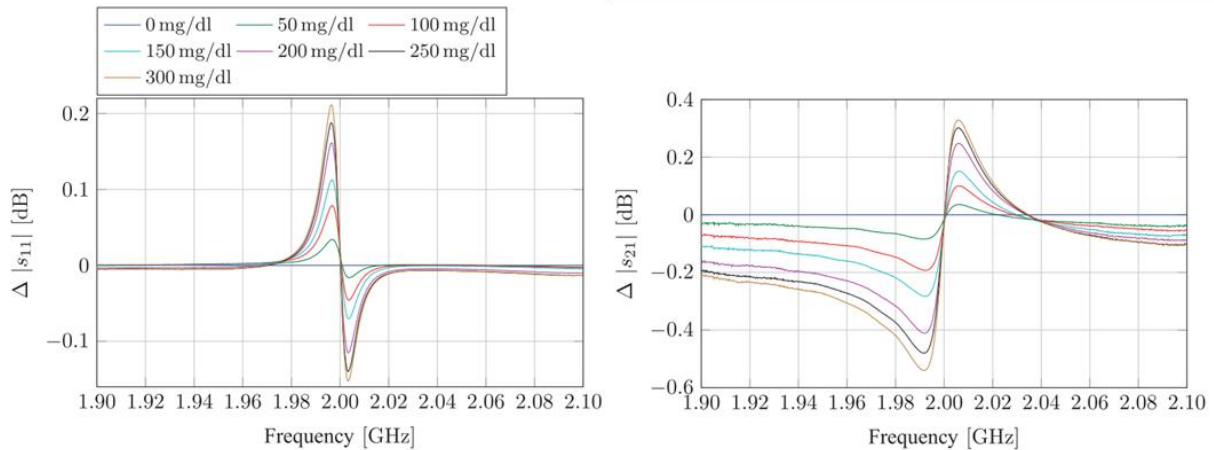


Figure 2.18 Représentation différentielle de l'évolution des signaux réfléchis et transmis en fonction de la concentration en glucose soumise au capteur [SCH14].

Jaruwongrungee et al. ont présenté une évolution intéressante des travaux de Schwerthoeffer et al. où ils proposent une exploitation plus complète des données collectées lors des mesures [JAR12]. Leur étude repose sur l'utilisation d'un résonateur inspiré des métamatériaux, couplé à une ligne microstrip. Le liquide analysé est soumis au capteur par le biais d'un réservoir microfluidique dans la gamme des microlitres (Figure 2.19).

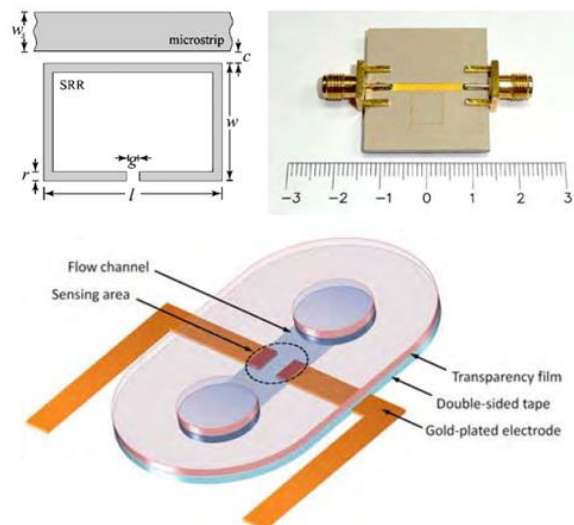


Figure 2.19 Descriptif du capteur utilisé par Jaruwongrungee et al. [JAR12].

Chapitre 2 : Microondes et capteurs chimiques basés sur les microondes

Différentes solutions ont été étudiées : des solutions binaires eau – glycérol, des solutions binaires eau – éthanol, ainsi que des solutions binaires eau – tampon phosphate salin (PBS). Après injection de chaque solution, le coefficient de transmission du capteur ainsi que la phase du coefficient de réflexion ont été mesurés. Les résultats sont présentés dans la Figure 2.20.

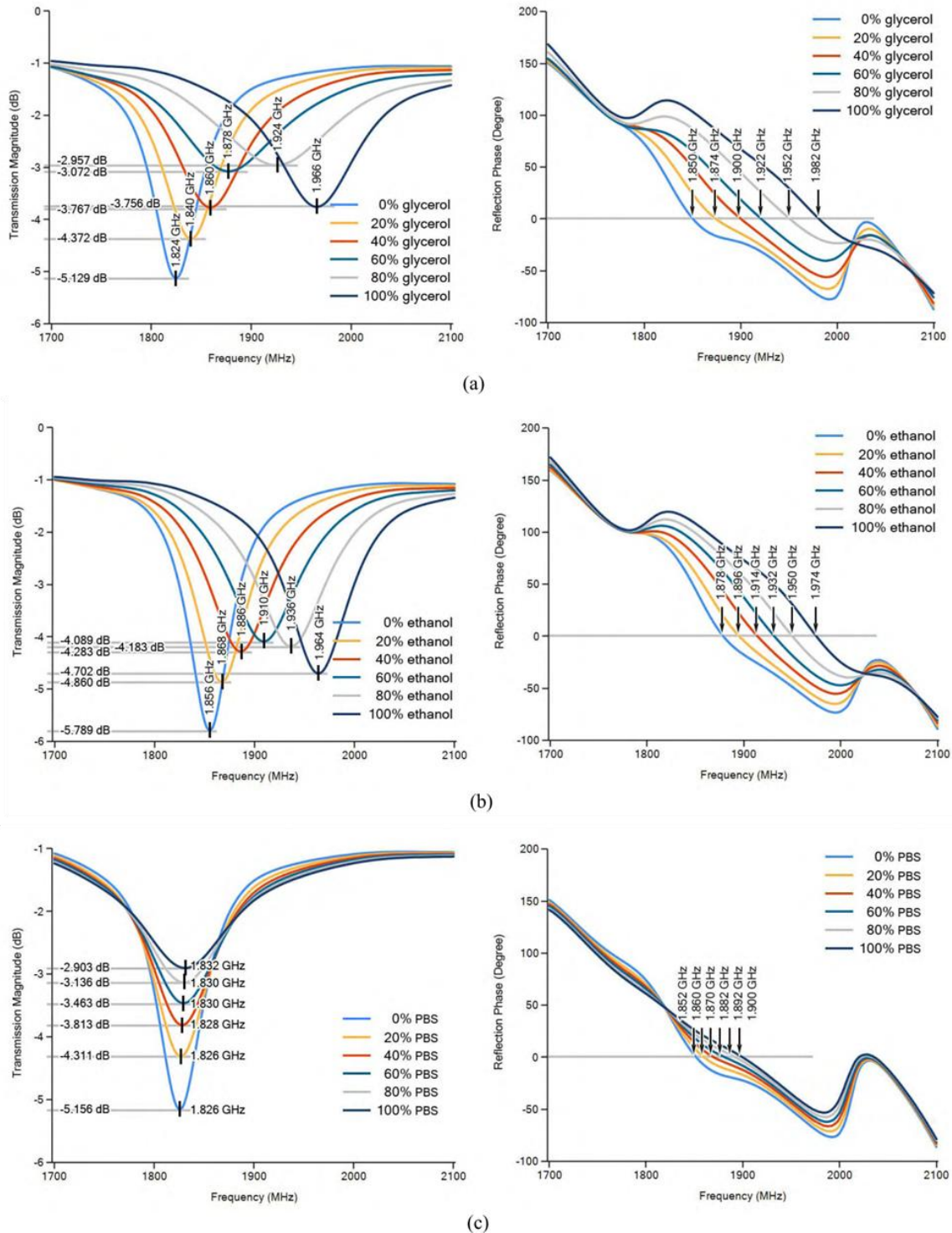


Figure 2.20 Evolution du coefficient de transmission et de la phase en réflexion en fonction de la concentration en glucose (a), éthanol (b), et PBS (c) soumise au capteur [JAR12].

Dans le cas des mélanges eau – glycérol, il est constaté qu’une augmentation de la fraction en glycérol conduit à une augmentation de la fréquence de résonance du capteur. En ce qui concerne la phase en réflexion, la grandeur retenue est la valeur de la fréquence lorsque la phase est égale à zéro (*zero-crossing frequency*). De la même manière, cette grandeur augmente lorsque la fraction en glycérol augmente. Les constats sont similaires avec les mélanges eau – éthanol. En effet, les valeurs de la fréquence de résonance et de la fréquence où la phase est nulle augmentent lorsque la fraction d’éthanol augmente. Toutefois, quelques différences sont à noter : si l’évolution de la fréquence de résonance est similaire dans les deux cas, les variations de l’atténuation à la résonance sont plus faibles dans le cas de l’éthanol, de même que les variations de fréquences à phase nulle. Enfin, les résultats sont totalement différents pour les mélanges eau – tampon phosphate salin. Effectivement, l’augmentation de la fraction en tampon salin ne provoque quasiment aucun décalage en fréquence. De même, les évolutions de phase sont très faibles. Par contre, les variations d’atténuation sont beaucoup plus grandes. Cela s’explique par le caractère ionique du tampon, ayant un fort impact par conduction sur ϵ'' mais peu d’effet sur ϵ' puisque sa permittivité relative est très inférieure à celle de l’eau.

L’approche multivariable n’est toutefois pas totalement exploitée puisque le suivi de la phase n’apporte pas d’informations supplémentaires par rapport au suivi de la fréquence de résonance et de l’atténuation. Par conséquent, si les travaux de Jaruwongrungee et al. démontrent assez clairement que l’utilisation de la transduction microonde permet de discriminer deux espèces, par exemple des alcools et des sels, l’exploitation des données reste plutôt partielle.

2.2.1.3. Vers le concept du laboratoire sur puce, *Lab on Chip*

Les quelques publications présentées plus haut démontrent le caractère versatile de la transduction microonde. Ainsi, son utilisation dans le cas des liquides permet la différenciation d’espèces chimiques, voire la caractérisation de leurs propriétés diélectriques. Un autre avantage majeur de la transduction microonde réside dans la réduction potentielle de la taille des circuits. Ainsi, divers travaux récents se sont inscrits dans cette logique de miniaturisation, et ont démontré l’application de la transduction microonde sur des systèmes dits de Laboratoire sur Puce, *Lab on Chip* en anglais. C’est le cas des travaux de Yesiloz et al. portant sur le comptage de gouttes dans un système microfluidique, et l’analyse de la composition de ces dernières [YES15]. Leur puce peut être divisée en deux éléments fonctionnels (Figure 2.21) : un élément microfluidique assurant la génération des gouttes analysées, et un élément de circuiterie microondes assurant la génération de

l'onde. Le circuit retenu est une ligne de transmission prenant la forme d'une boucle coplanaire, couplée à un anneau résonnant concentrique. Sur cet anneau se situe une spirale inductive sur laquelle vont circuler les gouttes à analyser. Enfin, une des originalités de ces travaux est l'absence d'analyseur de réseau vectoriel dans le banc de mesure. Effectivement, toute la partie génération et analyse de signal a été miniaturisée et est contenue sur le circuit imprimé.

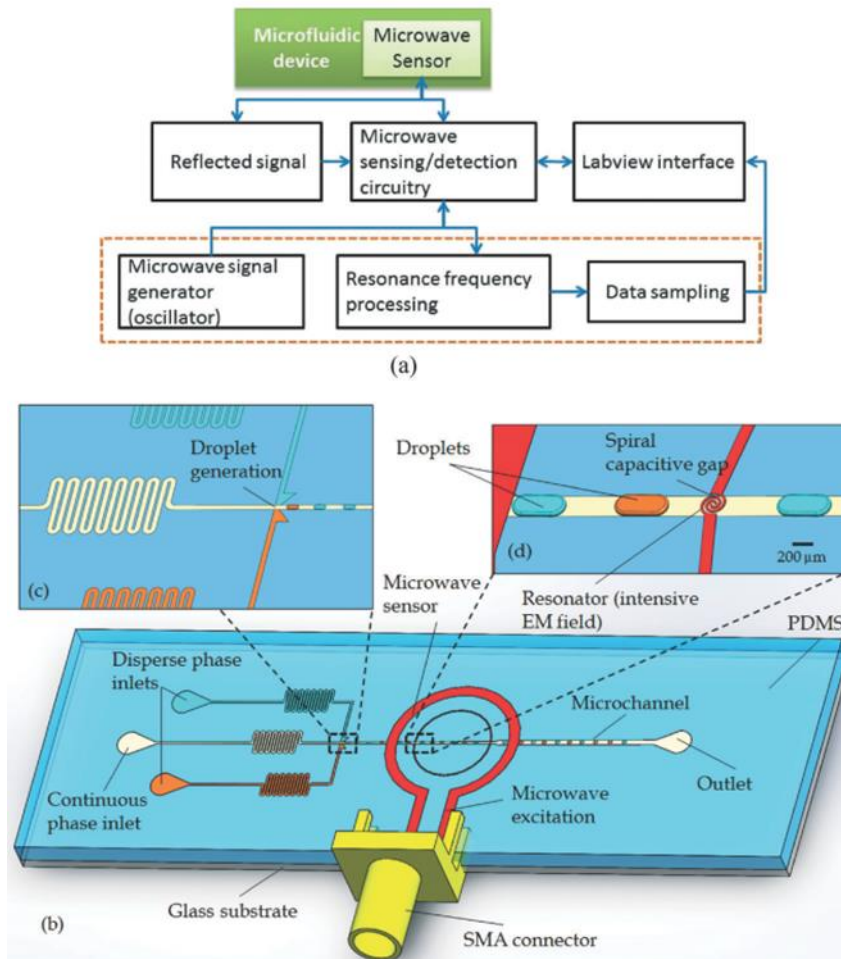


Figure 2.21 Descriptif de la puce développée par Yesiloz et al. [YES15].

Dans un premier temps, la capacité du capteur à analyser la composition des liquides a été confirmée via des solutions aqueuses de D-(+)-Glucose et de chlorure de potassium, à différentes concentrations. Les résultats, présentés dans la Figure 2.22, montrent une forte corrélation entre la concentration des deux espèces et le signal réfléchi collecté par le dispositif. Effectivement, l'ajout de glucose dans l'eau conduit à un décalage du signal vers les hautes fréquences, ainsi qu'à une forte atténuation de l'amplitude. De même, l'ajout de chlorure de potassium conduit à un décalage vers les plus basses fréquences, ainsi qu'à une atténuation du signal.

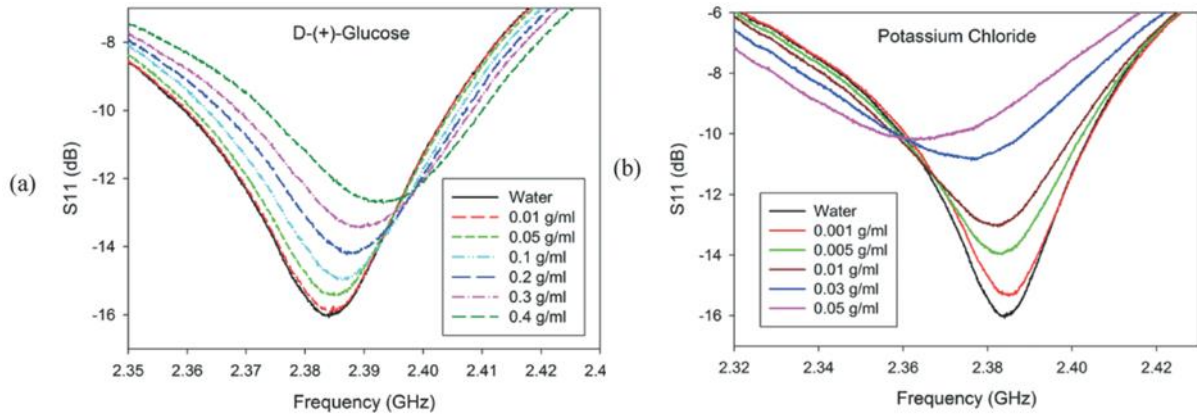


Figure 2.22 Evolution du coefficient de réflexion en fonction de la concentration en glucose (a) et chlorure de potassium (b) soumises au capteur [YES15].

Cette différence de comportement entre deux espèces a dans la suite de l'étude été mise à profit dans le cadre de capteurs utilisés pour les essais immunologiques. Deux configurations ont été testées. La première configuration consiste à alterner des gouttes contenant un mélange de peptides (AcPHF6, hexapeptide modèle pour l'agrégation de la protéine tau responsable de la maladie d'Alzheimer), d'inhibiteurs d'agrégation (orange G), et de colorant (Thioflavine S), avec des gouttes contenant uniquement le colorant. La seconde configuration consiste à alterner des gouttes contenant le mélange hexapeptide/inhibiteur/colorant, avec des gouttes à concentration moindre en inhibiteur (0,665 mM et 0,332 mM respectivement). Les résultats sont présentés dans la Figure 2.23.

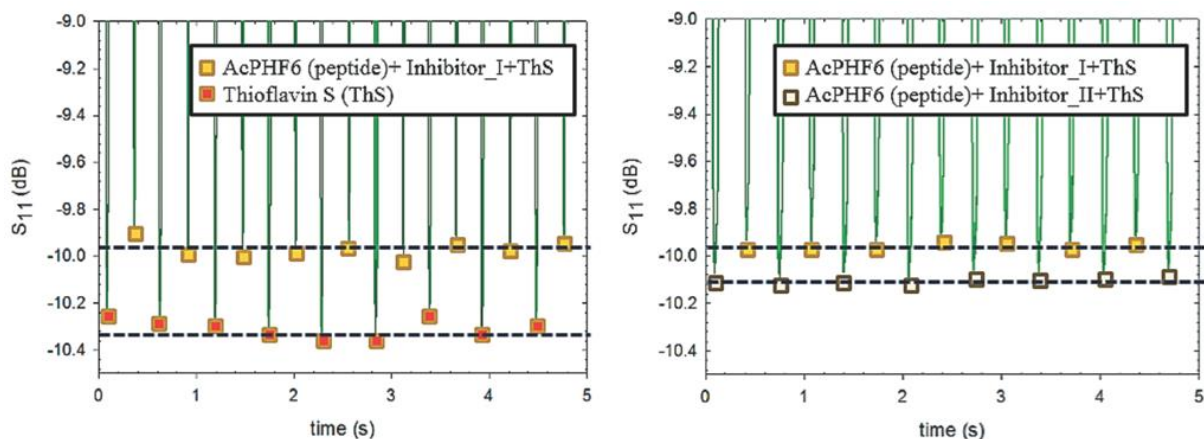


Figure 2.23 Résultats expérimentaux de détection de gouttes et d'analyse de leur composition. À gauche : successions de gouttes chargées en peptides et de gouttes témoins. À droite : successions de gouttes chargées en peptides à différentes concentrations [YES15].

Chapitre 2 : Microondes et capteurs chimiques basés sur les microondes

Ces résultats démontrent d'une part qu'il est possible par transduction microonde de différencier un milieu contenant des peptides, d'un milieu n'en contenant pas. Ceci pourra à l'avenir être mis à profit dans les biocapteurs, en différenciant des échantillons sains contenant des antigènes et des échantillons malades contenant un couple antigènes – anticorps. D'une autre part, l'étude démontre la capacité de cette technique de transduction à différencier deux milieux peptidiques très proches, où seule l'inhibition de l'agrégation des peptides a été altérée. Ces enjeux et considérations seront développés dans la partie suivante portant spécifiquement sur les biocapteurs.

Tableau 2.3 Publications portant sur l'utilisation de capteurs de liquides basés sur les microondes.

Réf.	Année	Design	Cible	Quantitatif	Gamme	Type de réponse
ABD14a	2014	Microstrip coupled split ring resonator	Eau Huile minérale	Non	-	S ₂₁ décalage en fréquence S ₂₁ variation d'amplitude
ABD14b	2014	Microstrip coupled split ring resonator	Ethanol Méthanol Hexane Chloroforme Eau	Non	-	S ₂₁ décalage en fréquence S ₂₁ variation de facteur de qualité
AGR16	2016	Gapped waveguide	Eau	Non	-	S ₂₁ variation d'intensité
BAS11	2011	Microstrip coupled ring resonator	Eau Méthanol Ethanol	Non	-	S ₂₁ décalage en fréquence S ₂₁ variation d'amplitude
BOY13	2013	Spiral resonator	Glycérol NaCl Lait Crème	Oui	%	S ₂₁ décalage en fréquence S ₂₁ variation d'amplitude
CHA15	2015	Multiple stub coupled microstrip line	NaCl	Oui	mol/L	S ₂₁ décalage en fréquence S ₂₁ variation d'amplitude
CHR13	2013	Coplanar resonator	Ethanol	Oui	%	S ₂₁ variation d'amplitude S ₂₁ décalage en fréquence
CHR14	2014	Microstrip stub	Glucose NaCl	Oui	g/L	S ₂₁ variation d'amplitude
EBR14	2014	Microstrip coupled complementary split ring resonator	Ethanol	Oui	%	S ₂₁ décalage en fréquence S ₂₁ variation d'amplitude

Chapitre 2 : Microondes et capteurs chimiques basés sur les microondes

Réf.	Année	Design	Cible	Quantitatif	Gamme	Type de réponse
GEN13	2013	Rectangular resonant cavity	NaCl Sucrose	Oui	g/L	S ₂₁ variation d'amplitude S ₂₁ variation de bande passante
HAA13	2013	Substrate-integrated waveguide	NaCl Ethanol Sucre	Oui	%	S ₂₁ décalage en fréquence
HAD15	2015	Probe microscopy	Eau NaCl Eosine	Non	-	S ₂₁ décalage de phase S ₂₁ variation d'amplitude
JAR12	2011	Microstrip coupled split-ring resonator	Glycérol Ethanol PBS	Oui	%	S ₂₁ décalage en fréquence S ₂₁ variation d'amplitude
KIM12	2012	Resonant cavity	Glucose	Oui	g/L	S ₁₁ variation d'amplitude S ₁₁ décalage en fréquence
LAN14	2014	Gapped microstrip	Ethanol	Oui	%	S ₂₁ variation d'amplitude
LEE08a	2008	Probe microscopy	Glucose NaCl	Oui	g/L	S ₁₁ variation d'amplitude
MEY14a	2014	Microstrip-coupled split-ring resonator	NaCl	Oui	%	S ₂₁ décalage en fréquence S ₂₁ variation de facteur de qualité
MEY14b	2014	Corrugated coplanar waveguide	Ethanol Méthanol NaCl	Oui (NaCl)	%	Variation de permittivité complexe
MEY14c	2014	Corrugated coplanar waveguide	Ethanol NaCl	Oui (NaCl)	%	Variation de permittivité complexe
OBO08	2008	Microstrip line coupled bulk resonator	Eau Ethanol Méthanol	Non	-	S ₂₁ décalage de phase S ₂₁ variation d'amplitude

Réf.	Année	Design	Cible	Quantitatif	Gamme	Type de réponse
ORT13	2013	Interdigital electrodes	NaCl	Oui	mM	S ₂₁ décalage en fréquence S ₂₁ variation d'amplitude
RAW14	2014	Complementary split ring resonator	Eau Ethanol Pétrole	Non	-	S ₂₁ décalage de phase S ₂₁ variation d'amplitude
RAW16	2016	Complementary split ring resonator	Bromo-2-nitropropane-1,3-diol Tetraazido-glutarate Tetraazido-malonate	Oui	g/L	S ₂₁ décalage en fréquence S ₂₁ variation d'amplitude
ROW13	2013	Coaxial resonator	NaCl CaC Acétate de sodium	Oui	g/ml	S ₂₁ décalage en fréquence S ₂₁ variation de facteur de qualité
ROW14	2014	Split-ring resonator	?	Non	-	S ₂₁ décalage en fréquence S ₂₁ variation de facteur de qualité
RUS14	2014	Aligned-gap multiple split ring resonator	Eau Méthanol Ethanol	Non	-	S ₂₁ décalage en fréquence
SCH14	2014	Microstrip resonator	Glucose	Oui	g/L	S ₂₁ variation d'amplitude
SEE08	2008	Microstrip ellipsoidal resonator	Huile de palme Margarine	Non	-	S ₂₁ décalage en fréquence
SHA12	2012	Dual-band Wilkinson power divider	Eau Ethanol Glucose	Non	-	S ₂₁ décalage en fréquence

Chapitre 2 : Microondes et capteurs chimiques basés sur les microondes

Réf.	Année	Design	Cible	Quantitatif	Gamme	Type de réponse
YES15	2015	Spiral resonator	Glucose KCl AcPHF6 (peptide) Thioflavine S	Oui (glucose et KCl)	g/L	S ₂₁ variation d'amplitude
YOO16	2016	Split-ring-cross resonator	Ethanol Méthanol Propanol Acétonitrile Acétone Benzène	Oui	%	S ₂₁ décalage en fréquence
WIT13	2013	Microstrip coupled split-ring resonator	Ethanol Méthanol	Oui	%	S ₂₁ décalage en fréquence S ₂₁ variation d'amplitude

2.2.2. Biocapteurs basés sur les microondes

2.2.2.1. Contexte des biocapteurs basés sur les microondes

De manière générale, un biocapteur peut être défini comme un capteur comportant un élément sensible de type biologique [TUR87, JAF07]. Cet élément peut prendre la forme d'une enzyme, d'un anticorps, d'acides nucléiques (ADN ou ARN), voire même d'une cellule. Dans ce mémoire, tout capteur dont l'analyte détecté est d'intérêt biologique (glucose par exemple) sera également considéré comme biocapteur. Leurs domaines d'application sont variés et vont de l'industrie agroalimentaire (contrôle qualité des aliments, analyses anti-contrefaçon, etc.) à l'industrie médicale (analyses diagnostiques, bio-ingénierie) en passant par la viticulture (contrôle de la fermentation) [TUR87]. La partie précédente a démontré la mise à profit de l'interaction microondes – milieu analysé dans le cadre de capteurs de liquides. En ce qui concerne les biocapteurs, le principe est légèrement différent puisqu'il repose habituellement sur l'interaction physico-chimique entre un élément sensible et l'analyte. Ainsi, ce sont les modifications des propriétés diélectriques du matériau sensible, dues à la présence de l'analyte ciblé par le capteur, qui est suivi lors des mesures. En cela, l'étude de la littérature portant sur les biocapteurs est pertinente dans le cadre de l'état de l'art pour les capteurs de gaz qui reposent sur le même principe. Toutefois, la majorité des études publiées dans la littérature s'inscrivent dans un contexte purement applicatif et ne laissent que très peu de place à la compréhension de l'impact de l'interaction analyte – capteur sur la réponse microondes (circuits équivalents, quantification des variations de permittivité, etc.). Le Tableau 2.4 proposera en fin de partie une vision plus globale de la littérature portant sur cette thématique.

L'élément central des biocapteurs est leur bio-fonctionnalisation, puisqu'elle est sauf exception la base de la détection de l'analyte. De ce fait, ils mobilisent généralement des surfaces d'or qui ont l'avantage d'être fonctionnalisables, stables chimiquement et surtout biocompatibles. Par exemple, on peut avoir recours à des fonctions thiols, très utilisées dans la littérature, qui permettent d'immobiliser facilement des acides nucléiques ou des protéines à la surface du capteur.

Concernant les biocapteurs à radiofréquences, ils peuvent être scindés en deux catégories : les capteurs basés sur un circuit passif, et les circuits accordables. Quelques publications les plus représentatives de ces tendances seront détaillées dans les paragraphes suivants.

2.2.2.2. Biocapteurs passifs basés sur un élément résonant

Les travaux de Lee et al. sont représentatifs des études portant sur les biocapteurs passifs basés sur un élément résonnant [LEE13]. Le terme passif est utilisé ici en opposition aux capteurs dont la présence de composants électroniques permet à l'utilisateur de modifier les paramètres du circuit. La géométrie du circuit prend la forme d'un résonateur planaire de type anneau interrompu asymétrique (Figure 2.24). Ce résonateur est alimenté par une ligne de transmission qui l'excite par induction de courant. Le principe physico-chimique de la détection repose sur une réaction antigène – anticorps pour la détection d' α -amylase, et sur une réaction compétitive pour la détection du cortisol. Ces molécules sont des marqueurs biologiques du stress.

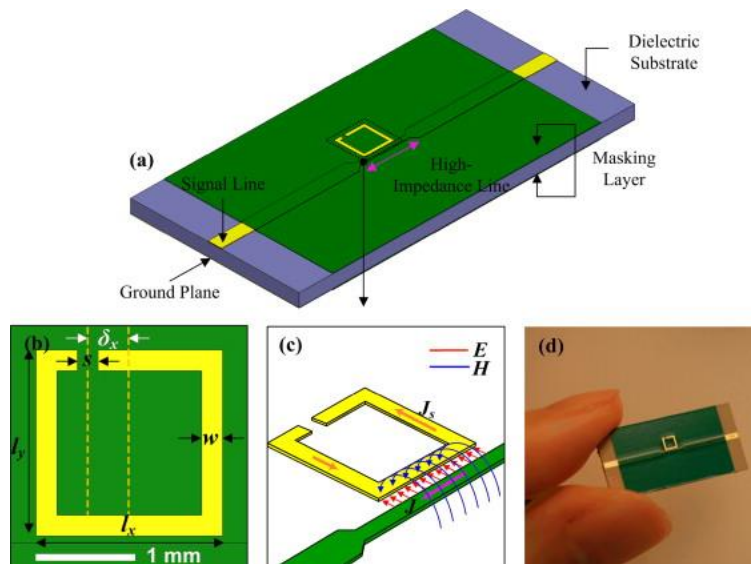


Figure 2.24 Description du résonateur asymétrique utilisé par Lee et al. [LEE13].

Dans le cas du cortisol, le dosage est réalisé en deux étapes. Dans un premier lieu, une concentration connue en cortisol-BSA (dérivé du cortisol lié à une albumine de sérum bovin) est mise en contact avec le capteur afin de saturer les anticorps spécifiques au cortisol immobilisés à sa surface. Dans un second temps, une concentration inconnue en cortisol libre est injectée, et rentre en compétition avec le cortisol-BSA. Ainsi, le nombre de molécules de cortisol libres liées à leur antigène et la réponse microonde associée sont proportionnels au ratio de concentrations entre le cortisol libre et le cortisol-BSA. Dans le cas de l' α -amylase, il s'agit plus simplement d'une injection directe d'une solution inconnue en contact avec une surface où sont immobilisés des anticorps spécifiques à l'amylase.

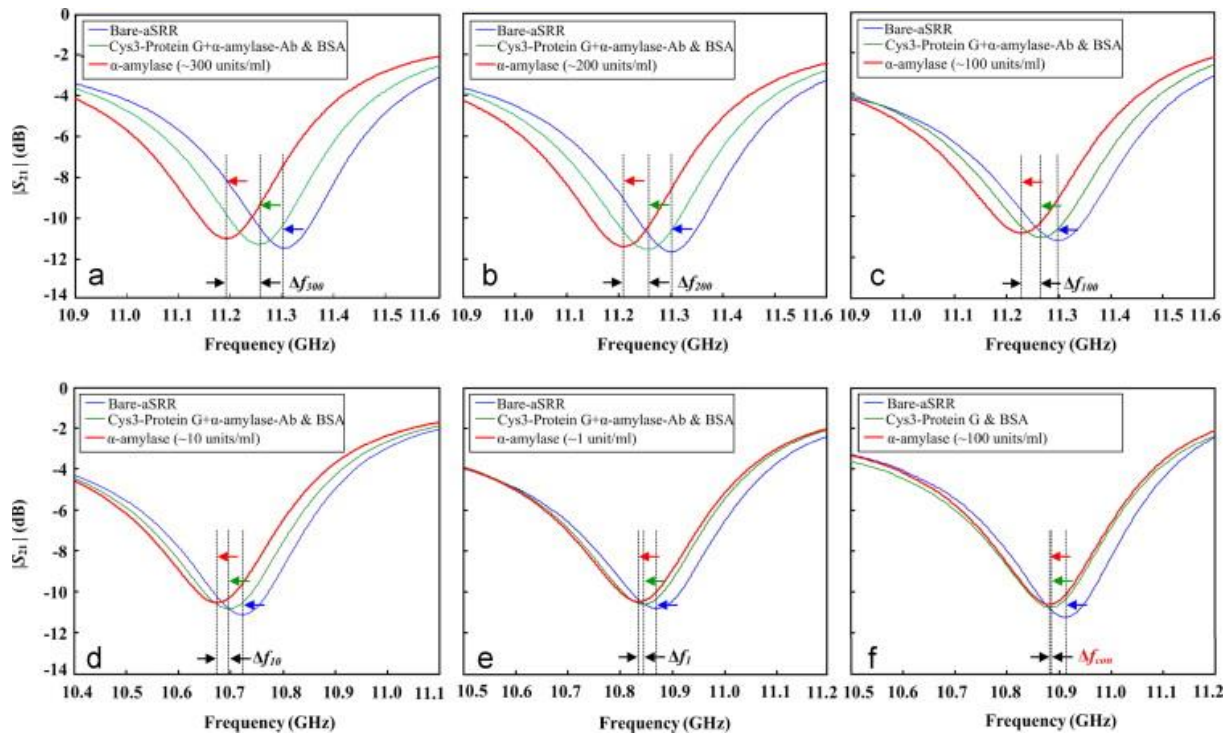


Figure 2.25 Réponse microondes lors de la détection de l' α -amylase. (a)-(e) concentrations de 300, 200, 100, 10 et 1 unités/mL. (f) contrôle négatif (0 unité/mL) [LEE13].

La Figure 2.25 présente les résultats en transmission (S_{21}) du dosage le plus simple, à savoir celui de l' α -amylase. Le processus d'immobilisation des anticorps spécifiques à l'amylase provoque un premier décalage en fréquence de l'ordre de 32 MHz par rapport au capteur vierge. Dans la suite du dosage, l'injection de l' α -amylase provoque un décalage en fréquence de 11,1 ; 22,2 ; 37,0 ; 50,0 et 65,4 MHz pour des concentrations de 1 ; 10 ; 100 ; 200 et 300 unités/mL respectivement. Le test témoin réalisé avec une surface traitée sans anticorps ne provoque aucun décalage en fréquence, ce qui démontre que la réponse microondes est due à l'interaction anticorps – antigène et uniquement à cette interaction.

Ces travaux démontrent que l'utilisation de la transduction microonde est particulièrement adaptée à l'application biocapteur à orientation immunologique. Effectivement, ces tests mobilisent des analytes à fort poids moléculaire, généralement des protéines, qui permettent d'observer de grandes variations de signal sur le capteur. De plus, les tests les plus simples ne nécessitent pas de sélectivité puisque les espèces analysées sont déjà connues, et que le rôle du capteur sera de faire la différence entre un échantillon contenant uniquement des récepteurs et un échantillon contenant des récepteurs associés à leur protéine cible. L'utilisation d'un capteur présentant une seule résonance est donc particulièrement appropriée à cette application.

2.2.2.3. Biocapteurs passifs basés sur un élément capacitif

Les travaux de Kim et al. reposent sur l'utilisation d'une capacité interdigitée intégrée dans une inductance spiralee, sans matériau sensible, décrite par la Figure 2.26 [KIM15]. L'étude s'inscrit dans le cadre de la détection de glucose en solution aqueuse ainsi qu'en milieu physiologique. Des paramètres S sont tirées les valeurs de constante de propagation γ , d'impédance Z , de résistance R , d'inductance L , de conductance G ainsi que de capacité C du circuit microondes.

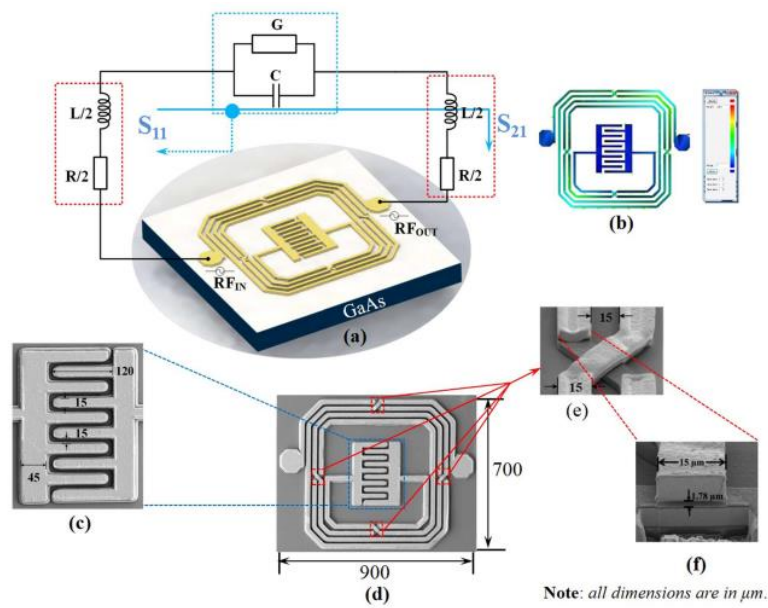


Figure 2.26 Description du dispositif utilisé par Kim et al. [KIM15].

Les dimensions du capteur ont été optimisées pour une fréquence de résonance située à 2,246 GHz. Ce choix est justifié par les auteurs par la nature des interactions entre les microondes et le glucose. La Figure 2.27 présente l'évolution des coefficients S_{11} et S_{21} en présence de différentes concentrations de glucose en solution aqueuse. Concernant le S_{11} , il est constaté une augmentation de la fréquence de résonance de 0,642 GHz à 1,189 GHz pour des concentrations situées entre 0,25 et 5 mg/mL. De même, pour le S_{21} , on constate une augmentation de 1,25 à 1,80 GHz. Cette évolution est justifiée par l'évolution de la constante diélectrique de solutions aqueuses de glucose en fonction de sa concentration, puisque celles-ci évoluent de manière inversement proportionnelle.

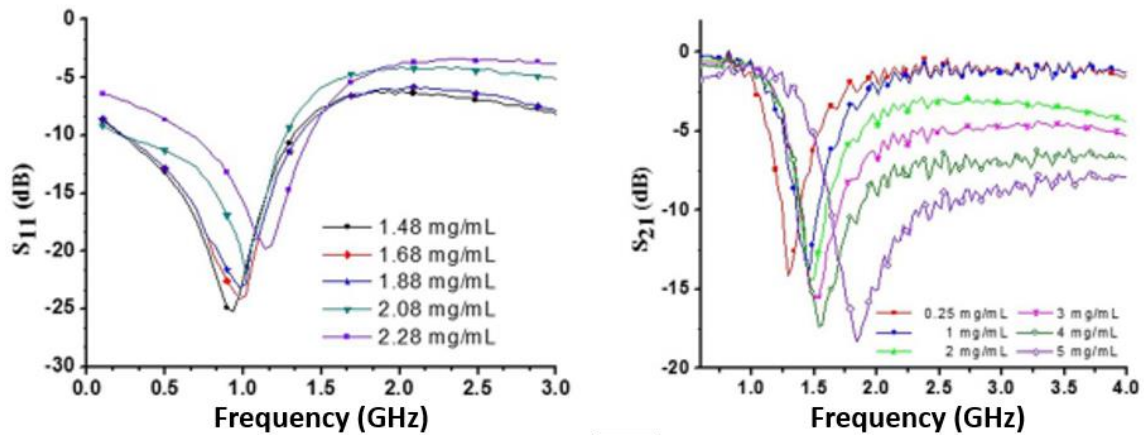


Figure 2.27 Réponse microondes (S_{11} et S_{21}) du capteur soumis à différentes concentrations de glucose [KIM15].

L'étude de paramètres dérivés des coefficients de réflexion et transmission a mis en évidence la relation de linéarité entre la concentration en glucose et la constante de propagation (Figure 2.28b). Tous les autres paramètres présentent des résonances dont l'amplitude est corrélée à la concentration en glucose. Ces résonances sont présentes à des fréquences différentes selon la concentration, mais il n'y a pas de corrélation directe entre la valeur de la concentration et la valeur de la fréquence de résonance. Ce constat n'est toutefois pas développé dans l'article. De plus, aucune interprétation n'est proposée quant à l'origine des variations de chacun de ces paramètres en présence de glucose, ni sur l'intérêt du suivi de ces paramètres dans le cadre de la détection de glucose en milieu complexe.

La détection en milieu complexe est un point original de l'article, puisque des mesures ont été effectuées en trois échantillons réels prélevés sur des patients diabétiques présentant des concentrations de glucose de l'ordre du mg/mL en sérum sanguin. Ces mesures ont été comparées avec des mesures réalisées en hôpital. Le capteur microonde s'est montré précis, avec un écart inférieur à 2% par rapport aux mesures de référence. De plus, du fructose a par la suite été ajouté aux échantillons à hauteur de 0,1 mg/mL afin d'étudier l'interférence des isomères du glucose avec la détection de ce dernier. Les mesures réalisées avec ces échantillons modifiés ont conduit à l'obtention de résultats identiques à ceux réalisés avec les premiers échantillons, ce qui met en évidence la spécificité de la mesure pour le glucose. Toutefois, les auteurs ne donnent aucune information sur les paramètres retenus pour évaluer la concentration en glucose (quelle grandeur est suivie ?, à quelle(s) fréquence(s) ?, etc.).

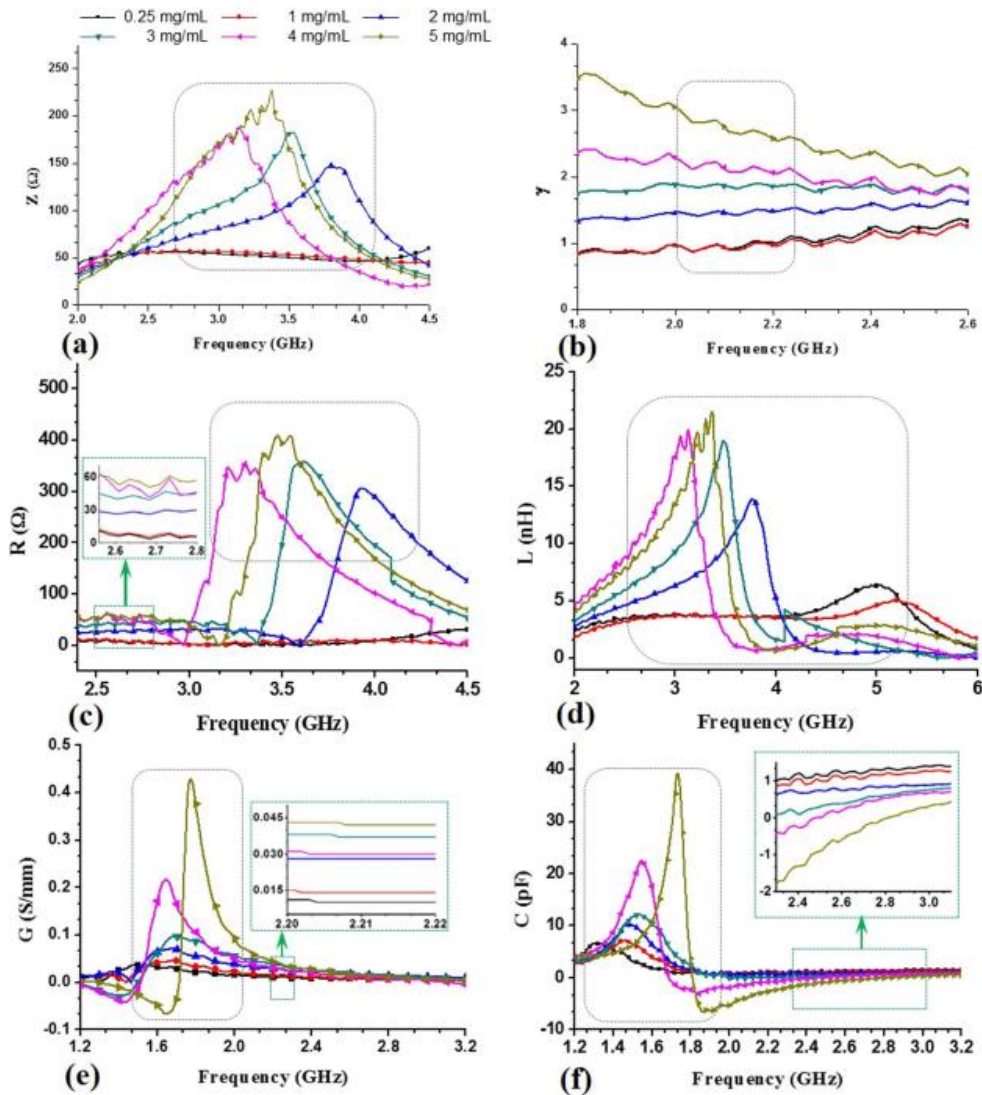


Figure 2.28 Evolution des paramètres du circuit en fonction de la concentration en glucose soumise au capteur [KIM15].

2.2.2.4. Biocapteurs basés sur un circuit accordable

Les travaux de L.Y. Zhang et al. portent sur l'utilisation d'un circuit RLC dans le cadre de la discrimination des cancers colorectaux selon leur stade d'avancement [ZHA14]. Effectivement, il n'existe pas à l'heure actuelle d'outil précis permettant d'évaluer le stade de la tumeur. L'objectif de ces travaux est de mettre à profit les différences de propriétés diélectriques observées entre des cellules saines et des cellules cancéreuses. Ces dernières diffèrent des cellules saines de par leur teneur en eau, leurs concentrations en ions, la forme du noyau, etc. Ces différences sont également observées entre deux cellules cancéreuses selon le stade d'avancement du cancer.

La variation du signal microondes suivi dans cette étude est due aux variations de capacités induites par la présence de cellules entre les doigts d'un circuit interdigité (Figure 2.29).

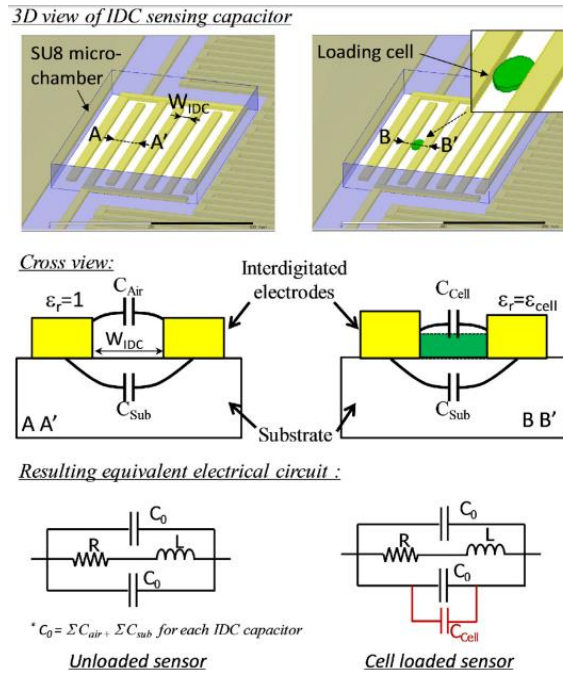


Figure 2.29 Description de la capacité interdigitée de Zhang et al., et schéma équivalent associé [ZHA14].

Cette variation de capacité imputable aux cellules peut être évaluée en mesurant avec précision la fréquence de résonance du capteur, avec et sans les cellules analysées. De cette valeur de variation est ensuite déduite la partie réelle de la permittivité de la cellule.

L'utilisation d'un capteur actif est ici mise à profit pour décrire l'évolution de la cette partie réelle de la permittivité en fonction de la fréquence. Effectivement, la valeur de permittivité relative est calculée à la fréquence de résonance du capteur, et celle-ci peut être ajustée via l'utilisation d'un élément comme une diode, limitant le nombre de capteurs nécessaires à une étude large bande.

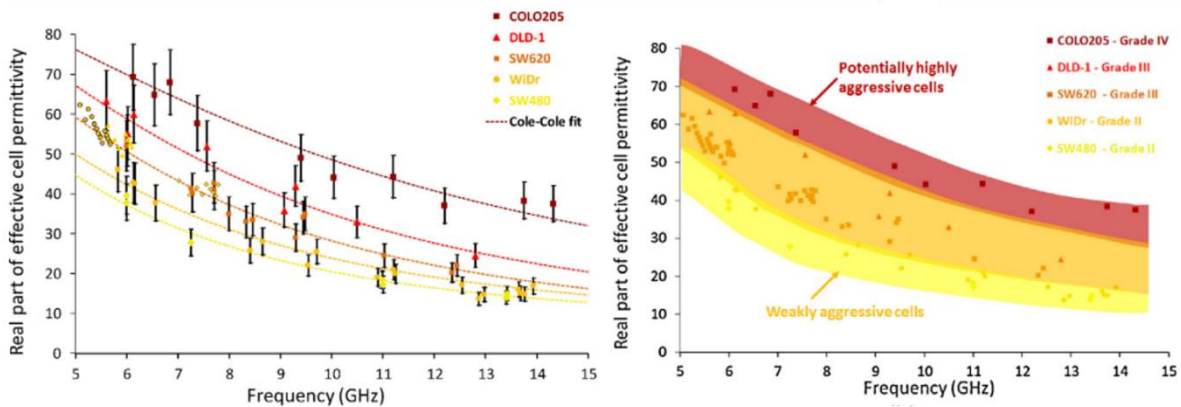


Figure 2.30 Permittivité des cellules extraite des mesures, et corrélation avec leur dangerosité [ZHA14].

Il a été constaté une discrimination des cellules selon leur valeur de constante diélectrique (Figure 2.30). Par conséquent, le capteur utilisé est bel et bien apte à discriminer des cellules selon leurs propriétés diélectriques. De plus, il semble que cette discrimination permet également de classer les cellules selon leur grade (qui correspond à l'agressivité du cancer), même si les dispersions entre cellules d'un même grade ne sont pas encore totalement expliquées.

En conclusion, les biocapteurs se rapprochent des capteurs de gaz puisqu'ils tirent profit d'une interaction entre un analyte et un matériau sensible. Toutefois, les enjeux de ces deux thématiques sont très différents. Les capteurs de gaz visent la sélectivité dans le sens où ils cherchent à discriminer différentes molécules entre elles. Dans le cas des biocapteurs, la sélectivité est généralement présente de fait, puisque le matériau sensible peut prendre la forme d'un anticorps ou d'un antigène spécifique à l'analyte ciblé. Comme le montre les travaux de Zhang et al., les discriminations recherchées sont plus poussées, et concernent par exemple la discrimination de cellules de même type en fonction de l'état d'avancement d'une pathologie de type cancer. Enfin, l'objectif des biocapteurs relève davantage du gain de temps et de coût, par rapport aux capteurs de gaz qui ont principalement une vocation de suivi en temps réel de polluants. L'enjeu est par exemple d'obtenir un biocapteur exempt de faux négatifs, afin de pouvoir utiliser les biocapteurs comme un premier dépistage, n'exonérant pas l'utilisation d'un test en laboratoire plus poussé en cas de résultat positif.

Tableau 2.4 Publications portant sur l'utilisation de biocapteurs basés sur les microondes.

Réf.	Année	Design	Cible	Matériau sensible	Quantitatif	Gamme	Type de réponse
BAB10	2010	Microwave probe tip	Glucose	-	Oui	g/l	S ₁₁ variation d'amplitude
BAS14	2014	Dielectric resonator	Hémoglobine	-	Oui	g/l	S ₂₁ décalage en fréquence S ₂₁ variation de facteur de qualité
CHE09	2009	Coplanar transmission line	Immunoglobuline G α-biotine	Protéine A B-BSA	Oui	mg/l	Variation du temps de transit
CHE14	2014	Etched coplanar waveguide transmission line	Cellule cancéreuse HepG2	-	Oui	cells/μm	S ₂₁ variation d'amplitude Coefficient d'atténuation
CHI07	2007	Coplanar low-pass filter	Immunoglobuline G	Nanoparticules d'or	Oui	mg/l	S ₂₁ variation de bande passante
CHO15	2015	Double split-ring resonator	Glucose	-	Oui	mM/L	S ₂₁ décalage en fréquence
CIS12	2012	Coplanar band gap resonator	ssDNA dsDNA	Au-decorated CNT	Non	-	S ₂₁ décalage en fréquence S ₂₁ variation d'amplitude
DUB13	2013	Coplanar interdigital capacitor	Cellule lymphome B	-	Non	-	S ₁₁ variation d'amplitude S ₂₁ variation d'amplitude
ELS13	2013	Planar disk resonator	Enterovirus	-	Oui	?	S ₁₁ décalage en fréquence S ₁₁ variation d'amplitude
FOK15	2015	Interdigital electrodes	Albumine	-	Oui	g/l	S ₁₁ variation d'amplitude
GRE10	2010	Coplanar waveguide transmission line	Cellules endothéliales humaines	-	-	-	S ₂₁ décalage en fréquence S ₂₁ variation d'amplitude
JI16	2016	Ground-signal-ground electrode	Glucose Albumine	-	Oui	mM	S ₁₁ variation d'amplitude S ₁₁ décalage en fréquence
KIM06	2006	Coplanar waveguide transmission line	Glucose oxidase	Benzocyclobutène Poly dimethyldiallyl ammonium chloride	Non	-	S ₂₁ variation d'amplitude S ₂₁ décalage en phase

Chapitre 2 : Microondes et capteurs chimiques basés sur les microondes

Réf.	Année	Design	Cible	Matériau sensible	Quantitatif	Gamme	Type de réponse
KIM08a	2008	Coplanar waveguide-to-slot line ring resonator	Streptavidine-FITC Biotine-HPDP	-	Non	-	S ₂₁ décalage en fréquence
KIM08b	2008	Interdigital capacitor	Biotine-avidine	APTMS-treated BCB	Non	-	S ₁₁ variation d'amplitude S ₁₁ décalage en fréquence
KIM13	2013	Planarresonator	Streptavidine cDNA	Thiol-linked biotin Thiol-linked ssDNA	Oui	µg/l	S ₁₁ décalage en fréquence
KIM15	2015	Interdigital capacitor	Glucose	-	Oui	g/l	S ₁₁ décalage en fréquence S ₁₁ variation d'amplitude
LEE08b	2008	Interdigital capacitor	Biotine-streptavidine	Carbon nanotube	Non	-	S ₂₁ décalage en fréquence S ₂₁ variation d'amplitude
LEE09	2009	Microstrip coupled double split-ring resonator	cDNA	ssDNA	Non	-	S ₂₁ décalage en fréquence S ₂₁ variation d'amplitude
LEE10	2010	Microstrip coupled double split-ring resonator	cDNA	ssDNA	Non	-	S ₂₁ décalage en fréquence S ₂₁ variation d'amplitude
LEE11a	2011	Microstrip coupled split-ring resonator	Antigène spécifique prostate	Anticorps spécifique	Oui	µg/l	S ₂₁ décalage en fréquence S ₂₁ variation d'amplitude
LEE12	2012	Microstrip coupled dual-split-ring resonator	Antigène spécifique prostate Corstisol	Anticorps spécifique	Oui	µg/l	S ₂₁ décalage en fréquence
LEE13	2013	Microstrip coupled split-ring resonator	Cortisol α-amylase	Anticorps spécifique	Oui	µg/l	S ₂₁ décalage en fréquence S ₂₁ variation d'amplitude
LOH05	2005	Nanometer gap sensor	Elastase Thrombine	ARN aptamère	Non	-	Variation d'amplitude
MAS13	2013	Coplanar ring resonator	Glucose	-	Oui	%	S ₂₁ variation d'amplitude

Réf.	Année	Design	Cible	Matériau sensible	Quantitatif	Gamme	Type de réponse
NIK09	2009	Microwave transmission line resonator	Microsphère de Polystyrène Saccharomyces cerevisiae Cellules ovaires de hamster	-	Non	-	Variation de capacité
PAR14a	2014	Ground-signal-ground electrode	Glucose	-	Oui	mM	S ₂₁ variation d'amplitude
RYD16a	2016	Interdigital capacitor	LPS bactérien	T4 bacteriophage gp37 adhésine	Non	μM	S ₁₁ variation d'amplitude S ₂₁ variation d'amplitude
SAL14	2014	Interdigital capacitor	Streptavidine	Protéine A	Non	-	S ₁₁ décalage en fréquence S ₁₁ variation d'amplitude
SAR08	2008	Interdigitalcapacitor	Protéine C-réactive	Anticorps spécifique	Oui	μg/l	Variation de capacité
SHA09	2009	Microwave resonator	Ethanol Méthanol Propanol Glycérine Huile Benzène	-	Oui (glucose)	%	S ₂₁ décalage en fréquence S ₂₁ variation de facteur de qualité
YAN12	2012	Coplanar waveguide transmission line	tDNA	Acide thioglycolique Nanoparticules d'or Nanoparticules magnetiques	Oui	pM	S ₂₁ décalage en fréquence
YOO13	2013	Interdigital capacitor	Biotine-streptavidine	Oxyde de graphène	Oui	g/l	S ₁₁ décalage en fréquence

2.2.3. Capteurs de gaz basés sur les microondes

2.2.3.1. Contexte des capteurs de gaz basés sur les microondes

Sous l'appellation capteurs de gaz sont réunis tous les capteurs dont l'analyte ciblé se trouve dans une phase gazeuse. Dans le cadre de cette partie, seuls les capteurs visant à déterminer ou quantifier la présence de molécules dans une atmosphère gazeuse seront considérés. Ainsi, les autres applications comme par exemple le suivi de charge en polluants de matériaux adsorbants (type zéolites) ne seront pas considérées.

L'intégralité des travaux portant sur les capteurs de gaz basés sur les microondes reposent sur l'interaction entre la molécule cible et un matériau sensible déposé à la surface d'une structure propagative hyperfréquence. Effectivement, parmi les trois grandes catégories de capteurs abordés dans ce mémoire, la catégorie capteurs de gaz est celle dont les variations de propriétés diélectriques sont les plus fines. Par exemple, la constante diélectrique de l'ammoniac gazeux à 20°C est de 1.00622 contre 16,90 pour le liquide [GRU36, MAR53]. Par conséquent, il est nécessaire d'adsorber les molécules cibles à la surface d'un matériau sensible. En effet, comme vu dans le chapitre 2, cette adsorption s'accompagne d'une perte de mobilité des molécules se traduisant par une modification de leurs propriétés diélectriques les rapprochant de celles d'une phase liquide, voire solide.

Il est très rare que les travaux publiés sur les capteurs de gaz basés sur les microondes s'attardent sur la quantification des variations de permittivité qui régissent la réponse des capteurs. Ces études sont plus courantes dans les papiers dont les auteurs sont issus d'une communauté proche de celle de la spectroscopie d'impédance. Par exemple, les travaux de Moos et al. ont débuté par la mise à profit de la spectroscopie d'impédance pour la détection d'ammoniac dans les pots catalytiques au moyen de capacités interdigitées [RAU15]. Il a été démontré que le rayon des cercles d'impédance ainsi mesurés était corrélé à la concentration d'ammoniac soumise au catalyseur V_2O_5 - WO_3 supporté sur TiO_2 . (Figure 2.31).

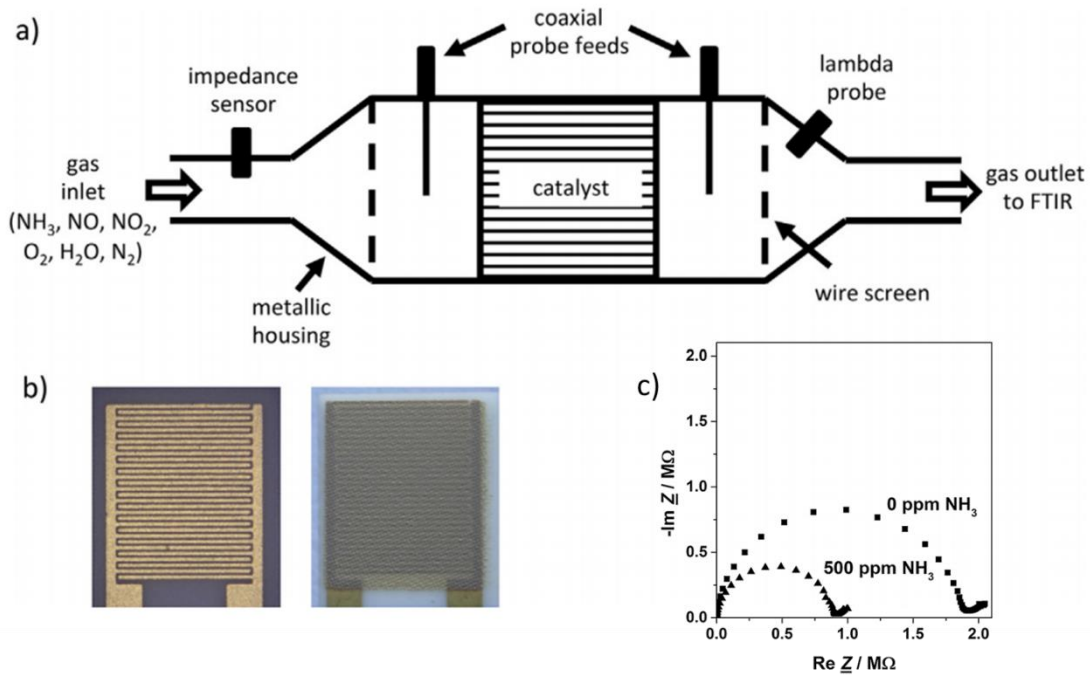


Figure 2.31 Dispositif utilisé par Moos et al. a) Pot catalytique et capteur d'impédance, b) description du capteur d'impédance, c) spectres d'impédance pour deux concentrations [RAU15].

Ces travaux ont ensuite été étendus sur une très large bande de fréquences, en couplant la spectroscopie d'impédance (du Hz au MHz), les mesures en cavité (GHz), et la spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse [CHE15a]. La technique de perturbation d'une cavité microondes consiste à perturber la distribution du champ électromagnétique au sein d'une cavité résonante. Moos et al. utilisent une cavité cylindrique conçue pour utiliser le mode TM_{010} avec une résonance autour de 1,2 GHz. En insérant l'échantillon au centre d'un tube glissé dans la cavité, la fréquence de résonance est décalée suivant les variations de permittivité relative, tandis que le facteur de qualité évolue suivant les variations des pertes diélectriques. De plus, le dispositif est conçu de sorte à pouvoir injecter dans le système un gaz à concentration contrôlée, au travers du tube contenant l'échantillon (dispositif décrit dans la Figure 2.32). Ces travaux ont démontré la corrélation entre les variations de permittivité complexe du matériau sensible, ici une zéolite de type H-ZSM-5, et la quantité d'ammoniac adsorbée sur celui-ci (Figure 2.32) [DIE15].

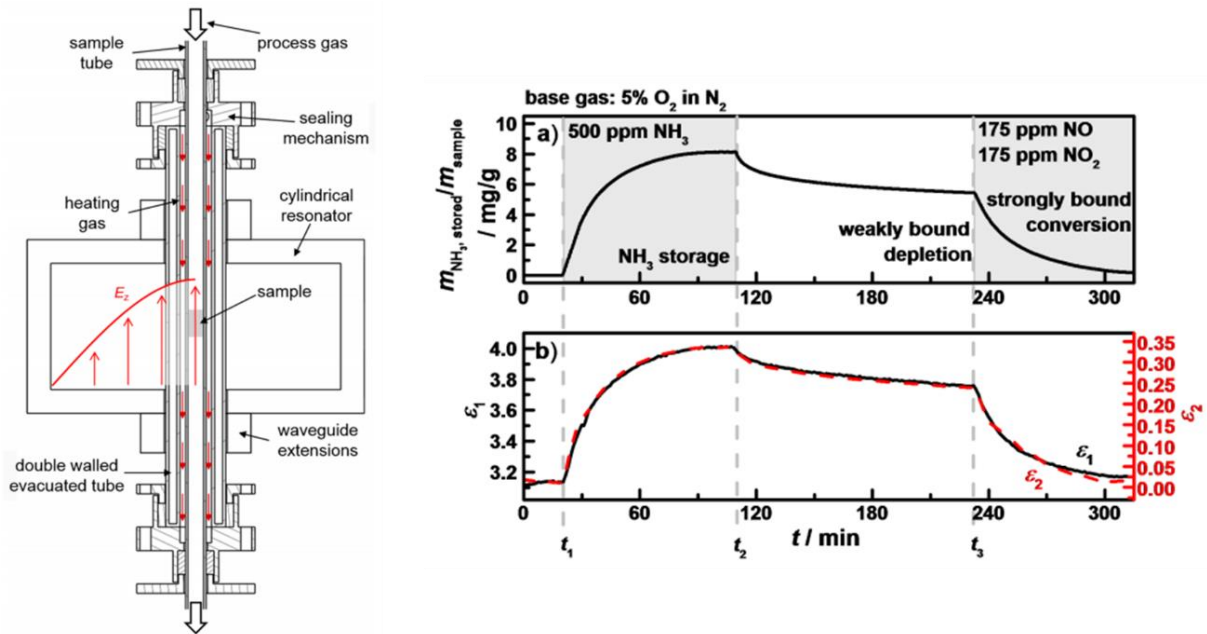


Figure 2.32 Cavité cylindrique et corrélation entre quantité d'ammoniac adsorbé et variations de propriétés diélectriques [CHE15a, DIE15].

2.2.3.2. État de l'art sur les capteurs de gaz basés sur les microondes

Historiquement, les premières publications portant sur la détection en atmosphère gazeuse sont dédiées aux capteurs d'humidité. Ces travaux remontent jusqu'à 1987 où Toropainen et al. ont présenté une cavité microondes miniaturisée dont la fréquence de résonance est décalée proportionnellement à l'humidité de l'air (Figure 2.33). Ces résultats démontraient déjà que les variations des propriétés diélectriques en phase gazeuse sont très faibles, dans ce cas de l'ordre du pour mille. D'autres travaux ont commencé à tirer profit de l'essor des circuits planaires au début des années 2000. On citera notamment Bernou et al. dont le capteur consiste en l'association d'un résonateur et d'un matériau sensible de type polyimide déposé à sa surface [BER00].

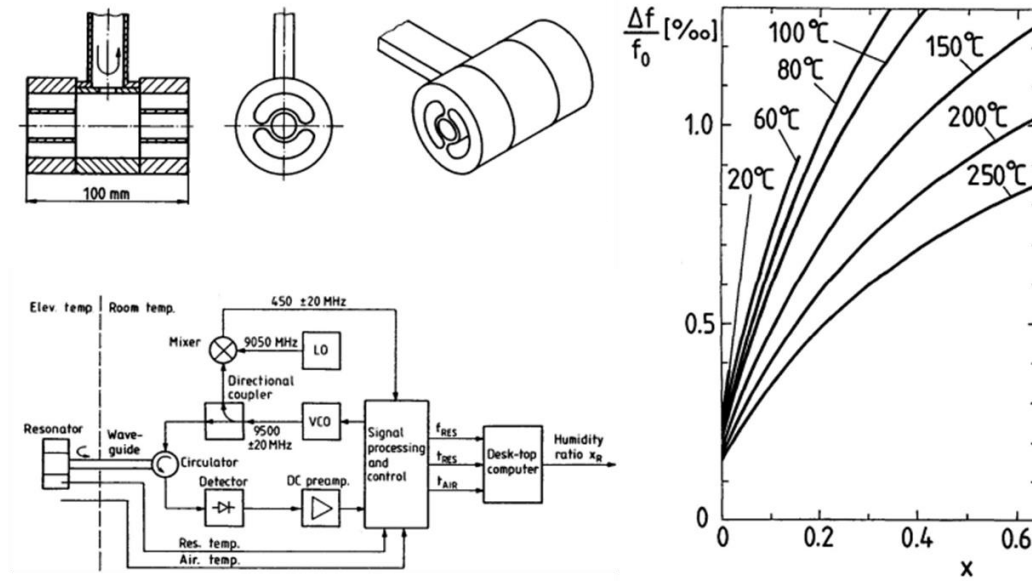


Figure 2.33 Capteur, dispositif expérimental et réponse en fonction du taux d'humidité [TOR87].

Les travaux dédiés à la détection de polluants gazeux ont commencé au début des années 2000. Chopra et al. ont démontré la faisabilité d'un capteur de gaz par microondes au moyen d'un résonateur recouvert de nanotubes de carbone [CHO04, PIC05]. L'intégralité des gaz auxquels le capteur a été exposé en atmosphère statique, à savoir hélium, argon, azote, oxygène, ammoniac, monoxyde de carbone, bromopropane et acétone, a provoqué un décalage de la résonance vers les basses fréquences (Figure 2.34). Le décalage maximal observé est de 45 MHz pour la résonance située à 4 GHz pour une exposition à 1500 ppm d'acétone, ce qui correspond à une réponse de l'ordre du pourcent.

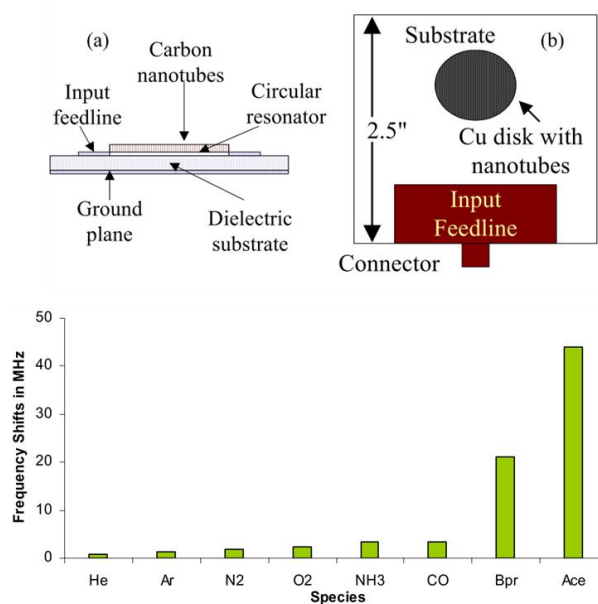


Figure 2.34 Dispositif de Chopra et al. et réponse à l'exposition à divers gaz (1500 ppm) [CHO04].

Le nombre de publications annuelles sur la détection de gaz par microondes a augmenté après le début des années 2010. Notamment, les travaux de Lee et al. proposent une approche originale où le matériau sensible, des nanotubes de carbone fonctionnalisés, n'est déposé qu'à l'entrée d'un stub adjoint à une antenne patch [LEE11b]. Ce dispositif a permis de détecter avec succès des concentrations d'ammoniac entre 50 et 100 ppm. La thématique a par la suite été reprise par des laboratoires sud-coréens ayant une expertise reconnue dans les biocapteurs. Ainsi, les travaux de Kim et al. proposent un capteur d'éthanol composé d'un résonateur à deux anneaux interrompus alimenté par une microstrip et recouvert d'un polymère conducteur de type PEDOT:PSS [KIM14b] (Figure 2.35). De même, les travaux de Lee et al. proposent un autre capteur d'éthanol basé sur un coupleur hybride recouvert du même matériau sensible [LEE14b]. Plus d'articles seront succinctement présentés dans le Tableau 2.5 en fin de partie.

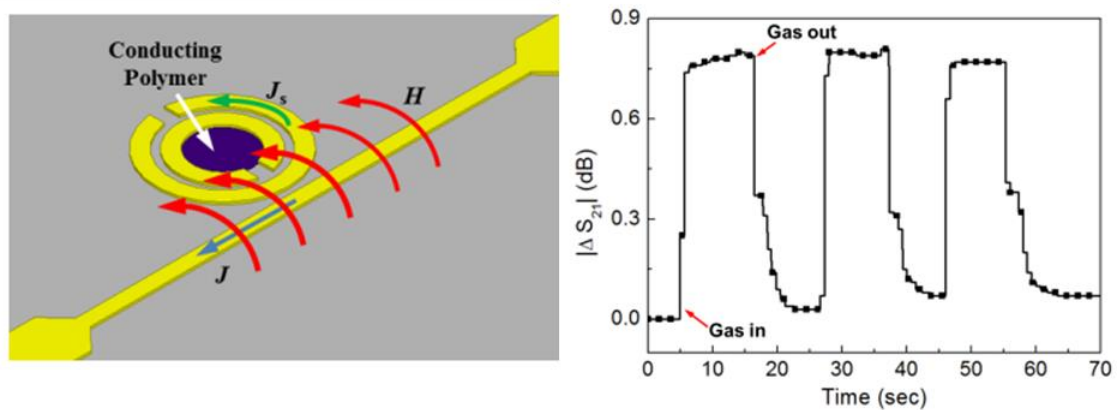


Figure 2.35 Dispositif de Lee et al. et réponse du capteur à l'introduction de 100 ppm d'éthanol [KIM14b].

La thématique restant récente, les conditions expérimentales sont très hétérogènes et ne sont pas toujours correctement indiquées. Il est par conséquent parfois difficile de discerner les travaux réalisés en atmosphère statique ou dynamique.

De plus, la plupart des travaux portant sur la détection de gaz par microondes ne tirent globalement pas profit de l'aspect large bande de la technologie. Effectivement, la majorité des articles ne traitent qu'une fréquence de résonance associée à la structure propagative qu'ils ont retenue. Dans le même ordre d'idée, l'aspect multivariable des capteurs microondes (amplitude, phase, etc.) est souvent laissé de côté et résumé à des variations d'amplitude ou des décalages de fréquence de résonance. Ceci à l'exception notable des travaux de Chen et al. qui utilisent une capacité interdigitée recouverte par différents polymères dérivés des siloxanes pour mesurer des décalages en fréquence ainsi que des distorsions de phase en présence de benzène, d'éthanol ou encore de méthanol [CHE15b].

Plus récemment, une équipe de l'Université d'Alberta (Canada) a développé une technologie de capteurs basés sur les microondes appliquée à divers domaines, des liquides aux solides, dont le domaine de la détection de polluants gazeux. Leurs travaux ont notamment débuté avec l'utilisation d'un résonateur recouvert de PDMS et couplé à une ligne microstrip interrompue [SOH14]. Cette configuration a montré une sensibilité à l'acétone pour des concentrations comprises entre 5300 et 265000 ppm, ainsi que pour l'éthanol pour des concentrations comprises entre 1460 et 72930 ppm, avec des variations de fréquence de résonance inférieures au pourcent (Figure 2.36). Ces variations correspondent à des variations de permittivité relative effective de l'ordre de 10^{-3} [ZAR15].

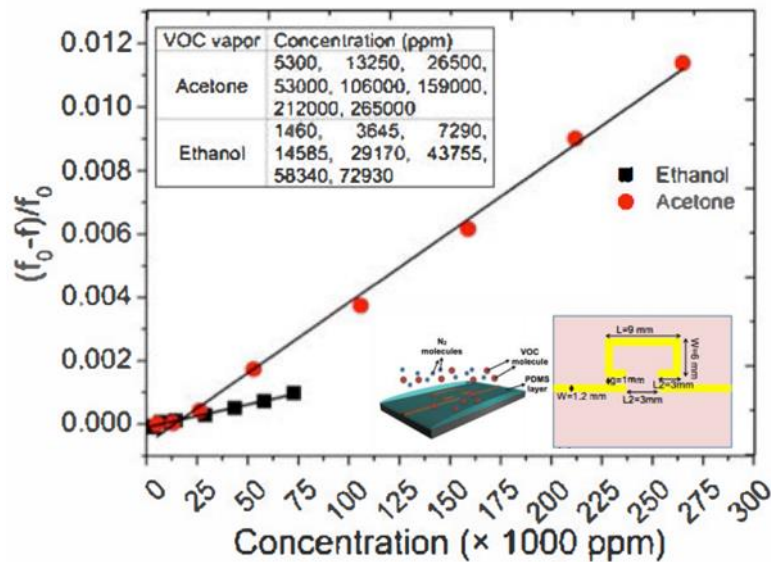


Figure 2.36 Dispositif utilisé par Sohrabi et al. et réponse du capteur à l'éthanol et à l'acétone [SOH14].

La thématique a enfin été abordée en Pologne au sein de l'Université de Cracovie. Les travaux de Rydosz et al. décrivent une démarche originale où la cellule de mesure dans laquelle est injecté le gaz est très proche des dimensions du capteur [RYD16b]. Le capteur en lui-même est constitué d'une capacité interdigitée sur laquelle est déposée une couche de phtalocyanine. Cette configuration a été exposée à des concentrations d'éthanol, de méthanol, et d'acétone, avec des réponses particulièrement élevées dans le cas de l'acétone. Effectivement, le capteur propose à 8,6 GHz un décalage en fréquence supérieur à 200 MHz pour une exposition à seulement 25 ppm d'acétone, ce qui est près de cinq fois supérieur à la réponse du même capteur à l'éthanol ou au méthanol. Les auteurs ont estimé par retrofitting que cette variation équivaut à un changement de permittivité relative de 1 à 3, correspondant à un décalage de 380 MHz de la fréquence de résonance

Chapitre 2 : Microondes et capteurs chimiques basés sur les microondes

pour le S_{11} , ainsi qu'à une augmentation d'angle de pertes de 0,003 à 0,175, correspondant à une variation de 4,5 dB. Ces réponses élevées montrent qu'une configuration où l'enceinte recevant le gaz fait partie intégrante du capteur offre une augmentation significative de la sensibilité du capteur. La question de l'intégrité de la couche sensible est toutefois posée, puisqu'un manque de réversibilité semble apparaître après l'injection de 25 ppm d'acétone et que les variations de permittivité complexe semblent étonnamment élevées. Ces travaux ont été poursuivis en adaptant un réflectomètre six-ports au dispositif (Figure 2.37), permettant de s'affranchir de l'utilisation d'un analyseur de réseau [STA17]. Toutefois, bien que cette approche soit prometteuse en termes de miniaturisation et d'intégration, elle supprime la possibilité de mesures en larges bandes.

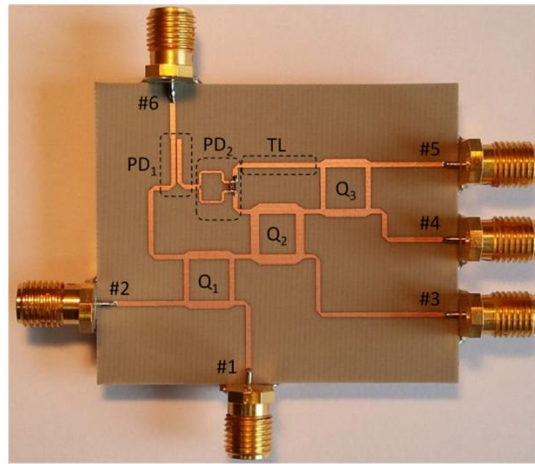


Figure 2.37 Réflectomètre six-ports utilisé par Staszek et al. [STA17].

En conclusion, les capteurs de gaz basés sur les microondes proposent des réponses beaucoup plus faibles que les capteurs de liquide ou les biocapteurs. Cela s'explique par les faibles épaisseurs d'interaction entre le matériau sensible et les molécules adsorbées, qui induisent des variations de permittivité relative généralement évaluées à des valeurs très en dessous du pourcent. La littérature ne laisse que très peu de place à la compréhension des processus physico-chimiques impliqués dans la réponse du capteur et leurs conséquences en termes de propriétés diélectriques. En outre, l'aspect large bande n'est que très peu exploité, et il n'y a pas d'étude précise sur l'intérêt de cet aspect large bande en termes de sélectivité des capteurs de gaz.

Tableau 2.5 Publications portant sur l'utilisation de capteurs de gaz basés sur les microondes.

Réf.	Année	Design	Cible	Matériau sensible	Quantitatif	Gamme	Type de réponse	Bande de fréquence
ALO14	2015	Planar disk resonator	Ammoniac	Nanotubes de carbone	Oui	4 - 32%	S_{11} variation de parties réelle et imaginaire S_{11} décalage en fréquence S_{11} variation d'amplitude	5,5 GHz
BAR11	2011	Coplanar waveguide	Ammoniac	Phtalocyanine de cobalt	Oui	100 - 1000 ppm	S_{11} variation de parties réelle et imaginaire	6 - 10 GHz
CHE15b	2015	Interdigital capacitor	Benzène Ethanol Méthanol	Siloxane-based polymers	Oui	500 - 5000 ppm	S_{11} variation d'amplitude S_{11} décalage de la fréquence de résonance S_{11} variation du steady-state delay response	6,7 GHz
CHO04	2004	Microwave resonator	Hélium Argon Azote Oxygène Ammoniac Monoxyde de carbone Bromopropène Acétone	Nanotubes de carbone	Oui (ammoniac)	100 - 1400 ppm	S_{11} décalage en fréquence	4 GHz
DRA07	2007	Coplanar waveguide	Azote	Nanotubes de carbone	Non	?	S_{11} décalage de phase	60 GHz
FON15	2015	Coplanar waveguide	Toluène	Zéolite	Oui	50 - 500 ppm	S_{11} variation de parties réelle et imaginaire	2 - 10 GHz

Chapitre 2 : Microondes et capteurs chimiques basés sur les microondes

Réf.	Année	Design	Cible	Matériau sensible	Quantitatif	Gamme	Type de réponse	Bande de fréquence
JOU07	2007	Coaxial structure	Ethanol Toluène Eau	Zéolite SnO2 SrTiO3 TiO2 ZnSO4 ZrO2	Oui	10 - 60 mbar	S ₁₁ variation de parties réelle et imaginaire	1 - 3 GHz
LEE11b	2011	Patch antenna	Ammoniac	Nanotubes de carbone	Oui	50 - 100 ppm	S ₁₁ décalage en fréquence	4,6 GHz
LEE14b	2014	Hybrid coupler	Ethanol	Polymère conducteur (PEDOT:PSS)	Non	100 ppm	S ₁₁ décalage de phase S ₁₁ variation d'amplitude	1,5 - 3 GHz
KIM14	2014	Double split-ring resonator	Ethanol	Polymère conducteur (PEDOT:PSS)	Non	100 ppm	S ₂₁ décalage en fréquence S ₂₁ variation d'amplitude	15 GHz
PAR14b	2014	Multiple split-ring resonator	Ammoniac	Nanotubes de carbone	Non	?	S ₁₁ décalage en fréquence	2,5 GHz
PIC05	2005	Microwave resonator	Hélium Argon Azote Oxygène Ammoniac Monoxyde de carbone Bromopropane Acétone	Nanotubes de carbone	Oui	ppm	S ₁₁ décalage en fréquence	3,9 GHz

Réf.	Année	Design	Cible	Matériau sensible	Quantitatif	Gamme	Type de réponse	Bande de fréquence
RAU15	2015	Interdigital capacitor	Ammoniac	V2O5-WO3 sur TiO2 anatase	Non	500 ppm	S ₁₁ décalage en fréquence S ₁₁ variation d'amplitude	1,9 GHz
ROS13	2013	Coplanar waveguide	Ammoniac Toluène	Phtalocyanine de cobalt	Oui	100 - 500 ppm 500 - 2000 ppm	S ₁₁ variations de parties réelle et imaginaire	3 - 4 GHz
RYD16b	2016	Interdigital capacitor	Ethanol Méthanol Acétone	Phtalocyanine	Oui	5 - 25 ppm	S ₁₁ décalage en fréquence S ₁₁ variation d'amplitude	6 - 10 GHz
SOH14	2014	Microstrip coupled ring resonator	Acétone	PDMS	Oui	5300 - 265000 ppm	S ₂₁ décalage en fréquence S ₂₁ variation d'amplitude	5,5 GHz
ZAR15	2015	Microstrip coupled ring resonator	Acétone	PDMS	Oui	50000 - 260000 ppm	S ₂₁ décalage en fréquence S ₂₁ variation d'amplitude	5,2 GHz
ZAR16	2016	Microstrip coupled ring resonator	Méthanol Ethanol 2-propanol	TiO2	Oui	400 - 10000 ppm	S ₂₁ décalage en fréquence S ₂₁ variation de facteur de qualité	5,1 GHz

Chapitre 3 : Développement du banc de mesure et traitements des données

Dans ce chapitre, nous aborderons la refonte totale du banc de mesure qui a conduit à une forte diminution du bruit présent sur nos signaux. Cette refonte a impliqué la conception d'une nouvelle cellule de mesure ainsi que d'une nouvelle interface de contrôle. Nous expliquerons également les traitements des données créés lors de ces travaux afin d'exploiter aux mieux les données collectées lors des mesures en présence de gaz.

Sommaire :

Chapitre 3 : Développement du banc de mesure et traitements des données	107
3.1. Gestion du flux pollué et des profils de concentration	110
3.2. Développement d'une nouvelle cellule de mesure.....	113
3.3. Acquisition des données.....	116
3.3.1. Analyseurs de réseau	116
3.3.1.1. Définition des paramètres S	117
3.3.1.2. Architecture d'un analyseur de réseau vectoriel	118
3.3.1.3. Notre analyseur de réseau	120
3.3.2. Interface LabVIEW	121
3.4. Traitement des données.....	124
3.4.1. Calcul et analyse de spectres différentiels	124
3.4.1.1. Que disent les spectres différentiels sur les variations diélectriques ?	125
3.4.1.2. Peut-on dissocier décalage en fréquence et variation d'amplitude ?	130
3.4.2. Traitement temporel à une fréquence.....	132
3.4.3. Suivi d'une fréquence de résonance et du facteur de qualité	133
3.4.4. Etablissement de cercles de résonance	135
3.4.5. Conclusions sur les traitements des données	136

L'un des premiers objectifs de notre travail était d'augmenter de manière significative la sensibilité de notre dispositif. Cet objectif a impliqué une refonte complète du banc de mesure disponible dans l'équipe, présentée dans ce chapitre, et la conception de nouveaux capteurs, qui feront l'objet du chapitre 4.

L'ensemble du dispositif est décrit schématiquement par la Figure 3.1.

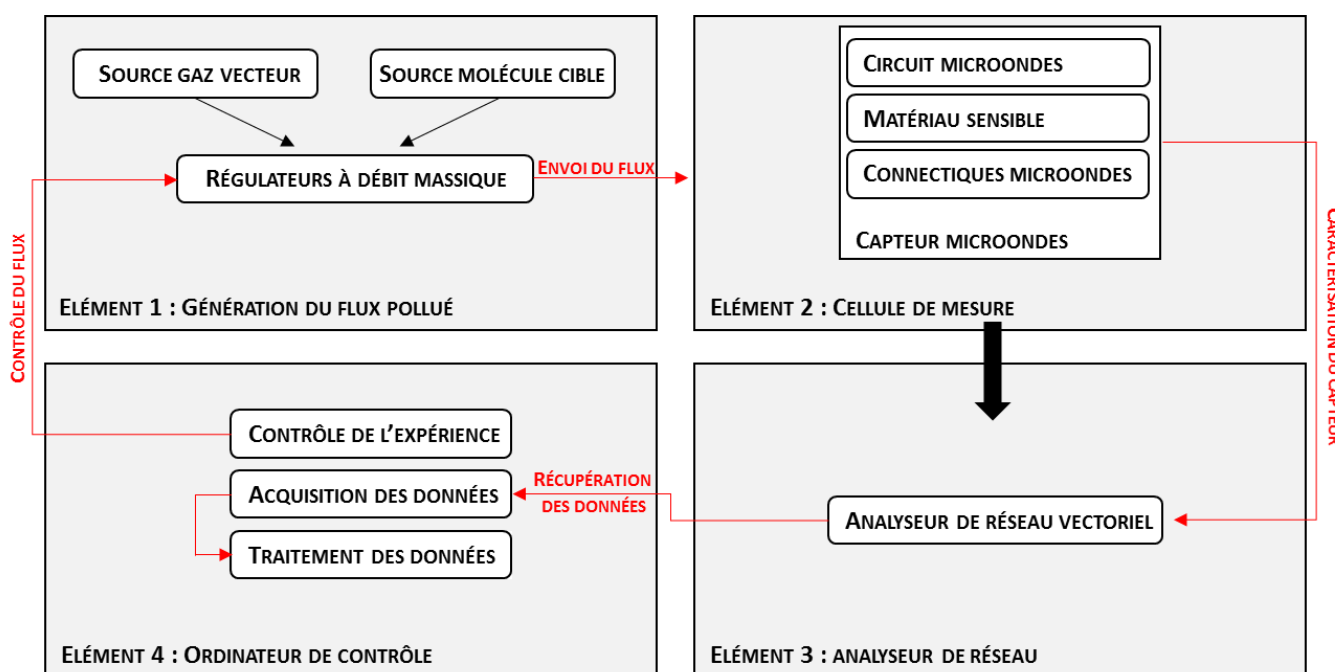


Figure 3.1 Description du banc de mesure.

Élément 1 : le premier élément est relatif à la génération du flux contenant la molécule cible (flux pollué). Le principe consiste à polluer un gaz vecteur pur par un gaz contenant notre cible. Dans notre cas, le gaz vecteur est l'argon et le gaz contenant la cible est un mélange argon – molécule cible. Si jusqu'à maintenant, l'installation n'utilisait qu'une cible, en particulier l'ammoniac ou le toluène, nous avons souhaité prendre en compte l'influence d'interférents potentiels, à savoir l'eau et l'éthanol. L'objectif est de pouvoir envoyer successivement ces trois molécules cibles lors d'une même expérimentation.

Élément 2 : le deuxième élément est la cellule de mesure. Son rôle central est de contenir le capteur, les connectiques auxquelles il est relié et d'accueillir le gaz pollué auquel il sera soumis. Une nouvelle cellule a été conçue pour réduire l'influence de perturbations extérieures (vibrations, température, champs électromagnétiques, etc.) et pour prendre en compte les évolutions du capteur, notamment la migration vers une mesure en réflexion/transmission qui implique deux connectiques microondes.

Éléments 3 et 4 : ils représentent l'outil de mesure du capteur. Actuellement, le banc est configuré pour utiliser un analyseur de réseau vectoriel (élément 3). L'ensemble est interfacé au moyen de LabVIEW assurant un usage aisé pour tout utilisateur (élément 4). La même application LabVIEW gère la génération de flux avec polluant, la mesure en temps réel des paramètres S du capteur. Cette interface a été intégralement revue pour garantir un contrôle complet de l'expérience, notamment au niveau des concentrations envoyées à la cellule, ainsi que pour offrir une première visualisation en temps réel des résultats. Cet aspect de la refonte a fait l'objet de l'encadrement d'un stagiaire de Master 2 Electronique Vision et Automatique à Dijon, Jordan Dufresne [DUF16].

Parallèlement, le traitement des données a été entièrement développé et rationalisé pour faciliter et approfondir l'interprétation des résultats obtenus lors des expériences. Le traitement initial portait sur une analyse monofréquentielle des parties réelle et imaginaire du coefficient de réflexion. Les nouveaux traitements ont étendu cette analyse aux variations d'amplitude, de phase, des décalages en fréquence ou de facteur de qualité. Ils permettent également une analyse sur tout le spectre de l'évolution de ces mêmes grandeurs.

3.1. Gestion du flux pollué et des profils de concentration

Le rôle du banc expérimental est de soumettre le capteur microonde à différentes concentrations de polluants. Ces concentrations doivent être parfaitement contrôlées et délivrées au capteur à un flux constant. De plus, l'aspect dynamique de ce banc expérimental permet d'établir un profil temporel de concentration à façon. Ce profil définit les concentrations à soumettre au capteur en fonction du temps. Par conséquent, il est possible d'alterner des temps d'expositions à différentes concentrations, allant de 0 ppm (gaz vecteur pur) jusqu'à la concentration imposée par la source contenant le polluant dilué dans l'argon.

Le banc expérimental décrit en Figure 3.2 permet de réaliser des expériences de détection de polluant en envoyant à la cellule de mesure des flux gazeux à différentes concentrations. Ce banc est constitué de deux entrées dirigées vers une électrovanne. En effet, la technologie RDM n'assure pas une transition d'un état haut à bas et réciproquement en quelques secondes. Pour pallier à cela, l'électrovanne (4 voies) à air comprimé effectue la transition dans l'échelle de temps demandée sans

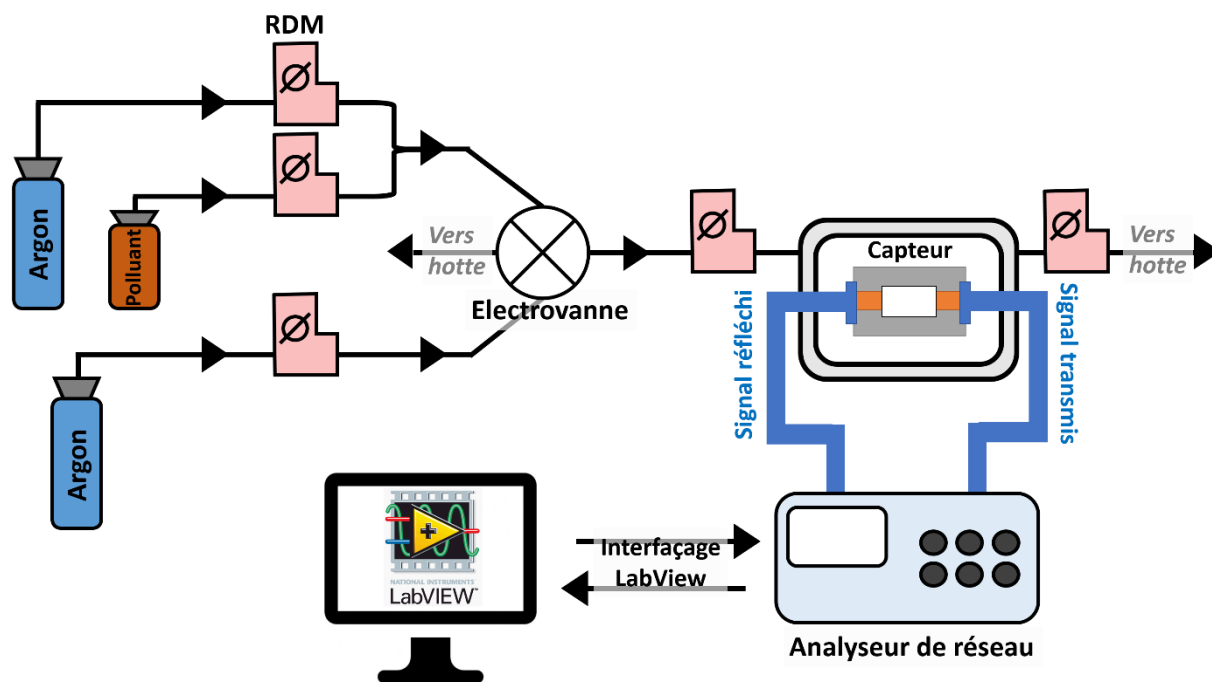


Figure 3.2 Banc de mesure dynamique.

régime transitoire significatif. La première entrée de l'électrovanne consiste en un flux d'argon pur, servant de gaz vecteur, permettant de réaliser des phases expérimentales en absence totale de polluant. Ce flux est régulé à 0,5 L/min via un régulateur à débit massique (RDM Bronkhorst EL-Flow). La seconde entrée consiste en un flux d'argon contenant une concentration contrôlée de polluant. Cette concentration est générée en amont de l'électrovanne par deux RDM, contrôlant respectivement le flux issu d'une bouteille d'argon pur et celui d'une bouteille d'argon contenant x ppm du polluant ciblé. Ces deux flux sont mélangés grâce à un connecteur en T. La somme des deux flux étant fixée à 0,5 L/min, il est possible d'obtenir une concentration voulue selon les relations suivantes :

Concentration bouteille polluant : x ppm

Concentration voulue : $\frac{x}{n}$ ppm

Débit bouteille polluant : $\frac{0,5}{n}$ L.min⁻¹

Débit bouteille argon pur : $0,5 \frac{(n-1)}{n}$ L.min⁻¹

Le banc expérimental permet de travailler avec trois bouteilles contenant chacune une molécule cible différente et de les utiliser au sein d'une même expérience. Ces trois bouteilles contiennent respectivement des concentrations d'ammoniac, d'eau et d'éthanol dilués dans l'argon.

Le rôle de l'électrovanne est d'assurer l'échange entre le gaz vecteur pur et le flux pollué. Une première position de l'électrovanne permet d'envoyer l'argon sous la hotte et le flux pollué dans la cellule. La seconde position autorise le cheminement inverse. L'électrovanne permet donc de rester à flux constant de 0,5 L/min lors du changement de flux envoyé à la cellule de mesure.

La présence de deux contrôleurs à débit massique placés respectivement en amont et en aval de la cellule de mesure constitue un moyen simple de contrôler les variations de pression et les fuites potentielles durant les expériences. Effectivement, un débit plus faible en sortie qu'en entrée trahit la présence d'une fuite, tandis qu'un débit plus fort en sortie qu'en entrée traduit une surpression au niveau de la cellule. La Figure 3.3 présente les flux mesurés en sortie de bouteille d'argon ainsi qu'en entrée et sortie de cellule dans le cas d'une injection de 0,5 L/min d'argon dans la cellule. À $t = 15$ s, la bouteille d'argon est ouverte et un flux de 0,5 L/min s'installe dans le RDM qui lui est associé. Le flux en entrée de cellule augmente quasi instantanément et se stabilise autour de 0,5 L/min après 15 secondes. Le flux en sortie de cellule augmente une seconde après le flux d'entrée, à $t = 16$ secondes. Cela signifie qu'une légère surpression existe dans la cellule pendant une seconde après une première injection de gaz. Le flux en sortie se stabilise autour de 0,5 L/min après environ 30 secondes, signifiant que les flux entrant et sortant ont atteint un équilibre et qu'il n'y a pas de fuite dans la cellule. Cette valeur correspond au temps de renouvellement de la cellule.

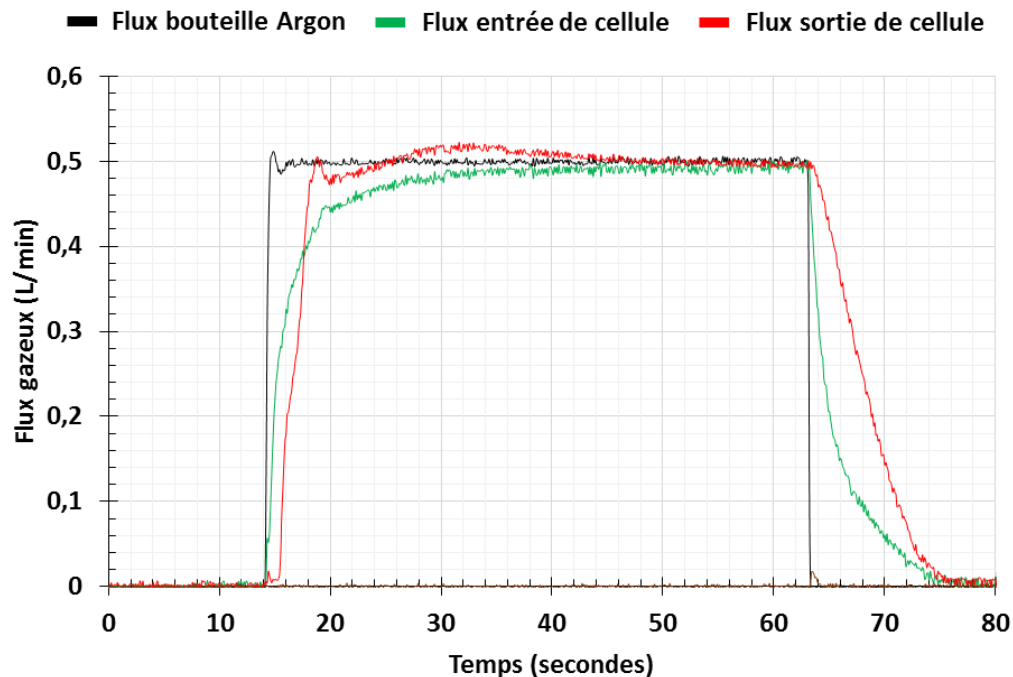


Figure 3.3 Flux en sortie de bouteille, en entrée de cellule et en sortie de cellule après une injection d'argon.

3.2. Développement d'une nouvelle cellule de mesure

La cellule de mesure utilisée durant les premières expérimentations est la deuxième génération de cellule qui avait été conçue et utilisée par Guillaume Barochi durant la précédente thèse portant sur les capteurs microondes [BAR13]. Son rôle est de confiner le capteur dans une enceinte hermétique où sera envoyé le gaz et d'accueillir les connectiques microondes nécessaires aux mesures par analyseur de réseau. Cette cellule de 300 mL a pour avantage d'être simple d'utilisation et a permis de valider le concept de la détection de gaz par transduction microonde (Figure 3.4). La cellule est-elle même était introduite dans une plus grande cellule INOX avec absorbant microondes pour confiner électromagnétiquement la cellule de gaz. Il est à noter que la fréquence de résonance de la cellule INOX avoisinait les 7 GHz soit le milieu de notre spectre d'intérêt. De ce fait, mais aussi à cause de la difficulté du montage, cette protection CEM (compatibilité électromagnétique) fut abandonnée.

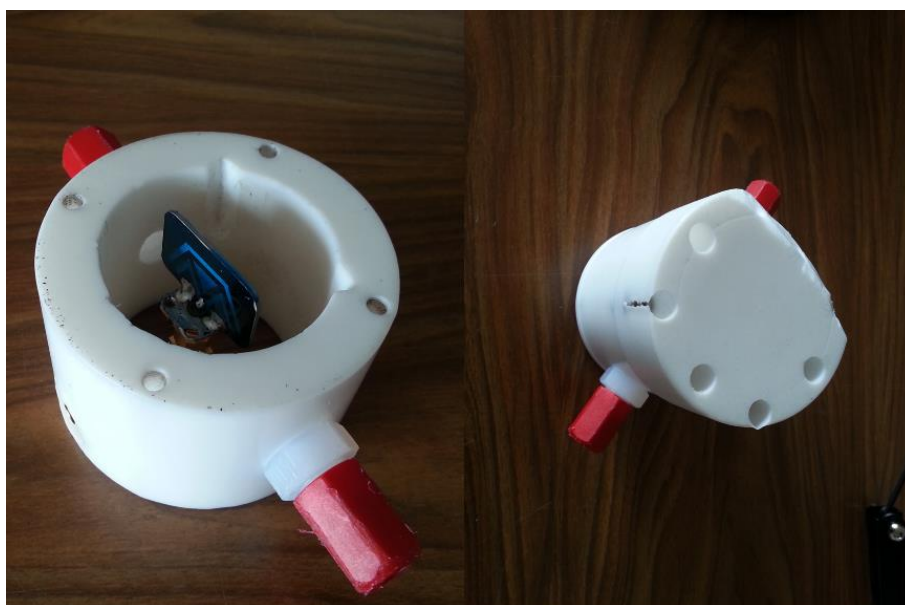


Figure 3.4 Ancienne cellule de mesure adaptée aux mesures en réflexion.

Néanmoins, de par sa simplicité, sa taille et sa forme cylindrique, la cellule a rapidement souffert d'une forte sensibilité aux perturbations illustrées par la Figure 3.5. Ces perturbations sont les suivantes :

Chapitre 3 : Développement du banc de mesure et traitements des données

- Compatibilité électromagnétique. Les équipements scientifiques des autres équipes et des autres expérimentateurs, ainsi que les divers équipements informatiques présents dans l'environnement de la cellule conduisent à des variations de signal spontanées, prenant souvent la forme d'un Dirac. Des mesures de rayonnement au moyen d'analyseurs de spectre ont conduit à identifier les sources de perturbations.
- Variations de température. Les variations de la température ambiante au sein d'une journée classique et a fortiori durant l'utilisation de fours dans des salles adjacentes provoquent sur la durée des variations progressives du signal.
- Vibrations. Les mouvements proches de la cellule, qu'ils soient provoqués par des manipulateurs ou par le fonctionnement dans des salles adjacentes de hottes, pompes, soutes à produits, conduisent à des variations brutales du signal, qui relaxent après la fin de la perturbation mécanique.
- Mouvement des câbles. La calibration se faisant en dehors de la cellule, le risque de mouvement des câbles de mesure après calibration et lors de leur fixation à la cellule est très élevé. De même, les mouvements durant les expérimentations sont très plausibles, et exalte les conséquences des vibrations citées plus haut. Ces mouvements conduisent à une augmentation conséquente du bruit lorsqu'ils interviennent entre la calibration et la fixation des câbles, puis à des variations brutales du signal lors des mesures sous gaz.
- Fuites de gaz. La fermeture de la cellule se faisant au moyen d'un pas de vis et non d'un joint compressé, la cellule n'est pas parfaitement hermétique et une fuite significative de gaz peut conduire à une légère dérive du signal dans le temps.

Ces perturbations, illustrées par la Figure 3.5, sont d'autant plus nuisibles que la réponse du capteur en présence d'ammoniac est faible. Dans une logique d'optimisation, il est donc nécessaire d'améliorer l'ensemble du dispositif pour augmenter le rapport signal sur bruit du capteur. Il est ainsi indispensable dans un premier temps de concevoir une cellule de mesure moins sensible aux perturbations. De plus, la nouvelle cellule doit être compatible avec des mesures en transmission.

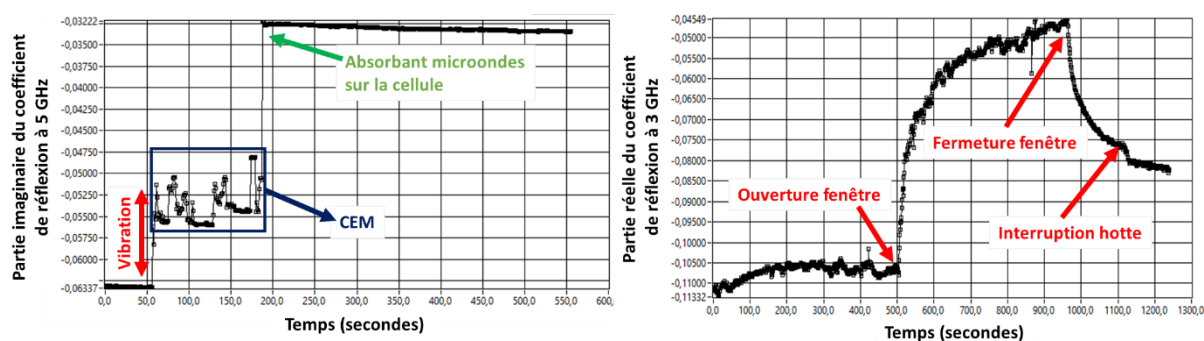


Figure 3.5 Perturbations subies par un capteur inséré dans l'ancienne cellule de mesure.

Une nouvelle cellule répondant à ces problématiques a donc été conçue (Figure 3.6) Son volume a été abaissé à 100 mL pour maintenir un temps de renouvellement théorique inférieur à 30 secondes (pour un flux de 0,5 L/min). En outre, les dimensions et particulièrement la hauteur de cellule ont été pensées afin de maximiser l'arrivée du gaz sur la surface du capteur. Une asymétrie entre l'entrée et la sortie du flux permet de forcer une trajectoire du flux à la surface du capteur.

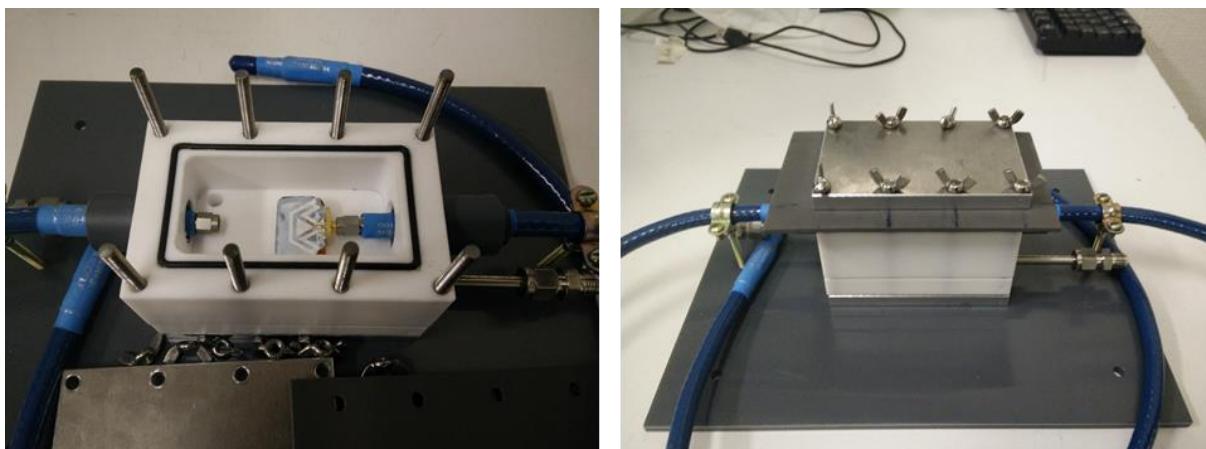


Figure 3.6 Nouvelle cellule de mesure répondant aux problématiques soulevées durant les premières expérimentations.

Les problèmes de compatibilité électromagnétique sont fortement limités par l'utilisation d'un absorbant microondes (Emerson & Cuming) et surtout d'une plaque métallique d'un centimètre d'épaisseur positionnée sur le couvercle de la nouvelle cellule. Cette plaque métallique à la masse couplée à un joint compressible et à l'utilisation de papillons de serrage permet également de fortement réduire les problèmes de fuites dont pourrait être victime la cellule de mesure.

L'épaisseur du téflon a été augmentée par rapport à l'ancienne cellule, permettant de modérer les effets de température (isolation thermique). La cellule de mesure est fixée au plan de travail grâce à huit vis traversantes sur lesquelles viennent se fixer les papillons de serrage, ce qui limite très nettement les problèmes de vibrations perçues par la cellule. Le volume total accessible au gaz est de l'ordre de 100 mL, ce qui permet de diminuer les temps de renouvellement et donc de réaliser des expérimentations sous gaz en un temps plus court.

Enfin, les câbles sont fixés à l'intérieur de la cellule au moyen de joints hermétiques, permettant d'une part de supprimer les mouvements des câbles en réalisant la calibration à l'intérieur de la cellule, et d'une autre de limiter à nouveau les risques de fuites. Ces câbles sont reliés à l'analyseur de réseau décrit dans le paragraphe suivant.

3.3. Acquisition des données

3.3.1. Analyseurs de réseau

Les analyseurs de réseau sont des instruments mesurant les paramètres électriques d'un circuit. En règle générale, ils sont conçus pour fonctionner à haute fréquence, pouvant s'élever jusqu'au THz pour certains analyseurs. Ils sont particulièrement utilisés pour évaluer les performances de dispositifs électriques tels que des filtres ou des amplificateurs, notamment en mesurant leurs coefficients de répartition (paramètres S) ou d'impédance (paramètres Z).

On distingue deux types d'analyseurs de réseau : l'analyseur de réseau scalaire (SNA), uniquement apte à mesurer des amplitudes et l'analyseur de réseau vectoriel (VNA) qui peut quant à lui cumuler mesures en phase et mesures en amplitude (Figure 3.7).

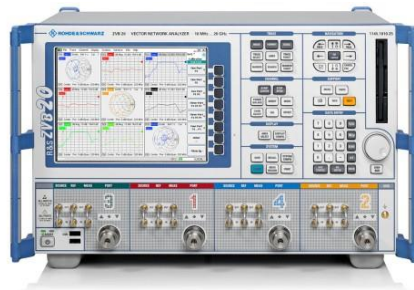


Figure 3.7 Exemple de l'analyseur de réseau vectoriel ZVB20 (Rohde & Schwarz).

3.3.1.1. Définition des paramètres S

Les circuits électriques analysés par VNA se décrivent sous la forme d'un quadripôle caractérisé par différents paramètres, dont les deux matrices Z et S citées précédemment. Celles-ci s'articulent autour des deux schémas de principe décrits dans la Figure 3.8.

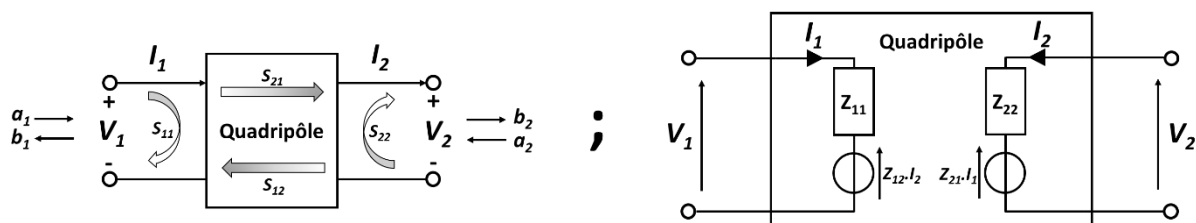


Figure 3.8 À gauche, exemple d'un circuit quadripolaire avec paramètres S, tensions, courants, et ondes définis aux deux ports. À droite, le schéma équivalent en impédances (paramètres Z).

Dans ces schémas, V_1 , V_2 sont les tensions aux ports 1 et 2 du quadripôle, I_1 , I_2 les courants traversant ces ports, a_1 , a_2 les ondes incidentes aux ports et enfin b_1 , b_2 les ondes sortantes. À l'instar d'une onde lumineuse, une onde hyperfréquence incidente a_1 pourra être partiellement réfléchi (onde b_1) et transmise (onde b_2) par le quadripôle.

À partir des quatre valeurs de courants et tensions, on définira les paramètres Z comme étant la matrice d'impédance reliant V_1 et V_2 à I_1 et I_2 respectivement (équations 1 et 2).

$$V_1 = Z_{11} \cdot I_1 + Z_{12} \cdot I_2 \quad (1)$$

$$V_2 = Z_{21} \cdot I_1 + Z_{22} \cdot I_2 \quad (2)$$

Si l'on cherche par exemple à déterminer Z_{11} , il faut être en mesure de calculer le ratio V_1/I_1 lorsque I_2 est nul. Par conséquent, la mesure des paramètres Z à un port d'entrée donné implique que le port de sortie soit placé en circuit ouvert, ce qui est risqué pour le dispositif [AGI07].

Les paramètres S sont quant à eux définis à partir des quatre grandeurs d'ondes (dites « de Kurokawa ») incidentes et sortantes (équation 3 et 4). On parle de coefficients de réflexion pour les paramètres S_{11} et S_{22} , et de transmission pour les paramètres S_{12} et S_{21} .

$$b_1 = S_{11} \cdot a_1 + S_{12} \cdot a_2 \quad (3)$$

$$b_2 = S_{21} \cdot a_1 + S_{22} \cdot a_2 \quad (4)$$

Cette fois, si l'on cherche par exemple à déterminer S_{11} , il faut être en mesure de calculer le ratio b_1/a_1 lorsque a_2 est nul. Par conséquent, la mesure des paramètres S à un port d'entrée donné implique que le port de sortie soit chargé à 50 ohms, ce qui est prévu par l'architecture d'un VNA

[AGI07]. La mesure de la matrice S a donc l'avantage d'être facilement réalisable. De plus, s'il existe bien sûr de nombreux autres paramètres caractéristiques d'un circuit sous test, tels que les matrices de transfert, d'admittance, hybride, ou encore hybride inverse, leurs expressions et les tables de conversion à partir des paramètres S sont facilement trouvables dans la littérature [FRI94].

3.3.1.2. Architecture d'un analyseur de réseau vectoriel

Les analyseurs de réseau vectoriels sont généralement dotés de deux ou quatre ports, permettant par exemple de mesurer les paramètres S (S_{11} , S_{22} , S_{21} et S_{12}) d'un dispositif sous test. On peut imaginer l'architecture du VNA comme la réunion de trois blocs fonctionnels assurant chacun l'une des trois fonctionnalités indispensables à la mesure : la génération du signal hyperfréquence, l'acheminement de ce signal jusqu'au dispositif sous test et enfin la réception des signaux transmis et/ou réfléchis par le dispositif. Le fonctionnement simplifié d'un analyseur de réseau vectoriel est schématisé dans la Figure 3.9. Puisque la mesure des paramètres S nécessite qu'une charge de 50 ohms soit appliquée au port de sortie, un switch permet de basculer les ports entre le générateur et une charge 50 ohms. Ainsi, le port d'entrée (port 1 dans la Figure 3.9) devient le port de sortie à l'activation du switch, et inversement.

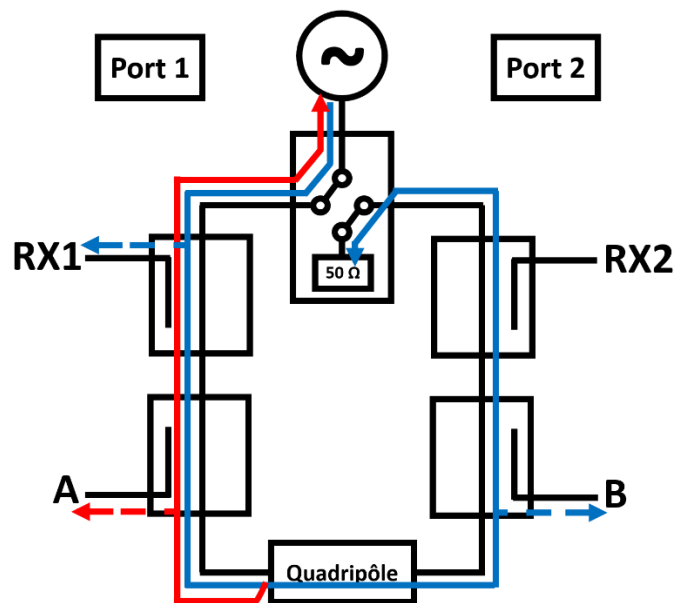


Figure 3.9 Schéma de principe du VNA.

Génération du signal hyperfréquences : la génération du signal se fait au moyen d'une source dont le rôle est de fournir au système un stimulus sinusoïdal balayé sur une gamme de fréquences et à une puissance définie par l'utilisateur. Il existe deux types de source : les sources balayées en fréquence reposant sur un oscillateur commandé en tension (VCO) et les sources synthétisées qui sont beaucoup plus précises et performantes. Les premiers analyseurs de réseau ne possédaient pas leur propre source et étaient couplés à un générateur annexe. Aujourd'hui, la plupart des VNA intègrent leur propre source.

Acheminement et séparation des signaux : les éléments permettant la séparation des signaux relatifs au dispositif sous test ont deux rôles principaux. Le premier est d'échantillonner une part du signal incident afin d'établir le signal de référence. Ce rôle peut être assuré au moyen de diviseurs. Le second rôle est de séparer les ondes incidentes des ondes renvoyées par le dispositif. Les analyseurs de réseau utilisent des coupleurs directionnels car ceux-ci sont directifs et donc aptes à séparer deux signaux de directions opposées. Le principe est illustré dans la Figure 3.10. Toutefois, il est courant d'utiliser des ponts directionnels qui fonctionnent à plus large bande. Dans le schéma de principe décrit en Figure 3.9, l'onde envoyée au quadripôle est d'abord échantillonnée par le premier coupleur sous la forme d'une onde RX1. Au contact du quadripôle, l'onde est partiellement réfléchiée et échantillonnée par le deuxième coupleur sous la forme d'une onde réfléchiée A, et partiellement transmise et échantillonnée par le troisième coupleur sous la forme d'une onde transmise RX2.

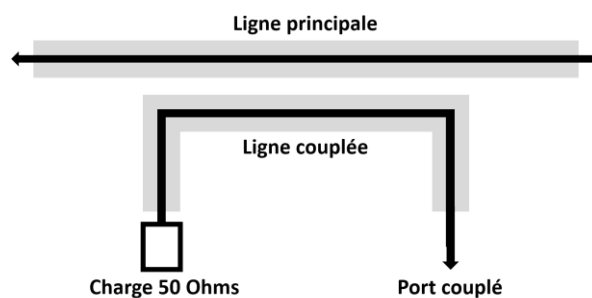


Figure 3.10 Fonctionnement d'un coupleur directionnel.

Réception du signal : la mesure de l'amplitude et de la phase des signaux se fait généralement par le biais de détecteurs superhétérodynes, qui utilisent par définition une fréquence d'oscillation locale différente de la fréquence détectée. L'oscillateur local est utilisé pour convertir le signal détecté vers un signal intermédiaire de plus basse fréquence (mélangeur). Ce signal intermédiaire est ensuite converti de l'analogique vers le digital, à partir duquel sont extraites les

valeurs de phase et d'amplitude. Il est à noter que la mesure de la phase se fait par différence entre le signal étudié et un signal de référence. De cette façon, une valeur de phase et d'amplitude sont récupérées pour chaque paramètre S. L'amplitude du S_{21} par exemple correspond au ratio d'amplitude des ondes b_2 et a_1 . La phase correspond à la différence de phase entre les ondes b_2 et a_1 (Figure 3.11). Un paramètre S est donc une quantité complexe qui se définit également par une partie réelle et une partie imaginaire.

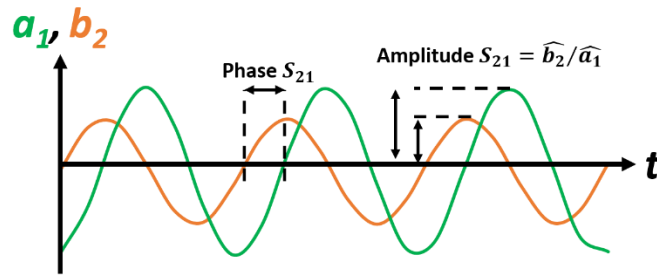


Figure 3.11 Mesure de la phase et de l'amplitude d'un paramètre S.

3.3.1.3. Notre analyseur de réseau

Notre analyseur de réseau vectoriel est un ZVB 20 de Rohde & Schwarz. Cet analyseur est capable de réaliser des mesures sur 4 ports, avec un intervalle fréquentiel s'étendant de 10 MHz à 20 GHz, pour une résolution fréquentielle de 1 Hz à 500 kHz. Le nombre de points d'acquisition peut s'élever jusqu'à 60001. La résolution en dB s'élève à -60 pour le coefficient de réflexion S_{11} et -100 pour le coefficient de transmission S_{21} .

La stabilité de la mesure est estimée par le constructeur à 0,004 dB entre 700 MHz et 8 GHz. Au-delà de 8 GHz, la stabilité est de 0,015 dB ce qui est 3 fois moindre [ROH00].

Notre analyse bibliographique du chapitre 2 portant sur les propriétés diélectriques des phases adsorbées a montré qu'un intervalle de 1 à 8 GHz était susceptible de montrer de fortes variations de permittivité. Pour un meilleur compromis entre mesure large bande, stabilité et faible temps d'acquisition, nous avons donc choisi de couvrir cet intervalle de 1 à 8 GHz avec 5001 points de mesure pris toutes les deux secondes.

Le capteur est relié à l'analyseur de réseau vectoriel au moyen de deux câbles fixés à l'intérieur de la cellule. Avant toute expérimentation, une calibration Short-Open-Load-Thru (SOLT) est réalisée afin de s'exonérer des erreurs systématiques, des erreurs aléatoires et des erreurs de dérives présentes lors des mesures en fréquence. Il est à noter qu'une calibration Thru-Reflected-

Line (TRL) était possible. Cependant, notre choix s'est fixé sur la SOLT car plus pratique et ne nécessitant pas un changement de la géométrie du kit de calibration pour chaque circuit. La sauvegarde des données est réalisée au moyen d'une carte d'acquisition National Instruments (NI USB-6259), couplée à l'interface LabVIEW.

3.3.2. Interface LabVIEW

L'interface LabVIEW régissant les expérimentations sous gaz a été entièrement repensée et recodée pour les besoins de cette thèse. Son rôle est de permettre à l'utilisateur de définir un profil de concentrations qui sera injecté dans la cellule de mesure, ainsi que de collecter les données mesurées par l'analyseur de réseau. L'interface intervient donc autant sur le plan fluïdique que sur le plan mesure microondes.

Le profil de concentration est généré par l'utilisateur au préalable des expérimentations. Cela consiste à définir des intervalles temporels auxquels sont associés des concentrations de polluants. Ils permettent de définir la concentration qui sera injectée dans la cellule à un instant t . Pour chaque segment, l'utilisateur définit deux paramètres : la durée du segment et la concentration associée à ce segment. Le profil complet peut ensuite être enregistré dans un fichier texte, qui sera chargé lors des expérimentations. Cette méthode permet de générer des profils complexes tels que celui représenté dans la Figure 3.12.

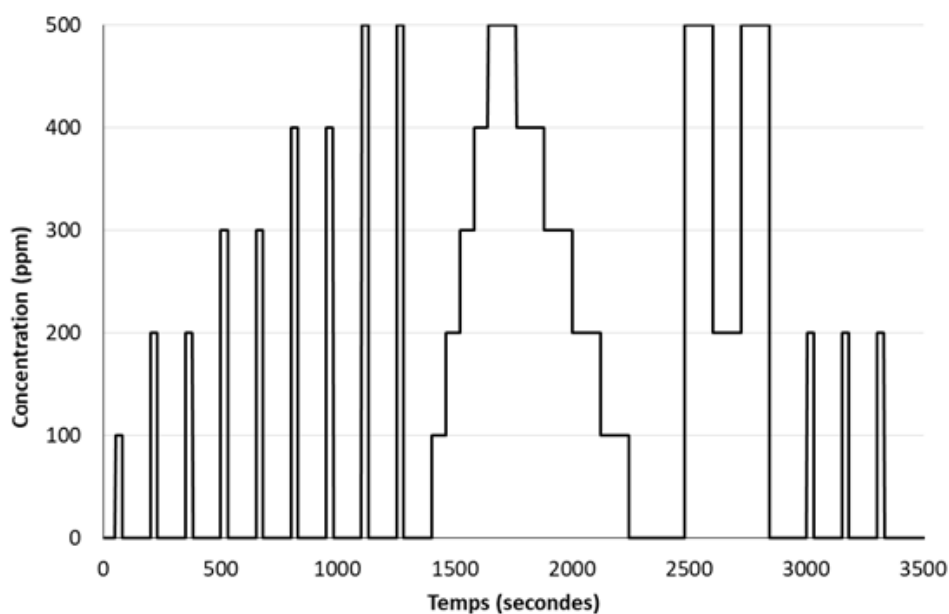


Figure 3.12 Exemple de profil de concentrations réalisé lors des mesures sous gaz.

Chapitre 3 : Développement du banc de mesure et traitements des données

L'utilisation de créneaux de concentration est un standard dans la communauté des capteurs de gaz. D'un point de vue applicatif, on peut assimiler les performances d'un capteur sur ces créneaux à sa capacité à détecter un polluant qui ne devrait pas être présent dans l'air. C'est le cas par exemple de capteurs dont le rôle est de détecter la présence de fuites. La répétition d'une même concentration permet de contrôler la répétabilité de la mesure, tandis que des montées/descentes en concentrations permettent d'évaluer d'autres paramètres tels que la sensibilité, le temps de réponse et la présence d'éventuelles hystérèses (cf chapitre 1).

Par ailleurs, l'utilisation d'incrément successifs de concentrations sans retour à concentration nulle est plus rare dans la littérature. Elle se rapproche d'une configuration où le rôle du capteur est de suivre en temps réel la concentration d'un polluant présent continuellement dans l'air. Par exemple, c'est le cas du suivi des émissions de véhicules sur des voies à fort trafic où les capteurs suivent des espèces comme les NO_x , dont la présence dans l'air est continue [SPE98].

Lors d'une expérimentation sous gaz, l'interface LabVIEW demande à l'utilisateur de sélectionner un profil de concentration qui sera suivi lors des mesures. L'interface détecte automatiquement les réglages imposés par l'utilisateur sur le VNA (temps de balayage, gamme de fréquence, nombre de points) et affiche à l'écran les spectres en réflexion (S_{11}) et en transmission (S_{21}) du capteur. Sur ces spectres, l'utilisateur doit sélectionner graphiquement la fréquence à laquelle il souhaite suivre en temps réel l'évolution des variables collectées via l'analyseur de réseau. Pour chaque paramètre S , ces variables sont les valeurs d'amplitude (en dB), de phase (en °), ainsi que la partie réelle et la partie imaginaire du paramètre. Le suivi de leur évolution dans le temps lors des expériences offre à l'utilisateur une première évaluation du temps de réponse du capteur, de sa stabilité ainsi que de son retour à l'équilibre (Figure 3.13).

L'interface permet également de contrôler le débit des flux gazeux ainsi que le temps d'attente entre deux points d'acquisition.

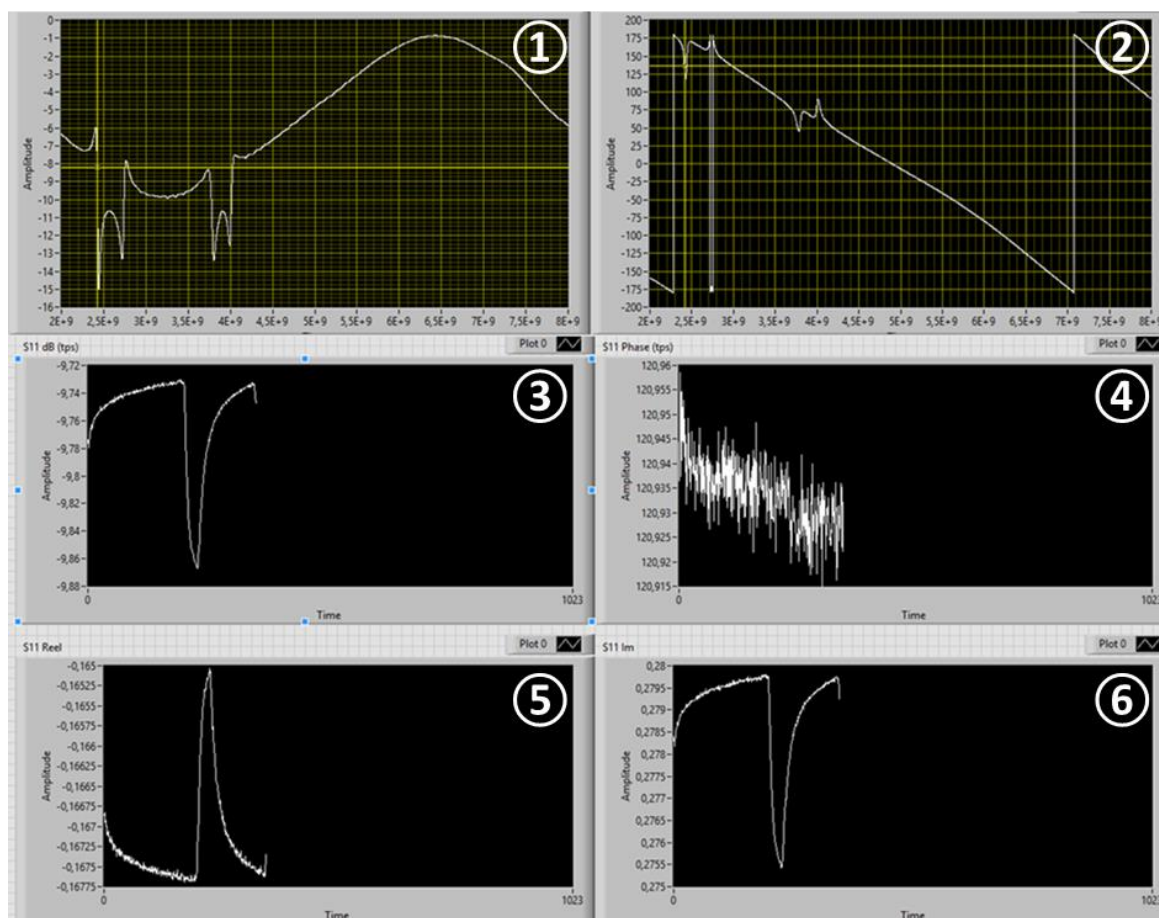


Figure 3.13 Interface LabVIEW : ① affichage du S_{11} en dB, ② affichage de la phase en $^{\circ}$, ③ suivi temporel en dB à une fréquence, ④ suivi temporel de la phase à une fréquence, ⑤ suivi temporel de la partie réelle du S_{11} une fréquence, ⑥ suivi temporel de la partie imaginaire du S_{11} à une fréquence.

À chaque point d'acquisition, les variables associées aux paramètres S_{11} et S_{21} sont collectées par le VNA et enregistrées dans deux fichiers distincts. Chaque fichier contient pour chaque fréquence utilisée par le VNA, les valeurs d'amplitude, de phase, ainsi que la partie réelle et la partie imaginaire du paramètre S. Pour une expérimentation durant 3600 secondes, soit 1800 points d'acquisition, on obtient donc 1800 fichiers pour chaque paramètre S, contenant les informations pour chacune des 5001 fréquences considérées.

Enfin, l'interface LabVIEW calcule et affiche après chaque fin de segment de concentration non nulle des spectres différentiels correspondant à la différence entre les paramètres S collectés en présence et en absence de polluant. Cette méthode de traitement des données sera expliquée dans le paragraphe suivant. Ce calcul différentiel réalisé lors des expériences offre à l'utilisateur une visualisation simple et rapide de deux paramètres cruciaux pour un capteur de gaz par transduction microonde : l'amplitude de la réponse du capteur à une concentration de polluant et les fréquences où cette amplitude est maximale.

3.4. Traitement des données

3.4.1. Calcul et analyse de spectres différentiels

Les spectres différentiels sont calculés en soustrayant un spectre en l'absence de polluant à un spectre en présence de polluant. Ainsi, nous définissons un spectre différentiel par la relation (5), où x est la concentration du polluant pour le spectre considéré et S_j l'amplitude en dB du paramètre S qui lui est associé.

$$\Delta S_{ij} = S_{ij}(x \text{ ppm polluant}) - S_{ij}(0 \text{ ppm polluant}) \quad (5)$$

Le spectre référence pour 0 ppm de polluant est relevé avant l'injection de la concentration considérée, tandis que le spectre pour x ppm est relevé en toute fin d'injection où la stabilité de la mesure a été atteinte.

La quantité de données collectées lors des expériences s'élève à plusieurs millions de valeurs, réparties dans plusieurs milliers de fichiers. Ces données sont définies pour chacune des cinq mille fréquences suivies habituellement lors des expériences et correspondent aux deux couples de variables, {partie réelle/partie imaginaire} et {amplitude/phase} respectivement, associées aux coefficients de réflexion et de transmission. À partir de ces données, les deux points importants à résoudre sont les suivants : dans quelle mesure la réponse du capteur à la présence du polluant injecté varie en fonction de la fréquence et à quelle fréquence cette réponse est maximale.

Historiquement, deux approches étaient envisagées pour répondre à ces questions : suivre l'évolution de la réponse du capteur aux fréquences de résonances en fonction du temps, puis s'en éloigner progressivement pour trouver la fréquence la plus sensible. Cette solution nécessite de traiter tous les fichiers collectés lors d'une mesure, et ce pour chaque fréquence, ce qui aboutit à des temps de calculs de plusieurs heures sur un ordinateur classique.

L'idée du spectre différentiel permet de réduire ce temps de calcul en ne traitant que les fichiers pertinents pour la détermination des fréquences les plus sensibles. Ainsi, une expérience où des injections de n concentrations sont réparties sur plusieurs milliers d'échantillons est résumée à $2n$ fichiers, correspondant aux échantillons pré- et post-injection. Ces spectres permettent de déterminer la fréquence la plus sensible, d'avoir une image du comportement du capteur sur toute une gamme de fréquence, ainsi que de vérifier la relation entre la concentration injectée et la réponse du capteur. Un exemple de spectre différentiel est présenté en Figure 3.14.

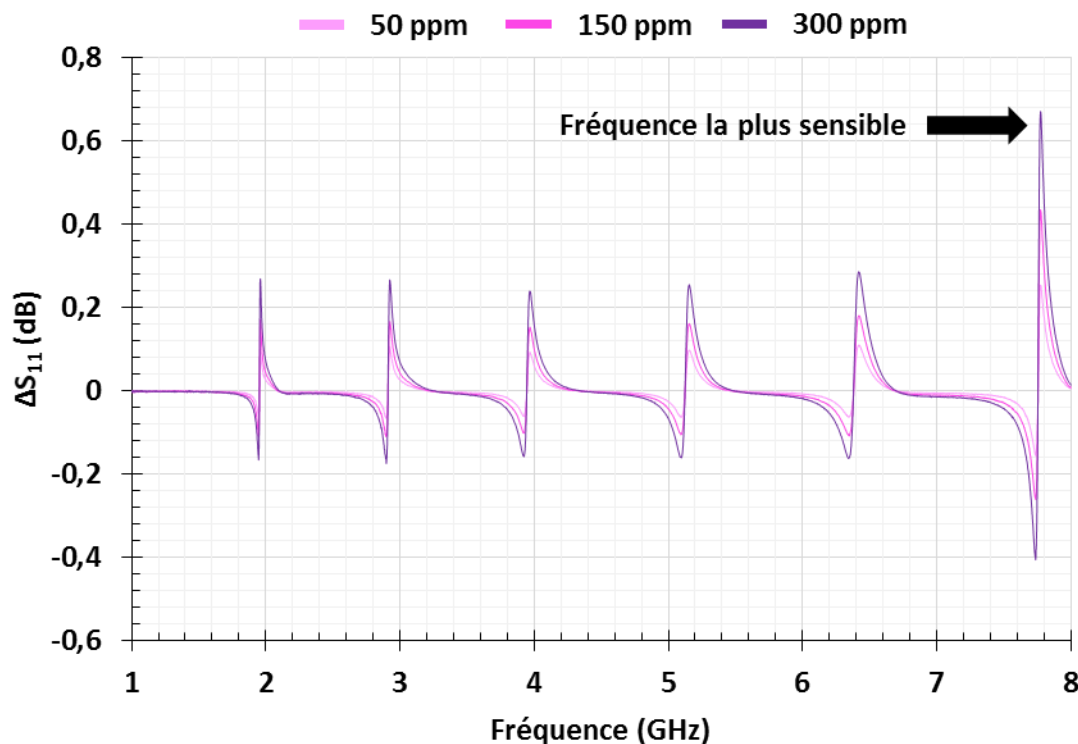


Figure 3.14 Spectres différentiels calculés pour une expérience avec trois pulses d'eau à 50, 150 et 300 ppm.

3.4.1.1. Que disent les spectres différentiels sur les variations diélectriques ?

Au-delà de la détermination de la fréquence la plus sensible du capteur et de la relation concentration – réponse du capteur sur la gamme de fréquences, les spectres différentiels donnent également de précieuses informations sur les variations de propriétés diélectriques qui sont à l'origine des variations des paramètres S du capteur.

Ces variations de propriétés peuvent être résumées en trois cas distincts : 1) variation de permittivité relative, 2) variation des pertes diélectriques, 3) variation de permittivité relative accompagnée d'une variation des pertes diélectriques. Comme établi dans le chapitre 2, les variations de permittivité relative (cas 1) aboutissent à des décalages en fréquence des résonances

d'un circuit, tandis que les variations des pertes diélectriques (cas 2) aboutissent à des variations d'amplitude. Le cas 3, réunissant ces deux types de variations, conduit à des décalages en fréquence accompagnés de variations d'amplitudes.

Ces trois cas sont facilement identifiables au moyen des spectres différentiels. Pour les figures qui suivent, les abscisses sont les fréquences (GHz) et les ordonnées sont en dB.

Variations de permittivité relative. Les Figure 3.15 et Figure 3.16 montrent les cas de décalages vers les hautes et les basses fréquences respectivement, associés à des variations de permittivité relative. Les différentiels associés ont l'allure de serpentines (ou anguinées). Ces courbes algébriques ont été étudiées par Huygens et le marquis de l'Hospital en 1692, puis classées dans les courbes du 3^{ème} ordre par Newton en 1701. Elles contiennent deux pics symétriques : un pic positif et un pic négatif.

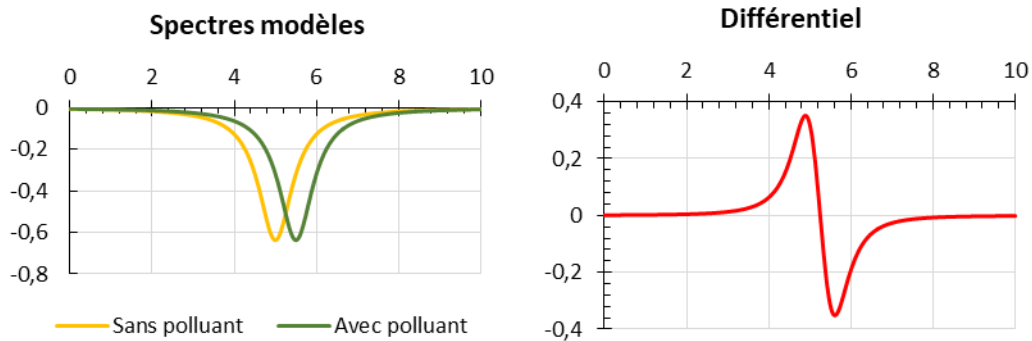


Figure 3.15 Cas d'un décalage vers les hautes fréquences en présence de polluant.

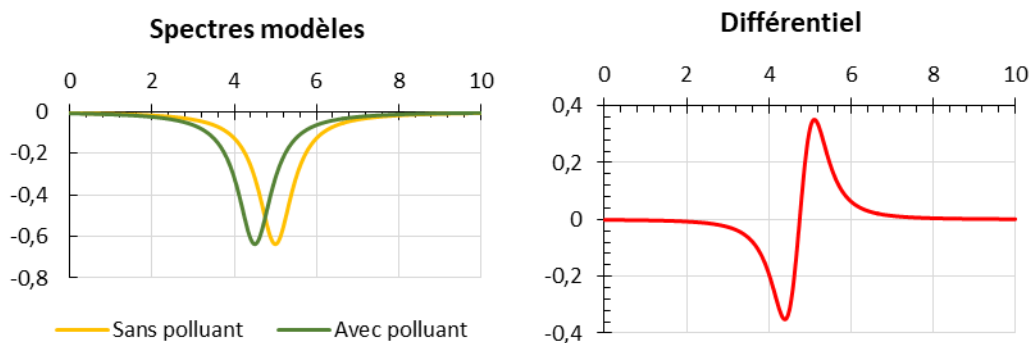


Figure 3.16 Cas d'un décalage vers les basses fréquences en présence de polluant.

Un décalage vers les hautes fréquences conduit à une courbe serpentine gauche (pic positif aux basses fréquences), alors qu'un décalage vers les basses fréquences aboutit à une serpentine droite.

Variations des pertes diélectriques. Les Figure 3.17 et Figure 3.18 montrent les cas d'augmentation et de diminution d'amplitude, relatives à des variations de pertes diélectriques. Les différentiels associés prennent l'allure d'un pic simple.

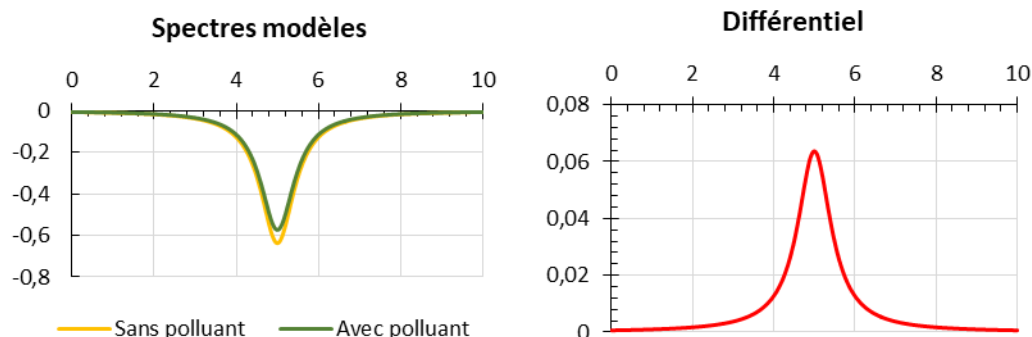


Figure 3.17 Cas d'une augmentation des pertes diélectriques en présence de polluant.

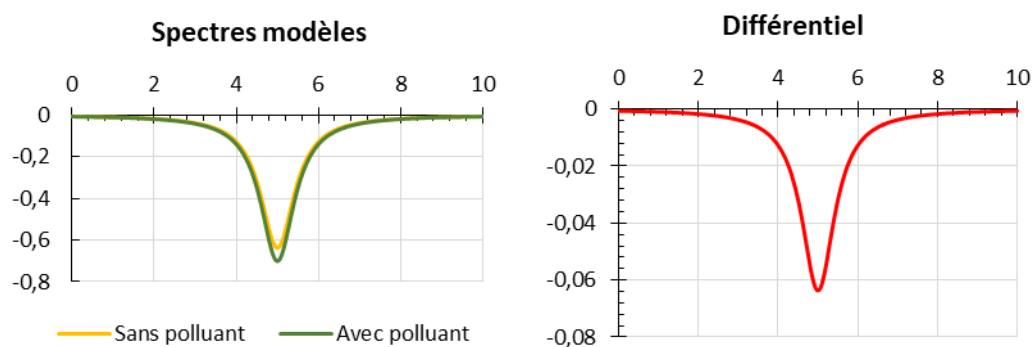


Figure 3.18 Cas d'une diminution des pertes diélectriques en présence de polluant.

Une augmentation des pertes aboutit à un spectre différentiel contenant un pic positif, alors qu'une diminution des pertes conduit à un différentiel contenant un pic négatif.

Variation des pertes diélectriques combinées à une variation de permittivité relative.

Cette combinaison provoque des variations d'amplitudes conjuguées à des décalages fréquentiels. Cela induit une perte de symétrie des courbes serpentine (Figure 3.19 à Figure 3.22).

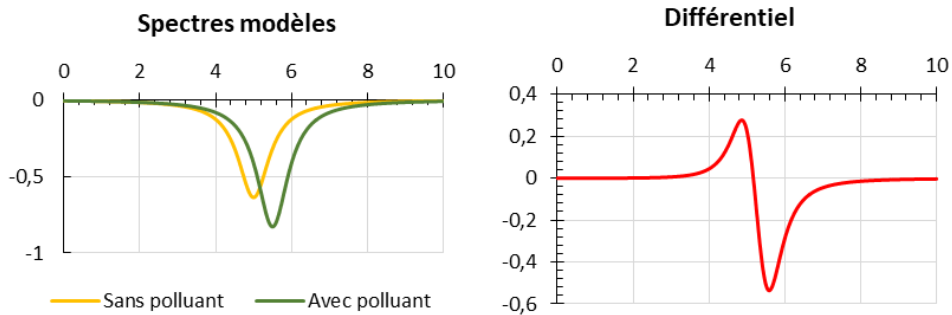


Figure 3.19 Décalage vers les hautes fréquences associé à une diminution des pertes diélectriques.

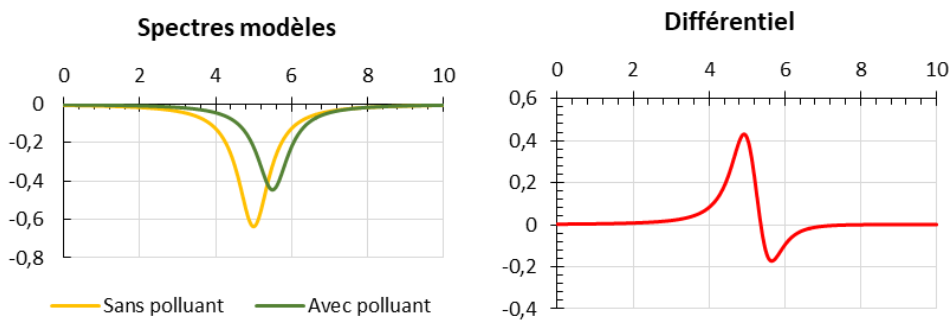


Figure 3.21 Décalage vers les hautes fréquences associé à une augmentation des pertes diélectriques.

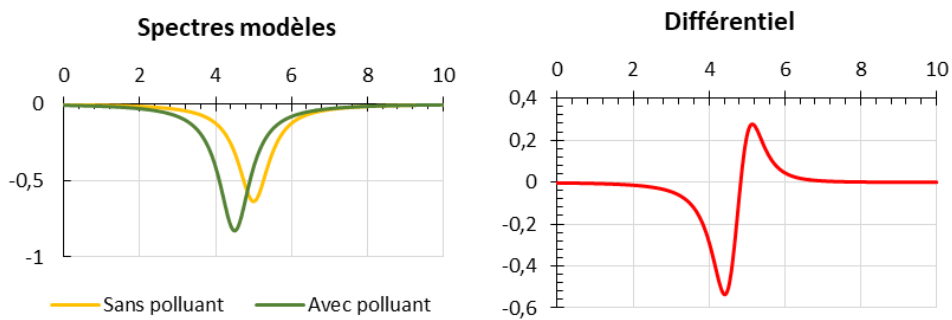


Figure 3.20 Décalage vers les basses fréquences associé à une diminution des pertes diélectriques.

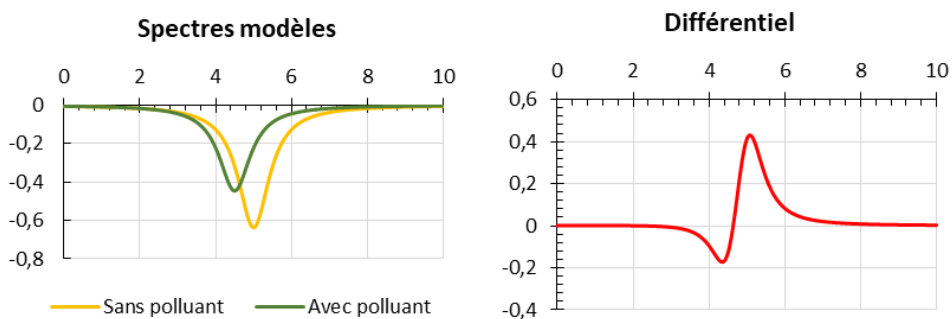


Figure 3.22 Décalage vers les basses fréquences associé à une augmentation des pertes diélectriques.

L'ordre pic négatif – pic positif indique toujours le sens du décalage en fréquence. L'association de ce décalage avec une augmentation des pertes diélectriques aboutit à une prédominance du pic positif, alors que son association avec une diminution des pertes diélectriques mène à une prédominance du pic négatif.

À noter toutefois que la serpentine est difficilement décelable lorsque les variations des pertes diélectriques deviennent largement prépondérantes, et qu'à l'inverse la perte de symétrie est difficile à déceler lorsque c'est le décalage en fréquence qui devient prépondérant (Figure 3.23 et Figure 3.24).

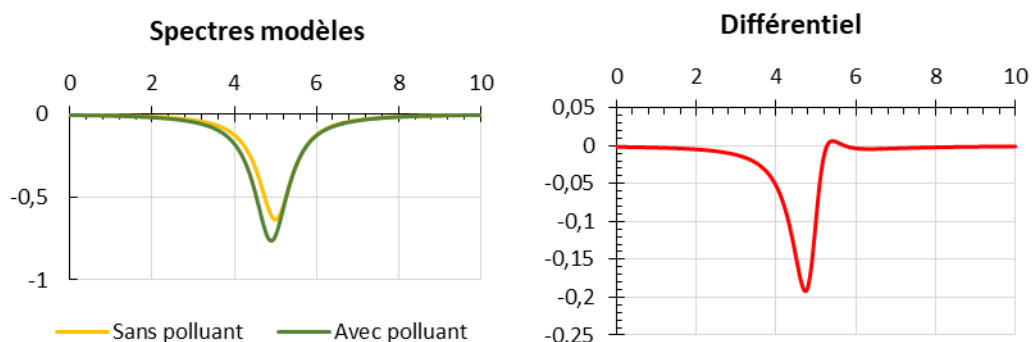


Figure 3.23 Variations de pertes diélectriques très grandes par rapport au décalage en fréquence.

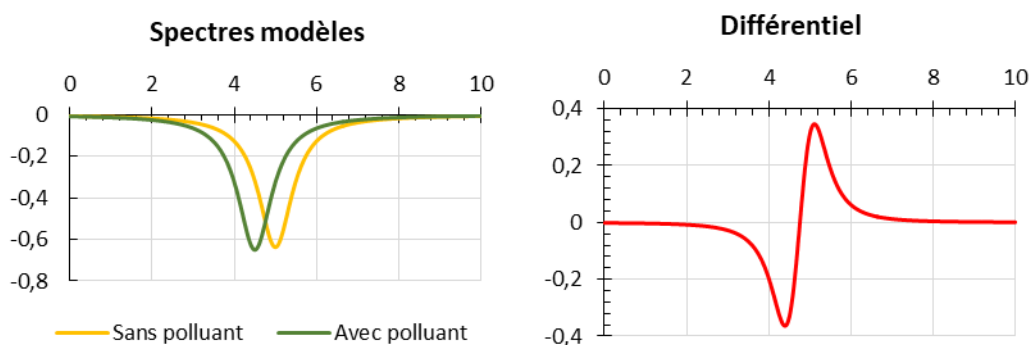


Figure 3.24 Variations de pertes diélectriques très petites par rapport au décalage en fréquence.

3.4.1.2. Peut-on dissocier décalage en fréquence et variation d'amplitude ?

Deux normalisations sont envisageables pour dissocier les décalages en fréquence et les variations d'amplitude. La première normalisation consiste à calculer la moyenne de l'amplitude maximale des deux pics de la courbe serpentine, c'est-à-dire la demi-somme des valeurs absolues du minimum et du maximum de variation présents sur le spectre différentiel.

La Figure 3.25 montre la réponse ainsi normalisée en fonction du décalage en fréquence (à gauche) et en fonction des variations d'amplitude (à droite). Chacun des 30 points présents sur chaque courbe correspond à un couple décalage en fréquence – variation d'amplitude. Les décalages en fréquence utilisés vont de 0,1 à 0,5 (u.a.) avec un pas de 0,1.

Les variations d'amplitude vont de 0 à 0,1 (u.a.) avec un pas de 0,02. La représentation en fonction du décalage en fréquence est une droite où les couples de valeurs partageant les mêmes décalages en fréquence pour des variations d'amplitude différentes se superposent. Cela démontre que la normalisation permet de déterminer le décalage en fréquence indépendamment des variations d'amplitude.

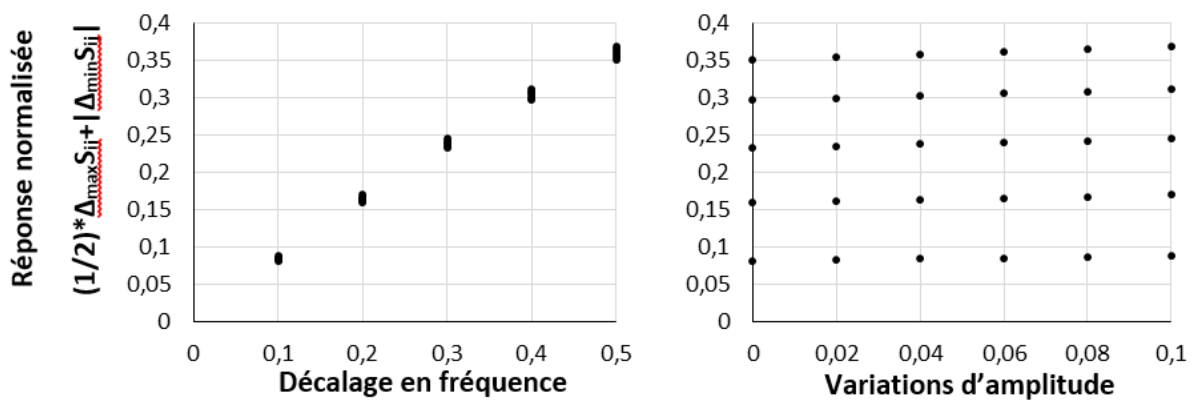


Figure 3.25 Normalisation par la moyenne d'amplitude des deux pics.

La deuxième normalisation consiste à calculer la différence d'amplitude entre les deux pics, ce qui revient à additionner le maximum et le minimum de variation de la courbe serpentine. La Figure 3.26 montre la réponse normalisée en fonction du décalage en fréquence (à gauche) et en fonction des variations d'amplitude (à droite). Les 30 points utilisés sont les mêmes que ceux décrits dans le cas de la première normalisation.

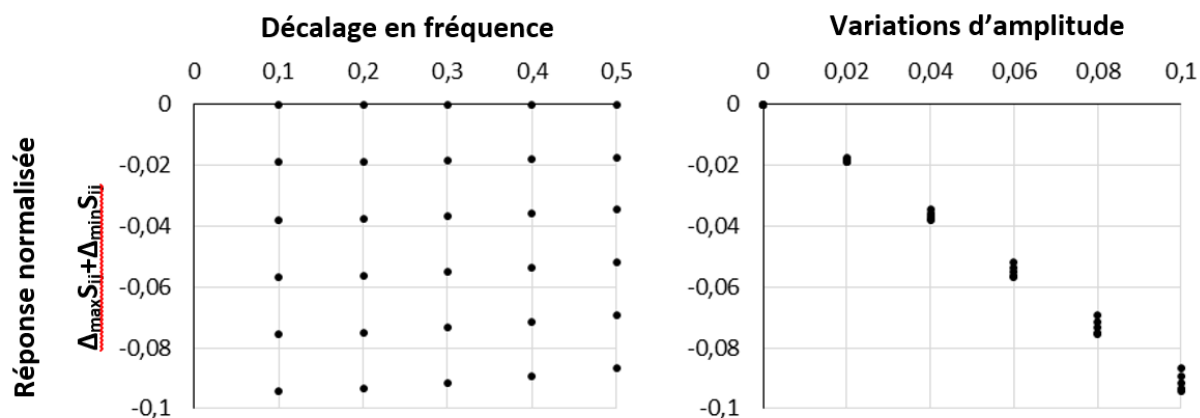


Figure 3.26 Normalisation par l'addition entre les deux pics.

Cette fois, ce sont les variations d'amplitudes qui évoluent linéairement avec la réponse normalisée, indépendamment des décalages en fréquence. Cette seconde normalisation permet donc de déterminer les variations d'amplitude.

En conclusion, les spectres différentiels représentent un traitement simple et rapide pour déterminer de nombreuses caractéristiques du capteur. L'amplitude de la réponse sur tout le spectre est accessible, de même que son évolution en fonction de la concentration de gaz injecté. Les spectres différentiels permettent donc de déterminer les fréquences d'intérêt du capteur tout en établissant les courbes de calibration (réponse vs concentration) qui leur sont associées. De plus, ces représentations différentielles permettent d'extraire des informations qualitatives sur les variations de propriétés diélectriques, qu'il s'agisse de variations de pertes diélectriques ou de permittivité relative. Il est également possible de distinguer l'effet de décalages en fréquence induits par des variations de permittivité relative et de variations d'amplitude induites par des variations de pertes diélectriques au moyen de deux normalisations simples.

Toutefois, les spectres différentiels sont calculés à partir des spectres mesurés en début et en fin d'injection de molécule cible. Ils ne contiennent donc aucune information cinétique sur l'évolution de la réponse du capteur durant les injections. Il est donc nécessaire de coupler cette méthode de traitement à des méthodes temporelles afin de déterminer l'ensemble des caractéristiques du capteur.

3.4.2. Traitement temporel à une fréquence

Si le calcul de spectres différentiels apporte des informations cruciales sur les caractéristiques du capteur, il ne donne pas la moindre information cinétique. De ce fait, il est utile de réaliser un traitement temporel des données aux fréquences déterminées comme les plus intéressantes lors du traitement différentiel préalable.

Il consiste simplement à tracer l'évolution des variables collectées par le VNA en fonction du temps, à une fréquence donnée. Il est donc possible de suivre l'évolution à une fréquence de la phase, de l'amplitude, de la partie imaginaire ou de la partie réelle d'un paramètre S en fonction du temps. Dans l'exemple de la Figure 3.27, un traitement temporel a été réalisé à 7,8 GHz pour l'amplitude en dB du coefficient de réflexion. Les pulses correspondent aux segments durant lesquels un polluant a été injecté.

Cette représentation se rapproche de celle habituellement rencontrée pour les capteurs de gaz conductimétriques. La seule différence réside en la variable suivie, qui n'est pas une information de type conductimétrique (résistance, conductivité, etc.).

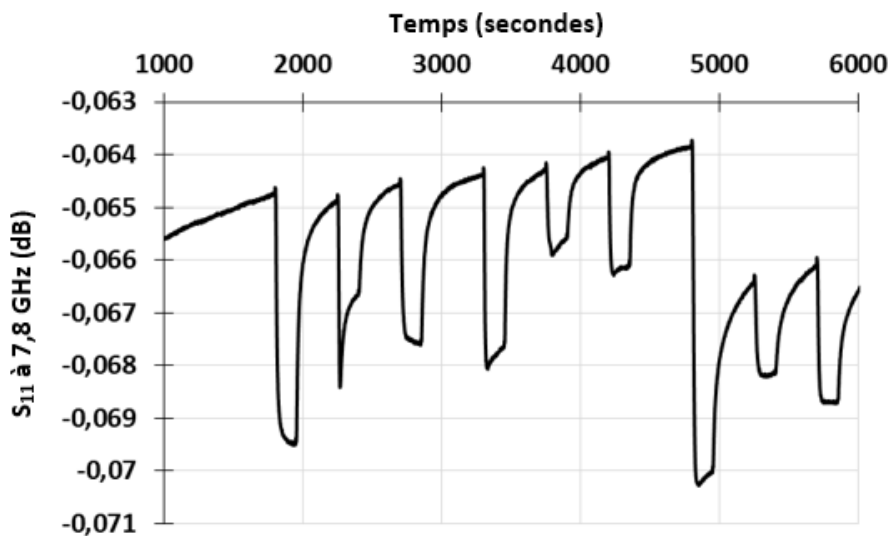


Figure 3.27 Exemple illustratif d'un traitement temporel réalisé à 7,8 GHz.

Le traitement temporel à une fréquence donne accès à de précieuses informations concernant les caractéristiques des capteurs de gaz. L'amplitude ΔS_{ij} des pulses observés sur les courbes temporelles permet d'évaluer la relation entre la réponse du capteur et la concentration injectée de polluant. L'évolution du signal en absence de polluant traduit quant à elle la stabilité du capteur en absence de sollicitation. Enfin, ce traitement apporte des informations cinétiques inaccessibles avec les autres traitements : l'évaluation du temps de réponse du capteur mesuré entre

le début de l'injection et l'accession à 90% de la variation totale provoquée par l'injection d'une concentration, et l'évaluation du temps de réponse mesuré entre la fin de l'injection et le retour à 10% de la variation totale. De manière plus qualitative, les courbes temporelles donnent également une visualisation directe de la réversibilité du capteur, ce qui représente une information cruciale lors des mesures.

Ces informations sont résumées dans la Figure 3.28, représentant de manière schématique le traitement temporel à une fréquence pour deux injections d'une même concentration.

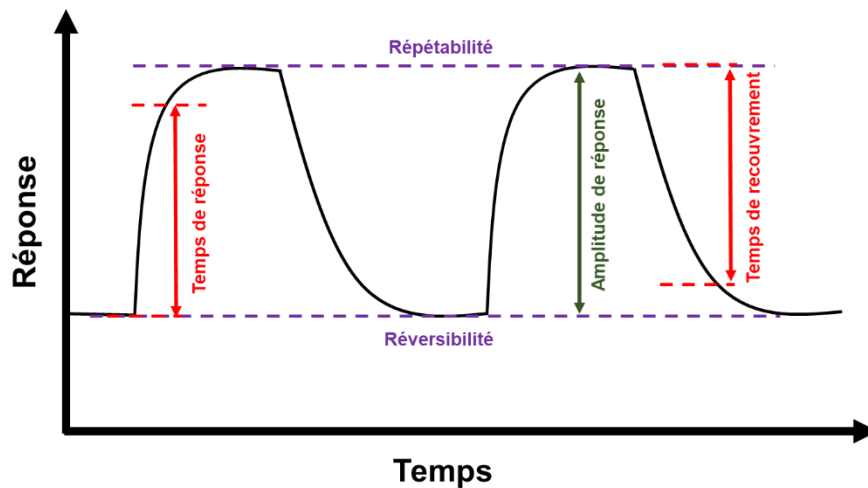


Figure 3.28 Informations obtenues via un traitement temporel à une fréquence.

3.4.3. Suivi d'une fréquence de résonance et du facteur de qualité

Le traitement temporel à une fréquence peut être adapté à des variables qui ne sont pas directement collectées par le VNA lors des mesures, mais plutôt calculées informatiquement durant le traitement. C'est le cas de la fréquence de résonance f_0 et du facteur de qualité Q . Ce dernier est égal au ratio entre la bande passante à -3 dB et la valeur de fréquence de résonance associée. Il est très intéressant d'avoir accès à ces deux grandeurs puisqu'elles sont, dans la théorie des perturbations de résonateurs microondes, reliées de manière directe aux composantes réelles et imaginaires de la permittivité. Dans le cadre de petites perturbations, les variations de facteur de qualité sont associées à des variations de pertes diélectriques, tandis que les variations de fréquence de résonance sont associées à des variations de permittivité relative.

Le suivi temporel de ces deux grandeurs est réalisé via un couplage entre l'interface LabView et le logiciel de calcul numérique Scilab. Labview est efficace pour extraire des données dans une quantité élevée de fichiers ce qui est indispensable pour un suivi cinétique de l'expérience,

tandis que Scilab est performant pour traiter mathématiquement une quantité élevée de données, ce qui est indispensable pour la détermination de la fréquence de résonance et du facteur de qualité. La solution la plus simple consiste à combiner les deux logiciels, ce qui est rendu possible par un module complémentaire pour Labview, développé gratuitement par la communauté. Cette combinaison permet de lire les données collectées à chaque échantillon de l'expérience et de les soumettre à la routine Scilab calculant fréquence de résonance et facteur de qualité.

La principale difficulté de l'étude de ces deux variables consiste à évaluer le plus précisément possible les coordonnées (fréquence, amplitude) de la fréquence de résonance. Effectivement, les expériences traitées sont généralement réalisées sur un intervalle de fréquence de 7 GHz avec 5001 points, correspondant à un point tous les 1,4 MHz, alors que les décalages en fréquence observés sont de l'ordre du MHz. Il est par conséquent indispensable de réaliser un lissage mathématique de la courbe. Le choix retenu pour la suite du manuscrit est l'interpolation polynomiale par morceaux réalisée avec Scilab. Moins performante qu'une interpolation suivant une fonction de Lorentz, elle présente l'avantage d'être simple et rapide à mettre en œuvre, tout en offrant des résultats corrects pour des résonances bien marquées et des décalages en fréquence suffisamment grands (de l'ordre du MHz). La Figure 3.29 montre le résultat de la routine Scilab sur une résonance située vers 7,75 GHz, à un échantillon donné. Les valeurs $Q = 236,82$ et $f_0 = 7,7505$ GHz sont obtenues pour un pas de discrétisation de 100000 et restent constantes pour tous les pas de discrétisation plus petits. Un pas de 1000 est utilisé dans la suite de ce manuscrit.

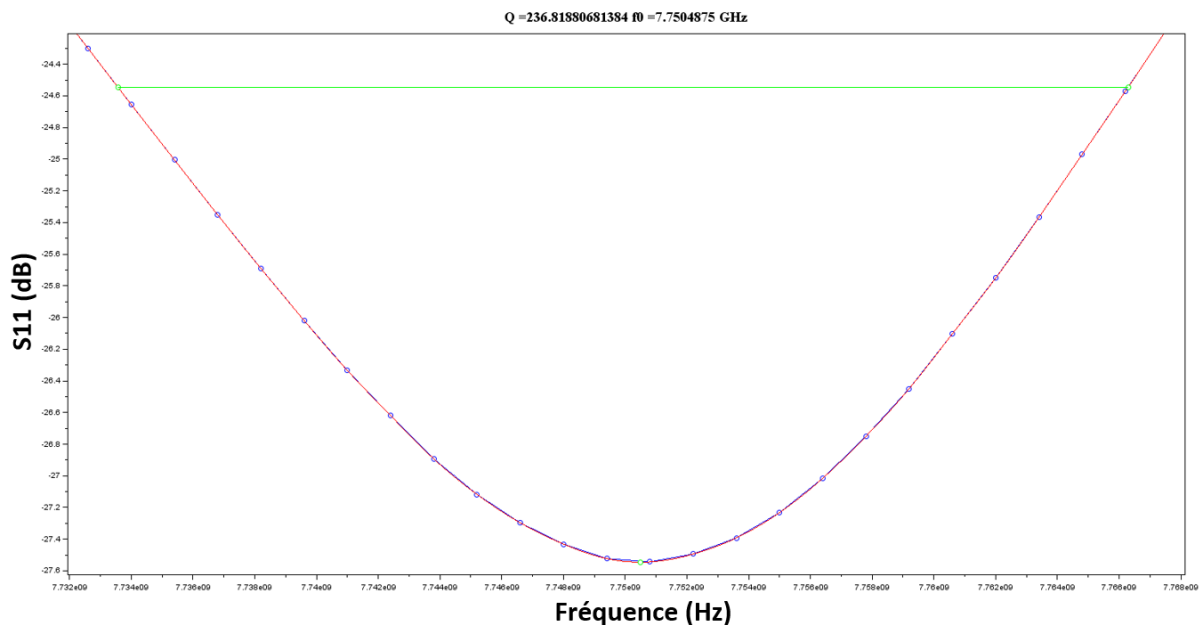


Figure 3.29 Résultat de la routine Scilab de détermination de fréquence de résonance et de facteur de qualité, lancée pour une résonance.

3.4.4. Etablissement de cercles de résonance

Le traitement différentiel donne accès à des informations sur tout le spectre, tandis que le traitement temporel donne une information à une seule fréquence. Dans les deux cas, seules les mesures en amplitude réalisées par le VNA sont exploitées. Il est possible d'avoir recours à un traitement intermédiaire donnant une information sur un intervalle de fréquence et plus précisément sur la totalité d'une résonance, en exploitant les parties réelle et imaginaire du coefficient mesuré (cf 3.3.1. Analyseurs de réseaux). Ce traitement consiste à tracer des cercles de résonances.

Les cercles de résonances sont tracés en représentant la partie imaginaire du paramètre S considéré, en fonction de sa partie réelle. Dans le cadre de l'application capteurs de gaz, cette méthode est légèrement modifiée de sorte à ne tracer que l'influence d'une concentration de gaz sur les résonances du capteur. C'est la différence entre la partie imaginaire en absence et en présence de polluant qui est tracée en fonction de la différence entre la partie réelle en absence et en présence de polluant. De ce fait, un cercle « différentiel » de résonance est obtenu pour chaque concentration soumise au capteur, comme montré dans l'exemple de la Figure 3.30. Cette représentation, très visuelle, permet d'évaluer résonance par résonance la relation entre réponse du capteur et concentration injectée dans la cellule. Il s'agit donc d'un outil puissant dès lors qu'il s'agit de comparer l'influence de différents polluants sur un capteur, résonance par résonance.

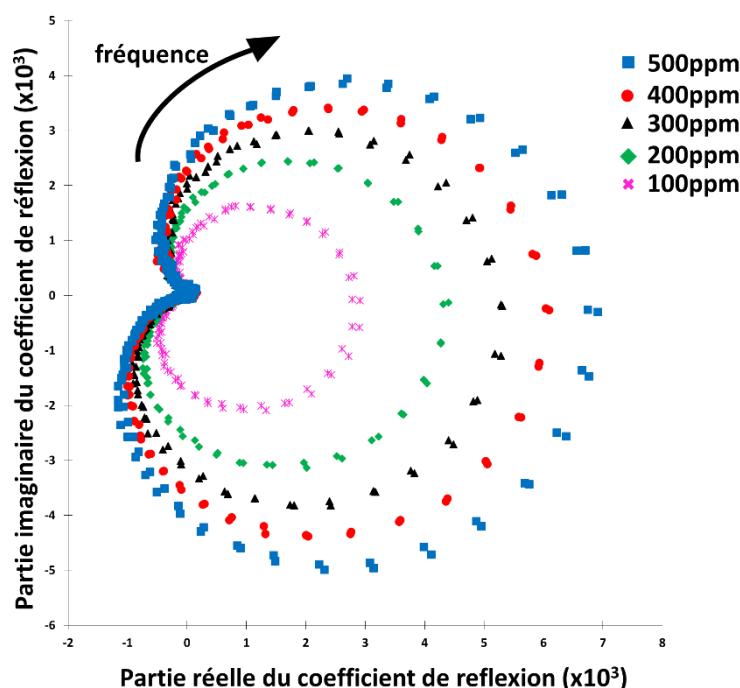


Figure 3.30 Exemples de cercles différentiels d'une résonance pour différentes concentrations en polluant.

3.4.5. Conclusions sur les traitements des données

En conclusion, divers traitements permettent de déterminer les caractéristiques du capteur. La chronologie suivie pour traiter les données expérimentales est présentée par la Figure 3.31.

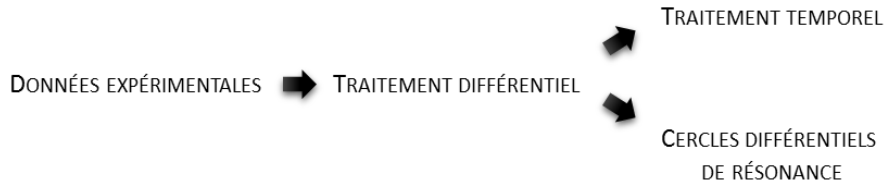


Figure 3.31 Chronologie des traitements des données.

Le traitement différentiel est le premier traitement réalisé. Il permet de déterminer les fréquences les plus sensibles à la présence de la molécule cible et d'estimer la sensibilité du capteur à l'échelle du spectre. Les fréquences les plus sensibles sont ensuite utilisées dans un traitement temporel afin de déterminer les paramètres cinétiques du capteur ainsi que sa réversibilité, en représentant, pour une fréquence donnée, l'évolution temporelle d'une variable collectée par le VNA (amplitude, phase, parties réelle et imaginaire). Ce traitement temporel peut également être réalisé sur les valeurs de fréquence de résonance et de facteur de qualité. Enfin, les résonances identifiées comme les plus sensibles sont utilisées afin de tracer des cercles différentiels de résonance, retranscrivant l'évolution des parties réelles et imaginaires du paramètre S considéré.

En résumé, chaque traitement considère des variables qui lui sont propres. Par conséquent, les réponses calculées dépendent du traitement utilisé. Historiquement, les traitements étaient limités au suivi des parties réelles et imaginaires du S_{11} à une fréquence. Durant nos travaux, nous avons étendu ces traitements à l'amplitude du S_{11} et du S_{21} en dB et ce sur tout le spectre. Les réponses associées à chaque traitement établi dans nos travaux sont résumées par le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 Réponses mesurées en fonction du traitement utilisé.

Traitement	Représentation(s)	Réponse(s) extraite(s)	Unité(s)
Différentiel	$\Delta S_{ij} = f(\text{fréquence})$	ΔS_{ij} sur tout le spectre	dB
Temporel	$S_{ij} = f(\text{temps})$	ΔS_{ij} à une fréquence	dB
	$f_{\text{résonance}} = f(\text{temps})$	$\Delta f_{\text{résonance}}$	MHz
	$Q = f(\text{temps})$	ΔQ	Sans unité
Cercles de résonance	$\Delta \text{Im}(S_{ij}) = f(\Delta \text{Re}(S_{ij}))$	Représentation visuelle	Sans unité

Chapitre 4 : Élaboration des capteurs microondes

Dans ce chapitre, nous présenterons également deux nouvelles générations de capteurs fonctionnant en réflexion/transmission et utilisant de nouveaux matériaux sensibles de type oxydes de fer et oxydes de titane. Les détails des simulations ayant conduit aux géométries retenues seront donnés et seront confrontés aux caractérisations expérimentales des circuits fabriqués. Enfin, les matériaux sensibles seront présentés, ainsi que la méthode de dépôt utilisée pour déposer le matériau sensible sur la surface des circuits.

Sommaire :

Chapitre 4 : Élaboration des capteurs microondes	139
4.1. Principe de la transduction microonde appliquée aux capteurs de gaz	141
4.2. Cahier des charges des nouvelles générations de capteurs.....	144
4.3. Circuit interdigité.....	148
4.4. Résonateur trapézoïdal	155
4.5. Nos matériaux sensibles.....	159
4.5.1. Hématite : synthèse et caractérisation des rhomboèdres, pseudocubes et aiguilles	159
4.5.2. Dioxyde de titane : présentation des particules utilisées	164
4.5.3. Méthode de dépôt du matériau sensible.....	168
4.6. Conclusions sur l'élaboration des nouveaux capteurs	171

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 2, les capteurs de gaz microondes sont composés d'un circuit propagatif et d'un matériau sensible. Les circuits ont été intégralement repensés pour prendre en compte la nécessité d'une mesure en réflexion/transmission, et pour répondre à l'objectif d'augmentation de la sensibilité du dispositif. Le travail de conception et simulation des capteurs a été mené en collaboration avec Amal Harrabi dans le cadre de son post-doctorat sur l'approche numérique de la conception des capteurs [HAR16]. Les matériaux sensibles de type oxydes de fer ou de titane ont fait l'objet d'une étude sur leur nature et leur morphologie.

4.1. Principe de la transduction microonde appliquée aux capteurs de gaz

Comme établi dans le chapitre 2, le principe de la transduction microonde repose sur les variations de permittivité induites par la présence d'un analyte. Dans le cas d'un capteur de gaz, ce ne sont pas les propriétés diélectriques de l'analyte présent en phase gazeuse qui induisent cette variation, mais plutôt les propriétés de cet analyte adsorbé à la surface d'un matériau sensible (Figure 4.1). Effectivement, les permittivités respectives des différentes espèces gazeuses sont proches de l'unité et donc très proches les unes des autres. Les processus d'adsorption provoquent obligatoirement une augmentation de la permittivité diélectrique. L'ampleur de cette variation dépend directement des interactions cible – matériau sensible, on peut donc espérer que les variations de permittivité permettent de discriminer les molécules cibles entre elles (cf chapitre 2).

La réponse d'un capteur de gaz utilisant la transduction microonde peut être décrite en considérant les deux configurations suivantes :

- Une configuration de référence où le capteur est soumis uniquement au gaz vecteur (l'argon dans le cas de nos expérimentations en laboratoire, l'air ambiant dans en utilisation réelle).
- Une configuration de travail pour laquelle le capteur est soumis au même gaz vecteur contaminé par une ou des molécules cibles. Elle diffère de la configuration de référence puisque des molécules cibles viennent s'adsorber à la surface du matériau sensible. La permittivité de l'adsorbat étant très différente de celle du gaz vecteur, les propriétés du circuit changent proportionnellement à la quantité de molécules adsorbées.

La Figure 4.1 décrit de manière simplifiée les modifications de permittivité associées à la présence d'un matériau sensible à la surface du circuit, ainsi qu'à l'adsorption de molécules cibles sur celui-ci. Dans cet exemple, le circuit est constitué d'une ligne de transmission lithographiée sur un substrat diélectrique. Par définition, ce circuit rayonne de manière générale et plus spécifiquement au niveau de la géométrie interdigitée présente au centre de la ligne de transmission.

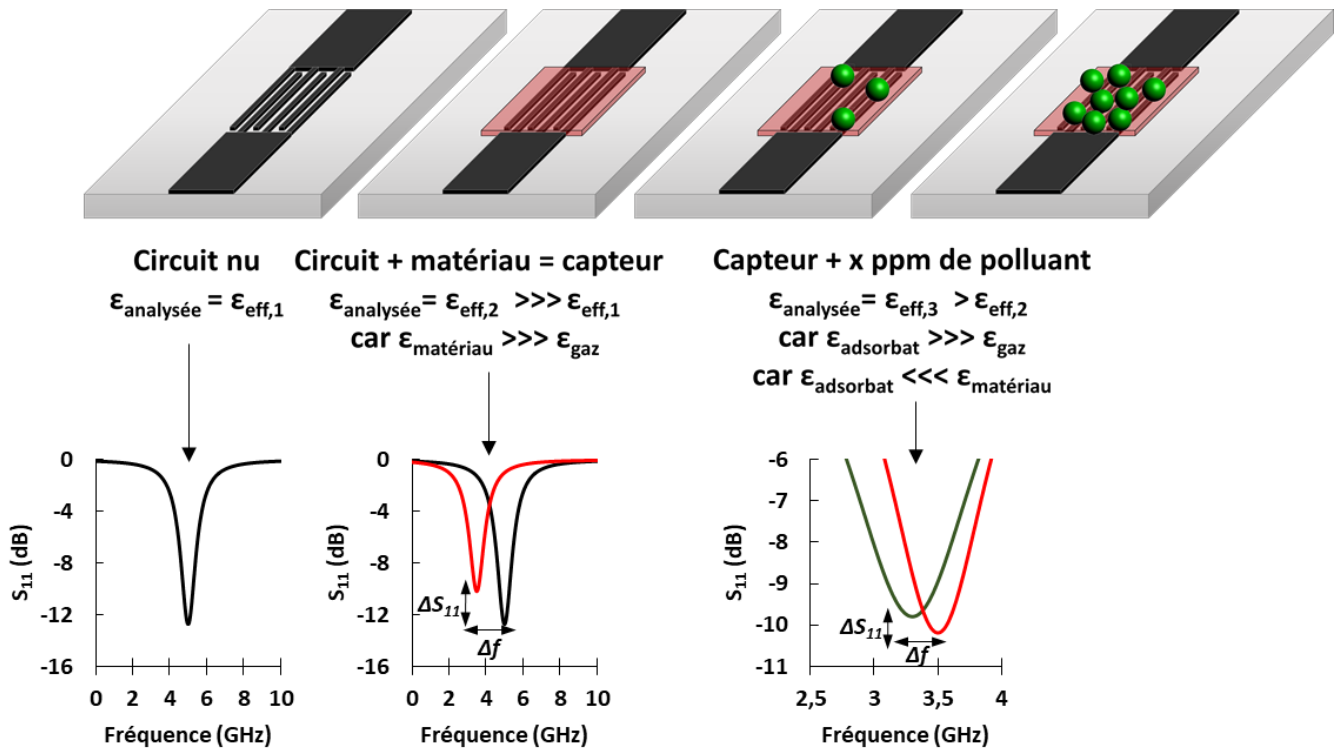


Figure 4.1 Principe de la transduction microonde appliquée à la détection de polluants gazeux.

La Figure 4.2 décrit une coupe transversale d'une simple ligne microstrip. Cette figure permet d'illustrer le rôle du substrat, de permittivité $\epsilon_{r,sub}$. Il confine les lignes de champ entre le plan de masse et la ligne de transmission. L'ampleur de ce confinement est directement dépendante

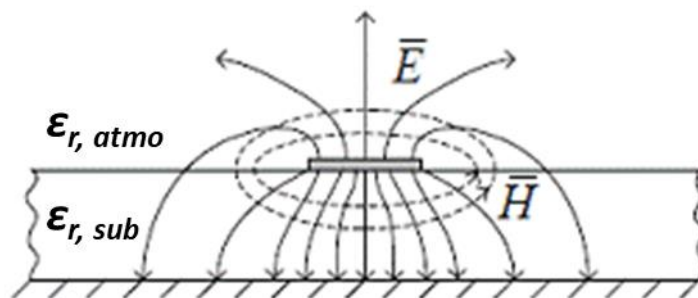


Figure 4.2 Configuration des champs électriques et magnétiques dans un plan de section droite, dans le cas d'une ligne microstrip simple.

du contraste diélectrique entre le substrat et l'atmosphère. Plus ce contraste est grand ($\epsilon_{r,sub} \gg \epsilon_{r,atmo}$), plus les champs sont confinés dans le substrat. Dans notre cas, la présence d'un matériau sensible à la surface du circuit (superstrat), dont la permittivité est plus grande que celle du substrat, conduit à une forte diminution du confinement du champ dans ce dernier. L'intérêt est de favoriser la présence des champs dans le matériau sensible, siège de l'interaction avec les molécules cibles à détecter.

Les modifications de permittivité, décrites dans la Figure 4.1, découlent d'une modification de la permittivité du superstrat :

Circuit nu : le schéma de gauche correspond au circuit nu, sans matériau sensible. Les propriétés diélectriques associées au circuit conditionnent sa réponse spectrale en réflexion et en transmission. Ces propriétés diélectriques dépendent de l'environnement, comprenant le substrat mais aussi un certain volume de l'atmosphère au-dessus du circuit. On définit alors une permittivité effective $\epsilon_{eff,1}$ qui intègre cet environnement. En pratique, l'atmosphère du capteur est l'air du laboratoire, dont la permittivité relative est par définition proche de 1. Dans ce cas, la permittivité effective d'une microstrip peut être définie par l'équation (1) où ϵ_r est la permittivité du substrat, h l'épaisseur du cuivre et W la largeur de la microstrip avec $W > h$ [BAH77] :

$$\epsilon_{eff} = \frac{\epsilon_r + 1}{2} + \frac{\epsilon_r - 1}{2} \left(1 + 12 \left(\frac{h}{W} \right) \right)^{-1/2} \quad (1)$$

Circuit + matériau : le second schéma correspond au circuit dont le motif est recouvert du matériau sensible, il s'agit donc du capteur. Dans cette nouvelle configuration, la permittivité effective prend en compte la présence du matériau sensible, dont la permittivité est très supérieure à celles du gaz et du substrat. La nouvelle permittivité effective $\epsilon_{eff,2}$ qui en découle est donc obligatoirement supérieure à celle du capteur nu. Cette augmentation provoque une diminution de la fréquence de résonance du capteur (cf chapitre 2). De même, l'amplitude du S_{11} diminue en fonction des pertes du matériau.

Capteur + polluant : les deux derniers schémas correspondent à l'exposition du capteur à une concentration x de polluant. Dans la phase gazeuse, la permittivité relative de ce polluant est très proche de celle de l'air, et donc de 1. L'adsorption du polluant sur le matériau sensible provoque une augmentation significative de la permittivité relative du polluant adsorbé. La permittivité effective tient compte cette fois, outre le substrat et l'environnement gazeux au-dessus du circuit, de la permittivité de la couche d'adsorbat. Cette permittivité étant très supérieure à celle de l'air, la permittivité effective augmente. Toutefois, la quantité d'adsorbat est très faible par rapport à la

quantité de matériau sensible. La nouvelle permittivité effective $\epsilon_{\text{eff},3}$ est donc très légèrement supérieure à $\epsilon_{\text{eff},2}$, et ainsi la fréquence de résonance est faiblement décalée vers les basses fréquences. L'écart entre $\epsilon_{\text{eff},3}$ et $\epsilon_{\text{eff},2}$ et donc le décalage fréquentiel, est proportionnel à la quantité adsorbée de molécules cibles sur le matériau sensible. De même, les variations de l'amplitude dépendent des éventuelles pertes induites par la molécule cible.

Les variations de permittivité en présence de polluant étant faibles, le circuit doit impérativement être très sensible. Cette sensibilité est en relation directe avec le comportement spectral du circuit. Ce comportement étant conditionné par la géométrie du circuit, augmenter la réponse du capteur implique par conséquent une optimisation de la géométrie.

4.2. Cahier des charges des nouvelles générations de capteurs

Contexte : les travaux de Guillaume Barochi ont conduit au développement d'une antenne triangulaire présentée par la Figure 4.3, dont le circuit repose sur une géométrie de type guide d'onde coplanaire avec plan de masse en dessous du substrat (CBCPW pour conductor-backed coplanar waveguide) [BAR13, FON15]. La méthode de fabrication du circuit de G. Barochi consistait à réaliser le motif conducteur à partir d'un ruban adhésif cuivré collé sur un substrat diélectrique au moyen d'une colle à base de TiO_2 supportant l'ultra-vide. Le substrat était un verre de permittivité proche de 4,4. B. de Fonseca et L. Markey ont amélioré cette méthode de fabrication en y ajoutant une étape de photolithographie UV permettant d'obtenir le motif souhaité par gravure chimique [ROS13].

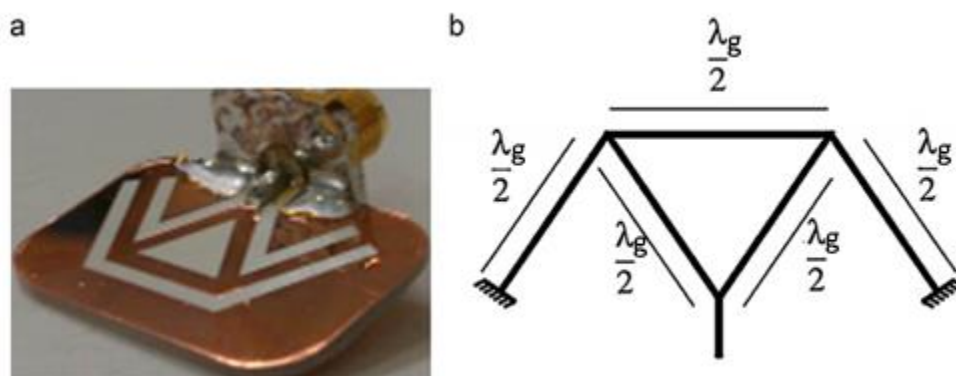


Figure 4.3 (a) image de l'antenne triangulaire et (b) schéma avec les longueurs d'onde associées [ROS13].

Dans les deux cas, la méthode de fabrication conduit à un problème de reproductibilité des capteurs réalisés, inhérent à l'utilisation d'un ruban adhésif cuivré. Les bords de pistes obtenus étaient de qualité insuffisante et la surface cuivrée nécessitait une étape de polissage indispensable à la bonne conduite de l'étape de photolithographie. Il existait donc également un problème de planéité de surface provoqué par le polissage. Par ailleurs, la surface cuivrée était susceptible de présenter des défauts d'adhésion au substrat, localisés spécifiquement sur les zones périphériques des capteurs. Ces zones provoquaient des instabilités sur les signaux, notamment par perturbations mécaniques induites par des vibrations (cf chapitre 3).

La valeur de la permittivité relative du verre ne favorise pas le rayonnement des champs. En effet, le contraste diélectrique est en faveur d'un confinement des champs dans le verre et non dans le dépôt jouant le rôle de matériau sensible (phtalocyanines dans le cas de G. Barochi, et phtalocyanines ou zéolites dans le cas de B. de Fonseca).

La caractérisation métrologique d'une antenne est limitée à son coefficient de réflexion (S_{11}). Dans le cas de l'antenne triangulaire, court-circuitée pour favoriser la réflexion [BAR13], les variations de signal (réel et imaginaire du S_{11}) en présence de gaz étaient faibles (de l'ordre de 10^{-4} pour 500 ppm d'ammoniac). Ces variations impliquent une grande sensibilité du capteur au bruit provoqué par son environnement : vibrations, températures, pollution électromagnétique (chapitre 3). Les rapports signaux/bruit mesurés étaient donc très faibles.

De plus, l'analyse des données était focalisée au voisinage d'une fréquence de résonance de l'antenne. Les potentialités du suivi large bande inhérent à la transduction microonde n'était alors pas exploité.

Sur la base de ces constatations, nous avons réalisé nos premières expérimentations avec cette antenne triangulaire, pour identifier et quantifier les problèmes de sensibilité à l'environnement. Ces travaux nous ont permis de définir un cahier des charges rationnel pour les nouvelles générations de capteur. Les résultats de ces travaux seront détaillés dans le chapitre 5.

Cahier des charges : le cahier des charges peut se résumer en deux grandes problématiques présentées dans le Tableau 1.1. La première consiste à augmenter le rapport signal/bruit du capteur en augmentant la sensibilité au gaz cible et en diminuant la sensibilité aux perturbations extérieures. Cela aura pour effet d'améliorer la quantification et la détection à des faibles concentrations (abaissement du seuil de mesure). La seconde problématique consiste à explorer les potentialités du suivi large bande en termes de sélectivité (chapitre 2). Celle-ci nécessite de concevoir un capteur

Chapitre 4 : Élaboration des capteurs microondes

apte à donner des informations sur tout le spectre. On qualifiera de « multivariable » le capteur répondant à cette seconde problématique dans le sens où son fonctionnement est « multifréquentiel ».

Tableau 4.1 Cahier des charges des nouvelles générations de capteur.

Problématique	Solutions envisagées	Mise en œuvre
Augmentation du rapport signal/bruit	Mesures en réflexion/transmission	Ligne de transmission (deux ports)
	Substrat à permittivité plus faible	Circuit imprimé (photolithographie/gravure)
	Pistes de cuivre de meilleure qualité	
	Optimisation (au sens trivial) du matériau sensible	Matériau à plus forte permittivité
		Dépôt contrôlé
Suivi large bande	Capteur « multivariable »	Circuit « multirésonant »

Nous allons examiner plus en détails les différentes solutions et mises en œuvre proposées pour régler ces deux problématiques.

Mesures en réflexion/transmission : les ondes électromagnétiques envoyées à un circuit sont soit réfléchies, soit transmises, soit stockées et/ou dissipées par le circuit. Ceci se traduit par le bilan énergétique suivant [BAL12] :

$$S_{11}^2 + S_{21}^2 + S^2 + D^2 = 1 \quad (2)$$

Dans le cas général, l'analyseur de réseau vectoriel nous donne accès au coefficient de réflexion S_{11} et de transmission S_{21} . Ces données expérimentales associées au bilan précédent donnent accès aux fractions stockées (S) et dissipées (D) de l'énergie électromagnétique incidente. Ces fractions correspondent aux échanges énergétiques entre l'onde électromagnétique et l'environnement du circuit. La fraction stockée correspond à la ou aux résonances du dispositif. Les variations temporelles ou fréquentielles des fractions stockées et dissipées se répercutent donc sur le S_{11} et le S_{21} . Par conséquent une mesure en réflexion seule ne donne pas accès à toute l'information disponible en termes d'interactions du circuit et de son environnement. Le suivi du S_{11} et du S_{21} permet donc une caractérisation totale du dispositif. Il a donc été décidé que les

nouvelles générations de capteurs soient systématiquement compatibles avec une mesure en réflexion et en transmission.

Circuit imprimé et procédés de lithographie/gravure : pour limiter les problèmes de perturbations et de bruit dus à l'utilisation d'un ruban adhésif cuivré, les nouvelles générations de capteurs reposent sur l'utilisation de circuits imprimés conventionnels. Pour le substrat, le choix s'est porté sur la référence RT/duroid 6202. Ce substrat est légèrement flexible ce qui facilite la connexion aux deux ports. De plus, il dégage peu [CAM87]. En termes de propriétés diélectriques, sa permittivité relative à 10 GHz est certifiée à $2,90 \pm 0,04$. Cette valeur est inférieure à la permittivité relative du verre utilisé précédemment pour l'antenne triangulaire, ce qui favorise la concentration du champ dans le matériau sensible. La surface de ces substrats diélectriques est recouverte de cuivre électrodéposé, d'épaisseur certifiée à 35 μm . La qualité du cuivre et la planéité des surfaces favorisent le bon déroulé des processus de lithographie et de gravure. En outre, l'utilisation d'un circuit imprimé RF classique permet d'éliminer les problèmes de reproductibilité inhérents à l'ancien protocole de fabrication.

Optimisation du matériau sensible : l'ampleur de l'interaction de la molécule cible avec le capteur est directement liée aux propriétés d'adsorption du matériau sensible. L'optimisation de la réponse du capteur implique obligatoirement une optimisation au sens large du matériau sensible. Cette optimisation consiste à choisir un matériau dont les interactions avec notre molécule cible, l'ammoniac, sont fortes. De plus, nous avons expliqué qu'un fort contraste diélectrique en faveur du superstrat vis-à-vis du substrat garantit des niveaux de champs élevés dans le matériau sensible, siège des interactions avec la cible. Les oxydes sont de bons candidats de par leur permittivité relative élevée. L'optimisation du matériau passera par l'étude des effets de composition, de taille et de morphologie des cristaux.

Suivi large bande : dans l'ancien protocole, l'analyse des données était focalisée au voisinage d'une fréquence de résonance de l'antenne. Dans la réponse spectrale d'un dispositif, les résonances sont les zones du spectre optimales en termes de sensibilité. Les potentialités du suivi large bande inhérent à la transduction microonde ne sont pas explorées si le dispositif ne présente qu'une résonance. L'objectif du nouveau protocole est de systématiquement analyser la réponse spectrale d'un capteur présentant de multiples résonances (capteur « multirésonant »).

Les trois étapes de la sélection des structures optimales sont la simulation, la réalisation du circuit nu et les tests sous gaz de ce circuit recouvert de dioxyde de titane P25. Nous allons dans la suite présenter les structures qui ont été efficaces durant ces trois étapes.

4.3. Circuit interdigité

De la ligne de transmission au circuit interdigité : pour répondre au besoin d'une mesure en réflexion/transmission, le choix s'est porté sur des géométries de type ligne de transmission, autorisant une mesure deux ports. Les dimensions de la cellule de mesure impliquent une longueur maximale de 3 cm pour le circuit. Plusieurs géométries ont été conçues et simulées par HFSS 14 (High Frequency Electromagnetic Field Simulation). La filiation de conception de ces structures est décrite par la Figure 4.4.

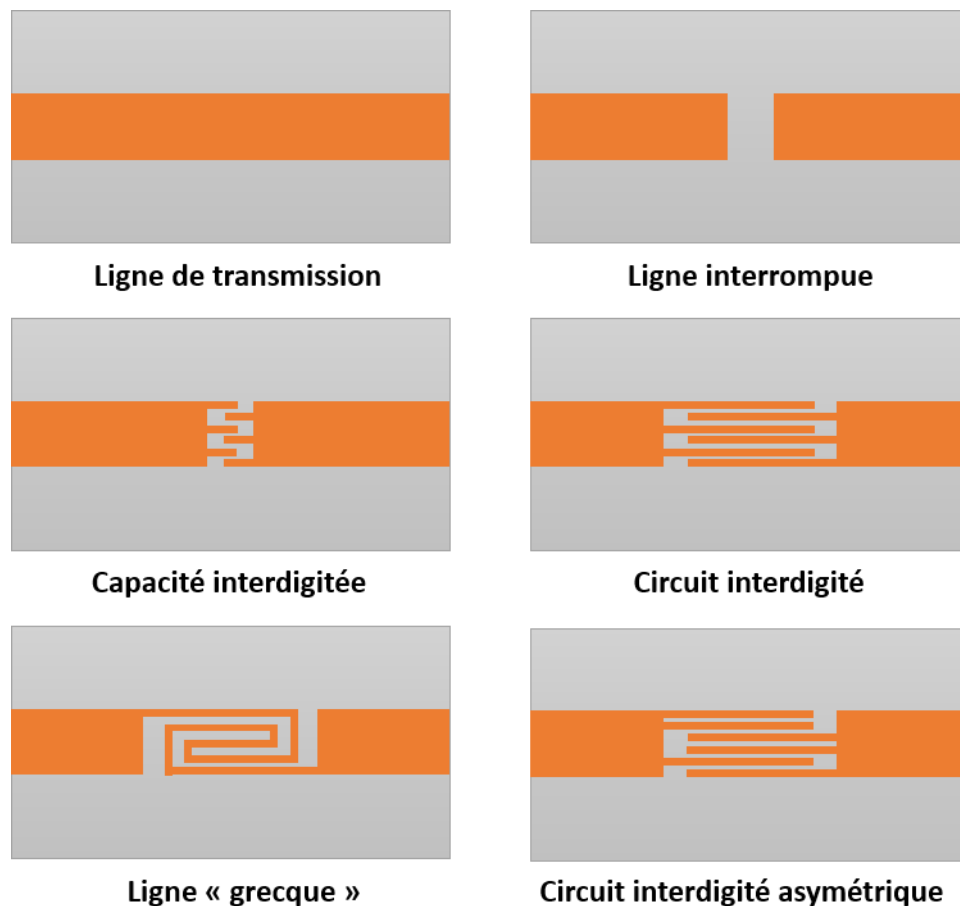


Figure 4.4 Géométries envisagées pour les mesures en réflexion/transmission.

Si la ligne de transmission rayonne par définition, elle ne focalise pas les champs électromagnétiques en un point précis. Dans le cas idéal d'une transmission totale de l'information par la ligne, on parle d'une ligne adaptée. Au niveau du bilan énergétique présenté par l'équation 2, les fractions réfléchies, dissipées ou stockées sont nulles. La caractéristique de la ligne idéale se limite à son S_{21} qui est égal à 1 (soit 0 en dB). Elle n'est pas donc optimale dans le cas d'une application capteur puisqu'elle ne possède pas de zone exploitable sur le spectre. Une première

stratégie pour créer des zones exploitables sur le spectre consiste à créer des discontinuités sur la ligne. Par exemple, l'ajout d'une coupure sur cette ligne de transmission, devenant une ligne interrompue, pallie ce manque en concentrant les champs au niveau de la discontinuité que représente la coupure. Cette discontinuité est donc une zone idéale pour y déposer le matériau sensible et favoriser le passage de l'onde dans celui-ci. Toutefois, cette configuration simple ne favorise pas le rayonnement du champ sur une surface de matériau sensible suffisamment grande. Augmenter la surface d'interaction implique d'augmenter le nombre de discontinuités sur le motif et donc de forcer l'interaction entre le champ électromagnétique et le matériau sensible. La multiplication des discontinuités permet donc de maximiser le rayonnement. La capacité interdigitée est une première solution pour augmenter ce nombre de discontinuités. Cette géométrie se définit par trois paramètres caractéristiques, que sont le nombre de digits ainsi que leur longueur et leur largeur. Il est également possible de jouer sur la disposition des digits, entre un circuit interdigité symétrique, et un circuit interdigité asymétrique. Ces paramètres font de la capacité interdigitée un système complexe réunissant plusieurs types de discontinuités, présentées par la Figure 4.5.

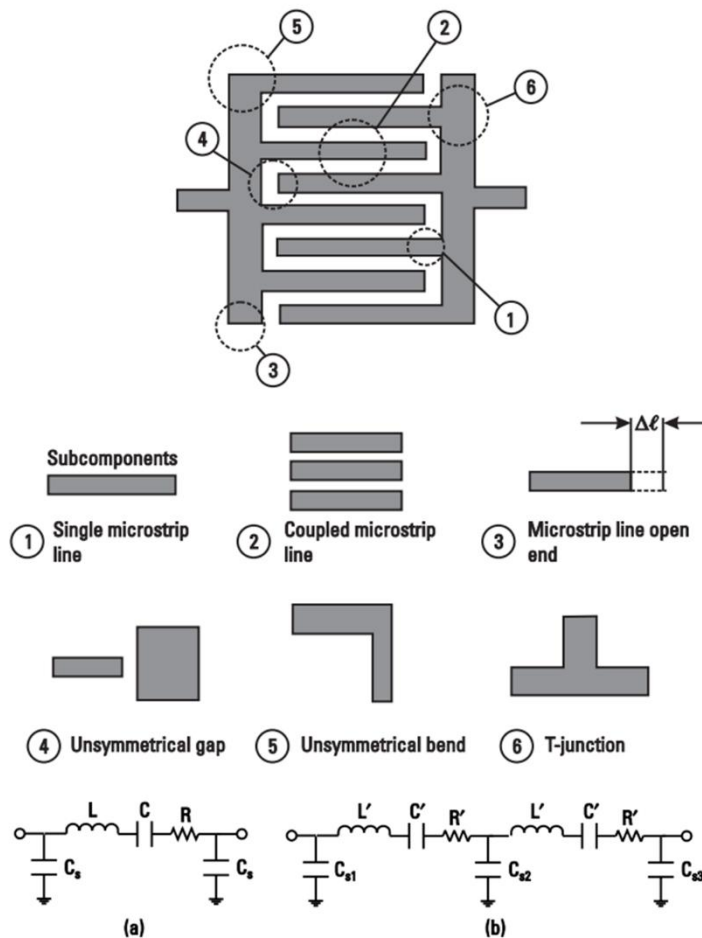


Figure 4.5 Discontinuités présentes dans une capacité interdigitée (1 à 6) et schéma équivalent pour les basses fréquences (a) et les hautes fréquences (b) [BAH03].

Chapitre 4 : Élaboration des capteurs microondes

Pour ces capacités interdigitées, la taille de la zone interdigitée est inférieure au dixième de la longueur d'onde. Il s'agit donc d'un circuit à constante localisée pour lequel on peut associer un schéma équivalent analogique selon la gamme de fréquence (Figure 4.5a et b). Dans ces conditions, la surface de la zone de focalisation du champ reste faible. Pour augmenter cette surface d'interaction, plusieurs solutions ont été envisagées. L'augmentation de la longueur des digits permet d'augmenter la surface de la zone interdigitée tandis que l'augmentation du nombre de digits à largeur de ligne constante augmente le nombre de discontinuités. Ces circuits ne répondent plus à l'hypothèse des constantes localisées (dimensions de la zone interdigitée supérieures au dixième de la longueur d'onde). Il n'existe donc pas de modèle équivalent analogique.

Une seconde stratégie pour augmenter la zone d'interaction entre le champ et le matériau sensible est la « ligne grecque », qui ne présente pas de coupure. Cette ligne assure la transmission du signal sans coupure mais avec une réduction localisée de la largeur de la ligne sous la forme de colimaçons.

Procédure de sélection : dans un premier temps, la totalité de ces circuits a été simulée par HFSS, avec l'objectif d'évaluer les paramètres S et les distributions de champ électromagnétiques. Le critère de sélection principal est l'ampleur de la focalisation des champs électromagnétiques et la sensibilité des paramètres S aux variations de la permittivité du superstrat.

Dans un second temps, ces structures ont été réalisées sur RT/duroid 6202 et caractérisées avec analyseur de réseau.

Enfin, dans un troisième temps, ces structures ont été testées sous gaz.

Les trois premières structures, ligne de transmission, ligne interrompue et capacité interdigitée ont été éliminées durant la première étape de sélection. Ces géométries ne présentaient pas de zones exploitables sur le spectre et peu de surface d'interaction. Les trois autres candidates ont montré une sensibilité suffisante en simulation, et ont été testées sous gaz. La ligne « grecque » et le circuit interdigité asymétrique n'ont pas révélé une sensibilité suffisante en conditions réelles, à la différence du circuit interdigité symétrique. La structure retenue est donc le circuit interdigité symétrique, que nous allons présenter dans la suite du chapitre.

Paramètres S simulés et mesurés du circuit interdigité : la Figure 4.6 présente l'évolution fréquentielle (2-8 GHz) du S_{11} et du S_{21} du circuit simulé et caractérisé par analyseur de réseau. Le Tableau 4.2 précise les valeurs des paramètres géométriques du circuit décrits par la Figure 4.6.

Tableau 4.2 Dimensions du circuit interdigité.

Paramètre	Valeur (mm)
L	30
W	2
W_f	0,18
L_f	15
S	0,18
N	6

La longueur de la ligne a été fixée à 30 mm afin de correspondre aux dimensions de la cellule. L'épaisseur et la permittivité relative du substrat RT/duroid 6202 impose une largeur de piste W_f de 2 mm pour que la ligne soit adaptée (impédance de 50 ohms pour l'intervalle fréquentiel utilisé). Le nombre de digits N retenu est de 6 en raison des contraintes imposées par l'utilisation d'un procédé conventionnel de photolithographie/gravure. Ce nombre de digits correspond ainsi à une largeur de digits W_f de 0,180 mm pour un espacement S de 0,180 mm. La longueur des digits L_f a été fixée à 15 mm afin d'obtenir des zones spectrales exploitables dans la gamme de fréquence définie. La caractéristique principale de ce circuit est un comportement de type filtre qui se traduit par la présence d'un minimum sur le S_{21} situé à 7,3 GHz correspondant à une antirésonance. Ce circuit se caractérise également par des variations importantes de S_{11} entre 2 et 4,5 GHz.

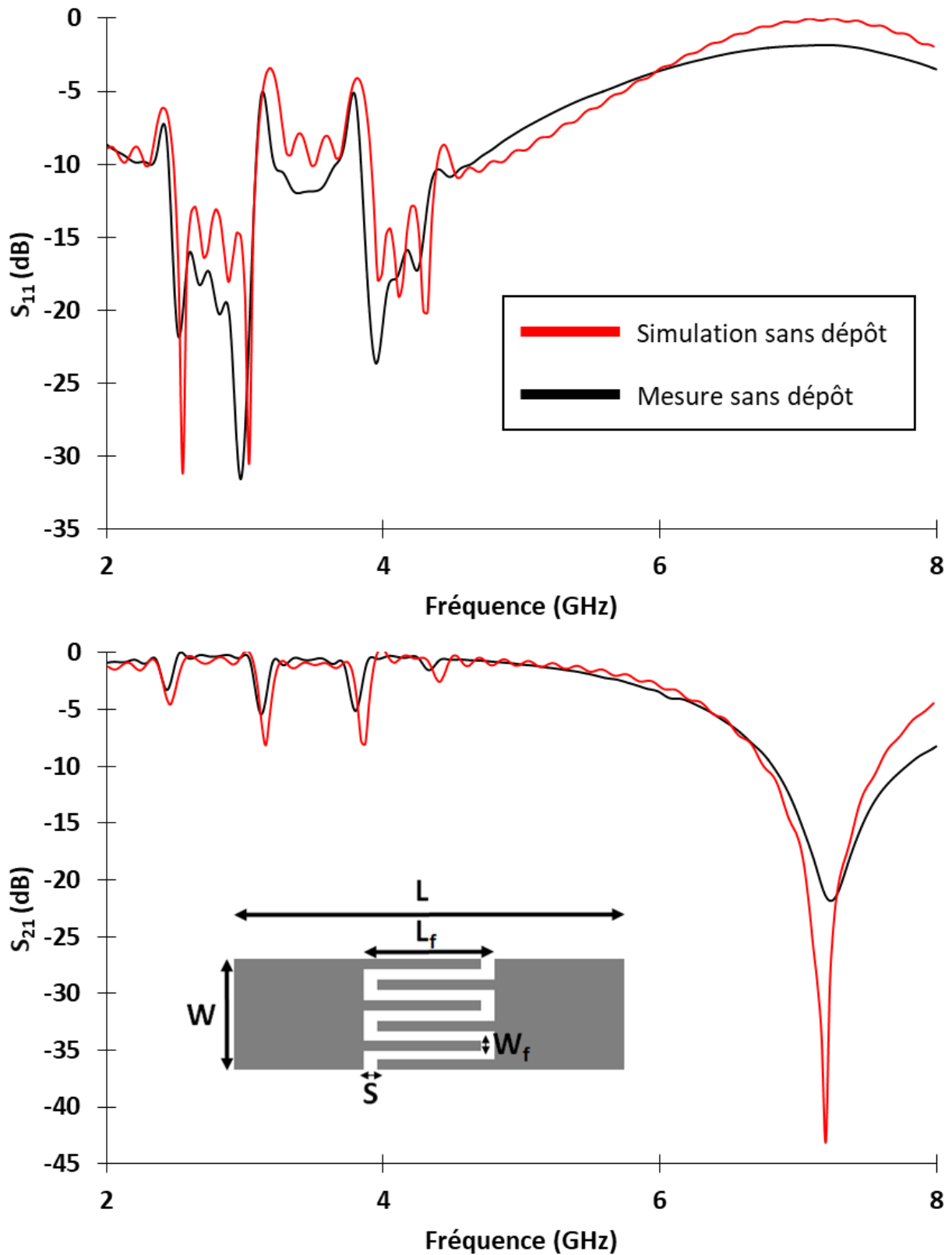


Figure 4.6 S_{11} et S_{21} du circuit interdigité simulé (en rouge) et caractérisé par analyseur de réseau (en noir) entre 2 et 8 GHz, sans matériau sensible. En bas : schéma et dimensions du circuit interdigité.

Dans le cas d'un circuit dont les dimensions respectent les hypothèses de la constante localisée, cette zone est associée à la zone interdigitée et plus spécifiquement au couplage entre les digits (phénomène de diaphonie). Sur le S_{21} , le pic d'antirésonance est associé à la longueur de ligne. Par extension, il est logique de supposer que ces attributions restent valables pour notre circuit ne respectant pas les hypothèses de la constante localisée. On note un bon accord entre la simulation et la caractérisation du circuit réalisé.

Pour étudier l'effet de la présence d'un superstrat sur le circuit, nous avons choisi un matériau modèle sans pertes de permittivité relative égale à 60 et d'épaisseur égale à $1 \mu\text{m}$. Ces valeurs sont a priori cohérentes avec les propriétés attendues pour un oxyde métallique. L'effet de ces trois paramètres a été évalué indépendamment. La Figure 4.7 décrit l'effet de l'épaisseur du superstrat à propriétés diélectriques constantes. Pour plus de lisibilité, cette figure se limite à l'intervalle de fréquence compris entre 3,2 et 4,2 GHz. On observe une diminution de la fréquence avec l'augmentation de l'épaisseur du superstrat, de manière linéaire.

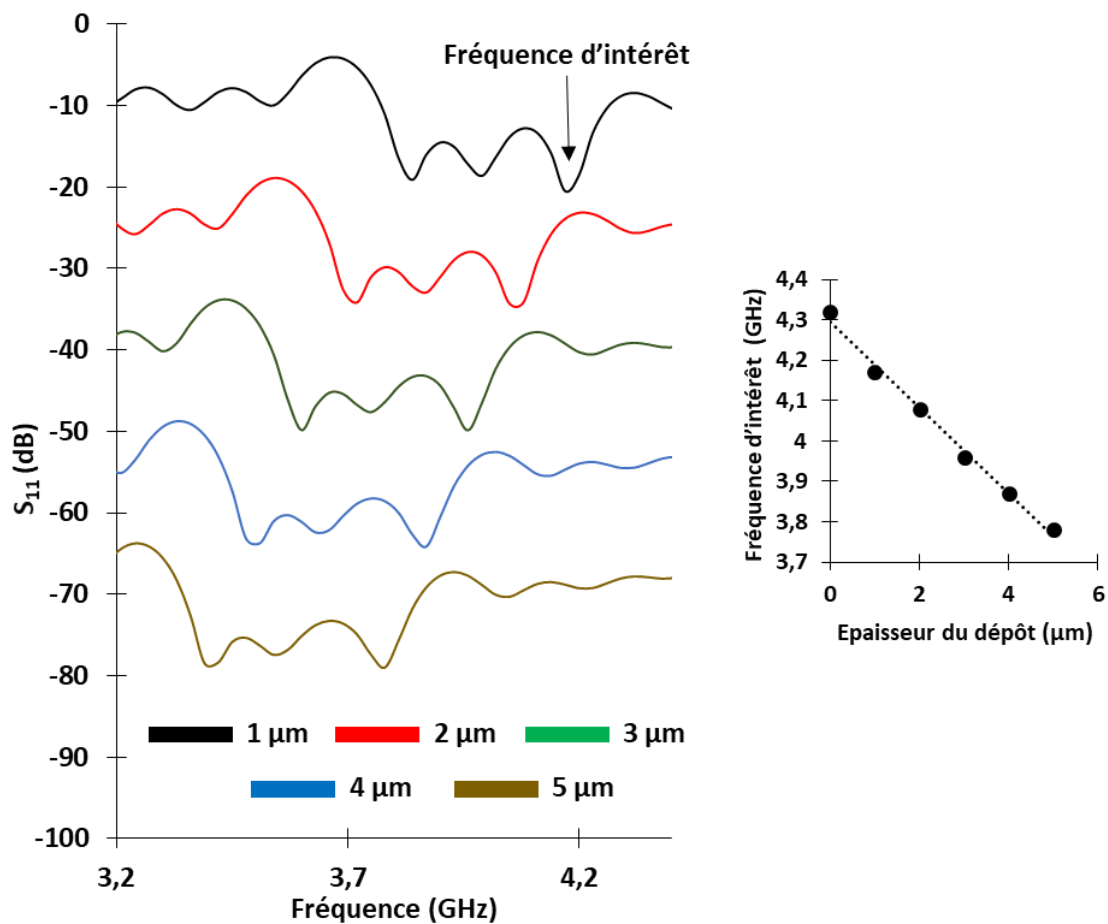


Figure 4.7 Influence de l'épaisseur du superstrat sans pertes sur le S_{11} ($\epsilon_r= 60$). Un offset a été appliqué sur les valeurs en dB pour plus de lisibilité.

La Figure 4.8A décrit l'effet de la permittivité relative à épaisseur du superstrat constante. De la même manière, on observe une diminution de la fréquence avec l'augmentation de la permittivité relative. L'influence similaire de ces deux paramètres s'explique par leur implication dans la permittivité effective définie par l'équation (2). Enfin, la Figure 4.8B examine l'effet des pertes diélectriques à permittivité relative et épaisseur constantes. À l'inverse des autres paramètres, l'augmentation des pertes diélectriques ne provoquent pas de décalages en fréquence, mais réduisent l'amplitude du S_{11} et le facteur de qualité.

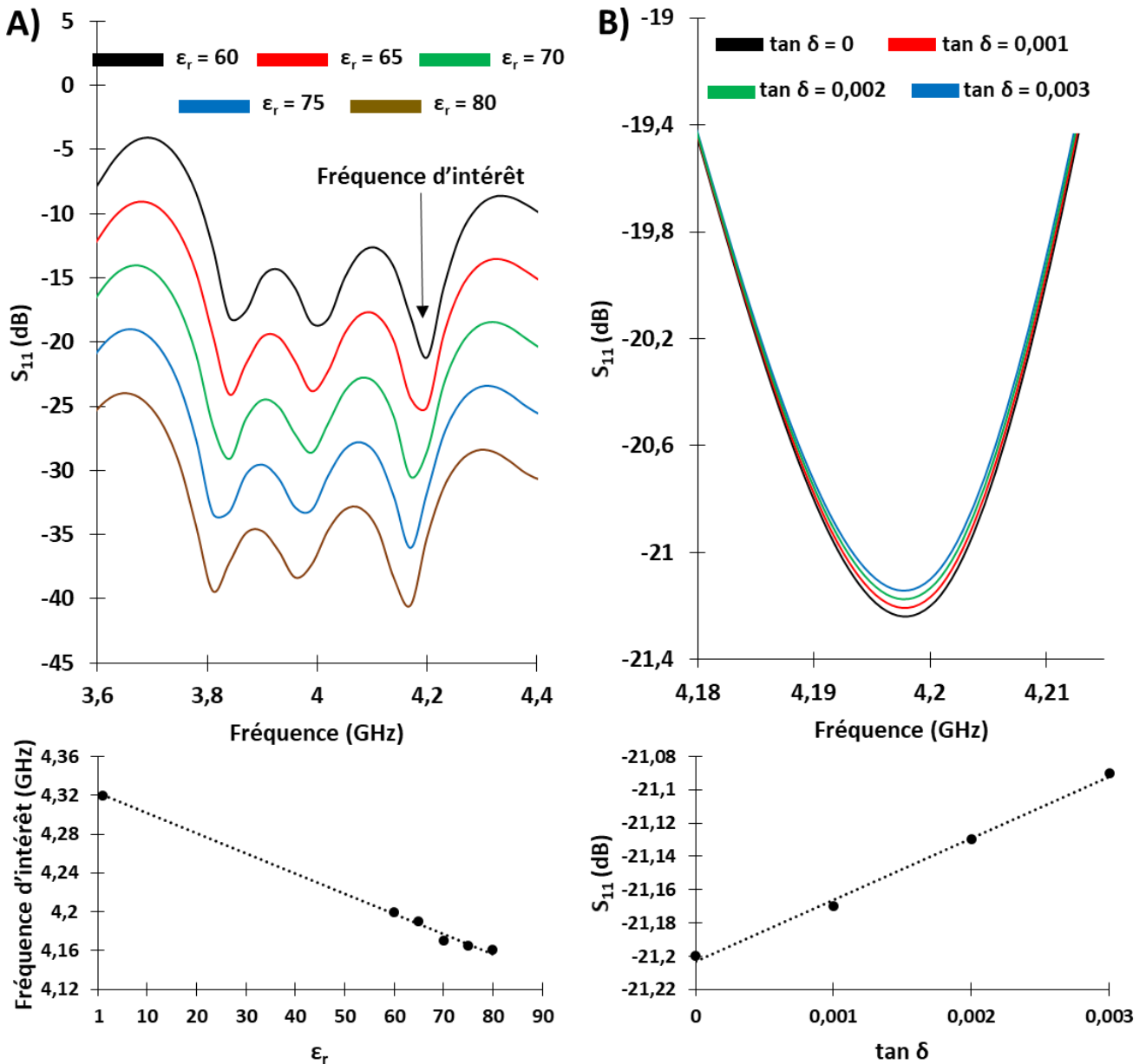


Figure 4.8 A) Influence de la permittivité relative sur le S_{11} pour un superstrat sans pertes d'1 μm d'épaisseur. Un offset a été appliqué sur les valeurs en dB pour plus de lisibilité. B) Influence des pertes pour un superstrat de permittivité relative = 60 et d'épaisseur = 1 μm .

4.4. Résonateur trapézoïdal

Pour répondre au besoin d'un suivi large bande, la solution consiste à concevoir un circuit multi-résonant dont les résonances doivent être équi-réparties sur l'intervalle fréquentiel retenu. Trois catégories de géométries ont été envisagées. La filiation de conception de ces structures est décrite par la Figure 4.9. Le premier système est basé sur l'imbrication de cercles interrompus inspiré des travaux de Lakhovsky [LAK25]. L'inconvénient majeur de cette géométrie est qu'elle nécessite l'imbrication de nombreux cercles et que les dimensions qui en résultent ne sont pas compatibles avec la contrainte de longueur du capteur (30 mm) et la résolution d'un procédé de photolithographie/gravure conventionnel. Le second système est lié à un motif fractal [PRI99]. Ce type de motif conduit à une répartition fréquentielle des résonances sous forme de série convergente qui ne correspond pas au cahier des charges. De plus, les fractales imposent une résolution élevée qui limite considérablement le degré de fractalité accessible par un procédé conventionnel de lithographie/gravure. Notre choix s'est donc porté sur la troisième géométrie, qui prend la forme d'une spirale trapézoïdale. L'aspect trapézoïdal a été retenu après l'étude de divers polygones par simulation HFSS. Cette spirale est alimentée par une ligne resserrée dont les faibles dimensions provoquent une augmentation de l'impédance et favorisent le transfert de l'onde de la ligne vers le résonateur.

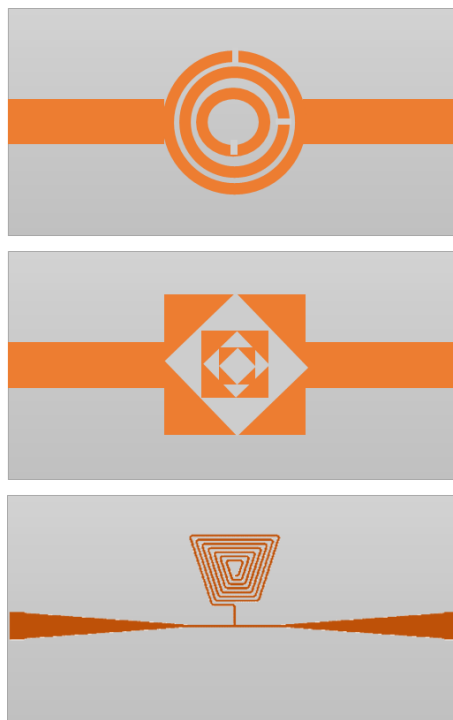


Figure 4.9 Géométries envisagées pour le suivi large bande.

Paramètres S simulés et mesurés du résonateur trapézoïdal : la Figure 4.10 présente l'évolution fréquentielle (1-8 GHz) du S_{11} et du S_{21} du circuit simulé et caractérisé par analyseur de réseau. Le Tableau 4.3 précise les valeurs des paramètres géométriques du circuit décrits par la Figure 4.10.

Tableau 4.3 Dimensions du résonateur trapézoïdal.

Paramètre	Valeur (mm)
W_f	2
W_{f2}	0,150
L_f	30
L_{f2}	6
A	3
B	6
C	5
N	7

La spirale se caractérise par quatre paramètres A, B, C et N représentant respectivement la petite largeur de la spire, la grande largeur de la spire, la hauteur la spire et le nombre de tours. La largeur de piste W_{f2} au niveau de la spire est égale à l'espacement entre les pistes, soit 0,150 mm. La spirale est alimentée par une ligne microstrip débutant sur une largeur de $W_f = 2$ mm (adaptation 50 ohms) et se resserrant vers une ligne plus fine, d'épaisseur $W_{f2} = 0,150$ mm et de longueur L_{f2} 6 mm. Le nombre de tours est égal à 7.

Ce circuit se caractérise par son caractère multi-résonant (Figure 4.10). On observe six fréquences de résonance équi-réparties sur le S_{11} (2,18 ; 3,45 ; 4,68 ; 5,90 ; 7,15 GHz), et six anti-résonances réparties sur le S_{21} (2,18 ; 3,45 ; 4,68 ; 5,90 ; 7,15 GHz). Dans la suite du manuscrit, on considèrera au même titre résonances et anti-résonances comme des « fréquences d'intérêt ». Effectivement, les résonances et les anti-résonances se présentent sous la forme de Lorentziennes parfaitement définies et exploitables selon les traitements établis dans le chapitre 3. On note de nouveau un bon accord entre la simulation HFSS et la caractérisation par analyseur de réseau du circuit fabriqué, les faibles écarts s'expliquant par les imperfections du substrat, comparativement au substrat idéal utilisé par le simulateur.

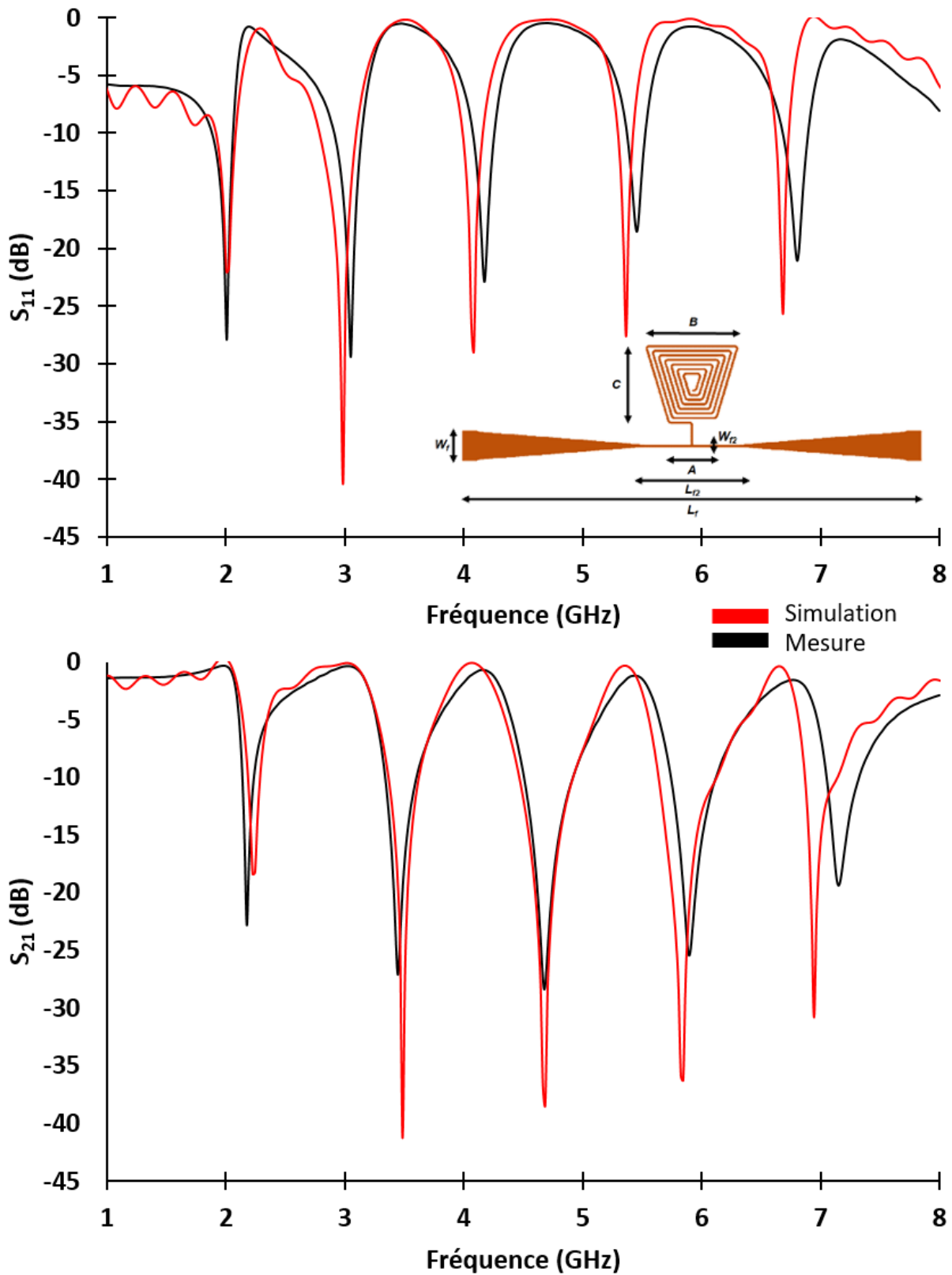


Figure 4.10 S_{11} et S_{21} du circuit interdigité simulé (en rouge) et caractérisé par analyseur de réseau (en noir) entre 1 et 8 GHz, sans matériau sensible. En bas : schéma et dimensions du résonateur trapézoïdal.

Nous avons étudié l'effet de la présence d'un superstrat sur le circuit de la même façon que pour le circuit interdigité (matériau modèle sans pertes de permittivité relative égale à 60 et d'épaisseur égale à 1 μm). Dans le cas du circuit interdigité, nous avons vu que les influences de l'épaisseur et de la permittivité étaient similaires. Pour le résonateur trapézoïdal, nous présentons l'effet de la permittivité relative (Figure 4.11A). Comme pour le circuit interdigité, nous constatons une diminution de la fréquence avec l'augmentation de la permittivité relative. De même, l'augmentation des pertes diélectriques ne provoquent pas de décalages en fréquence, mais réduisent l'amplitude du S_{11} et le facteur de qualité (Figure 4.11B).

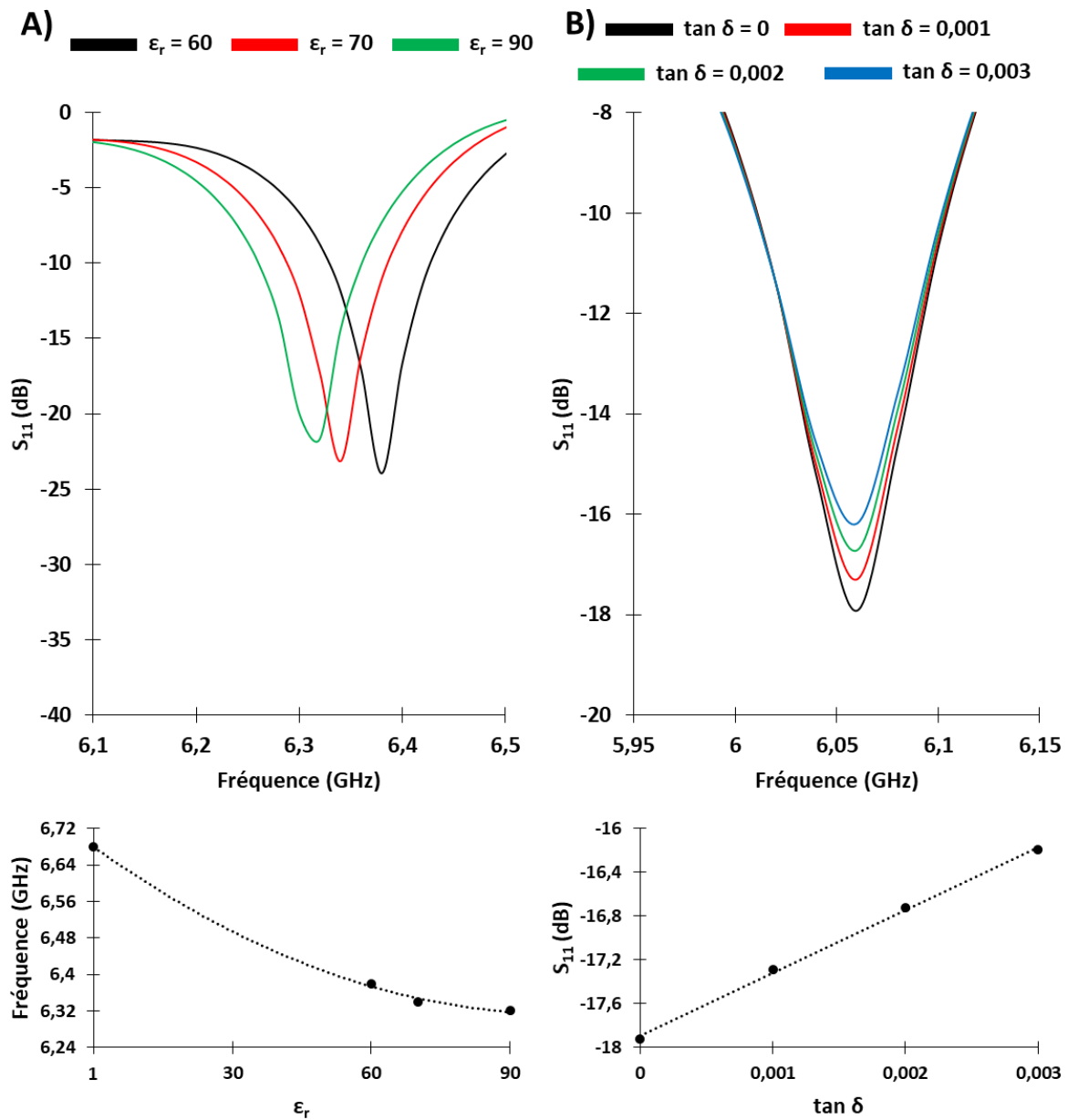


Figure 4.11 A) Influence de la permittivité relative sur le S_{11} (superstrat sans pertes, épaisseur 1 μm). Un offset a été appliqué sur les valeurs en dB pour plus de lisibilité. B) Influence des pertes ($\epsilon_r = 60$ et épaisseur = 5 μm).

En conclusion, le circuit interdigité représente une géométrie opérant en réflexion/transmission et est a priori suffisamment sensible aux variations de propriétés diélectriques du superstrat. Le résonateur trapézoïdal permet quant à lui de multiplier les zones exploitables sur l'intervalle fréquentiel sans diminution de sensibilité. Il est donc un bon candidat pour un suivi large bande. Les résultats obtenus sous gaz pour ces deux nouvelles générations de capteurs seront détaillés dans les chapitres 5 et 6.

4.5. Nos matériaux sensibles

Les oxydes métalliques sont les matériaux les plus utilisés dans la littérature portant sur les capteurs de gaz, notamment sous la forme de couches minces composées de nanoparticules (cf chapitre 1). Leur sensibilité aux molécules cibles qu'ils doivent détecter est contrôlée par de nombreux paramètres. On peut citer la nature chimique de l'oxyde, la taille des grains, la morphologie des particules, l'épaisseur et la porosité du dépôt, etc. [KOR08]. De tous ces paramètres, on peut retenir deux paramètres qui pilotent les propriétés de surface de l'oxyde et qui sont donc cruciaux pour l'élaboration d'un matériau sensible. Le premier est la nature de l'oxyde, qui englobe son espèce chimique et sa cristallographie. Le second est la surface spécifique qu'il développe.

Durant nos travaux, la nature chimique de l'oxyde a été étudiée au moyen d'une étude des capacités de détection de l'ammoniac par de l'oxyde de fer α -Fe₂O₃ (l'hématite), puis par du dioxyde de titane TiO₂. Ces deux oxydes sont parmi les plus classiques et sont connus pour leur grande affinité avec les gaz, dont l'ammoniac [BAI14b, TAO13]. Concernant l'hématite, trois morphologies ont été testées afin d'étudier les effets morphologiques du matériau sensible sur la réponse du capteur. Concernant le dioxyde de titane, six références commerciales ont été testées afin d'étudier l'effet de la surface spécifique des particules sur la réponse du capteur.

4.5.1. Hématite : synthèse et caractérisation des rhomboèdres, pseudocubes et aiguilles

La première idée explorée afin de résoudre les problèmes de bruit et de dérive dont pouvait être victime l'antenne triangulaire fut d'augmenter l'affinité du matériau sensible pour la molécule détectée, l'ammoniac. Dans cette optique, un protocole de contrôle de forme a été établi afin de

Chapitre 4 : Élaboration des capteurs microondes

produire différentes morphologies d'hématite, pour en évaluer la performance dans une application de type capteur. En effet, la production de formes particulières pour un même oxyde est un moyen efficace d'en moduler les affinités avec des molécules présentes en phase gazeuse [HAN09].

Différentes morphologies, comme les dendrites, rhomboédres, pseudocubes, aiguilles, ovoïdes, plaquettes, ont été synthétisées par voie microondes durant nos travaux (Figure 4.12) [BAI14a].

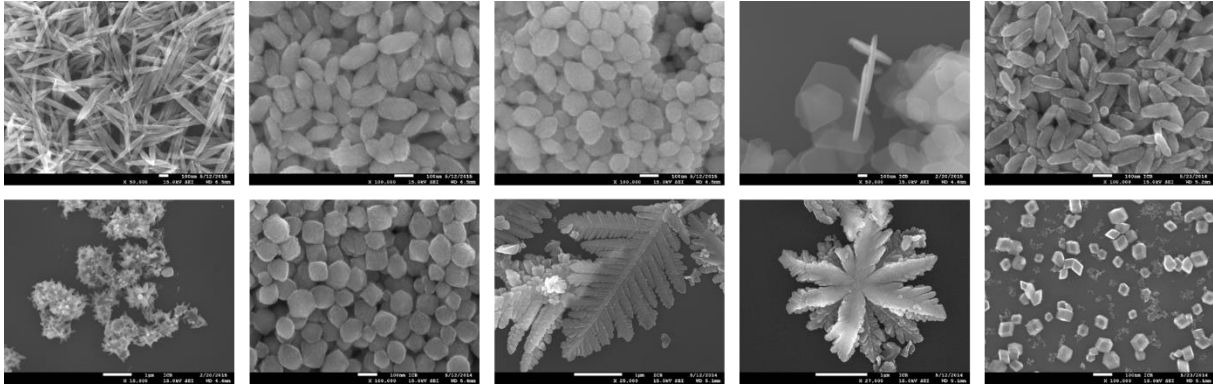


Figure 4.12 Morphologies d'hématite produites par synthèse microondes.

Trois d'entre elles ont été retenues pour être testées dans le cadre des capteurs de gaz. D'une part les aiguilles, dont la morphologie de type 1D est régulièrement présentée dans la littérature comme étant particulièrement efficace pour les capteurs de gaz [HUA09]. D'une autre part les rhomboédres et les pseudocubes, qui sont de taille comparable et ne diffèrent que par leur morphologie, rendant leur étude croisée particulièrement pertinente pour l'évaluation de l'impact de la forme des particules sur la réponse d'un capteur.

En règle générale, la morphologie d'une particule est contrôlée par le choix des précurseurs et des conditions de synthèse (concentration, température, durée), mais aussi par l'introduction de surfactants et autres additifs. Ces derniers modifient la tension superficielle et les propriétés de surface des germes, et donc leur mode de croissance. Les morphologies retenues dans le cadre de cette étude sont les pseudocubes [HAM82], les aiguilles [OCA95] et les rhomboédres [BEL00].

Les pseudocubes sont l'une des morphologies d'hématite les plus étudiées, en particulier sous leur forme monocristalline [MAL14]. Le terme « pseudocubique » traduit un écart de quelques degrés des angles du polyèdre par rapport à ceux du cube : 86 et 94° au lieu de 90° [PAR96]. La Figure 4.13a compare la morphologie cubique idéale (Figure 4.13c) avec celle des pseudocubes (Figure 4.13b). La morphologie cubique n'est pas autorisée par le système rhomboédrique de

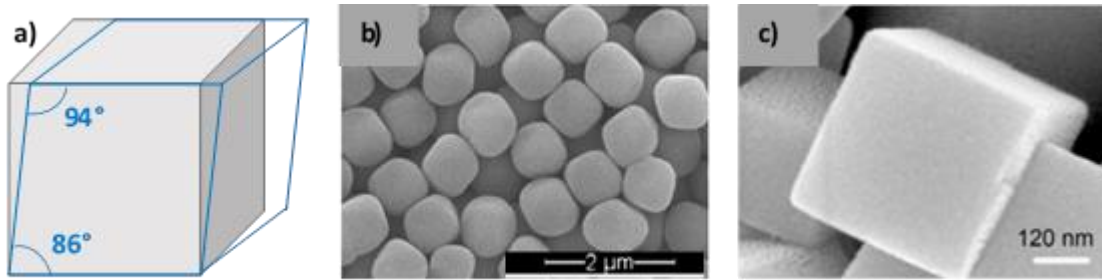


Figure 4.13 Définition de la morphologie pseudocubique.

l'hématite $R\bar{3}c$, contrairement aux pseudocubes qui s'apparentent à des rhomboèdres [GUR08]. De nombreux protocoles de synthèse ont été proposés dans la littérature, impliquant une large variété de solvants, précurseurs et additifs, qui sont supposés garantir une faible dispersion en taille des particules obtenues. Ce large panel de conditions expérimentales a conduit à une grande variété de sous-morphologies, comme les pseudocubes monocristallins ou polycristallins, à bords arrondis ou à bords droits. Toutefois, il a été montré qu'une simple solution de chlorure de fer (III) thermohydrolysée par microondes était suffisante à l'obtention de pseudocubes arrondis, monocristallins et parfaitement monodisperses. Les rhomboèdres, monodisperses et bien facettés, sont plus classiques et sont habituellement obtenus par hydrolyse d'un précurseur de type nitrate de fer (III). Leur obtention a également été décrite pour des chlorures de fer (III) dans le cas de fortes dilutions ou d'ajout d'hydroxyde de sodium [BAI13].

Les aiguilles et plus généralement les ellipsoïdes ont également été amplement étudiées dans la littérature [OCA95]. Bien qu'elles puissent être synthétisées par le biais de nombreux précurseurs et additifs, la solution la plus simple et efficace est d'utiliser un chlorure de fer (III) en présence

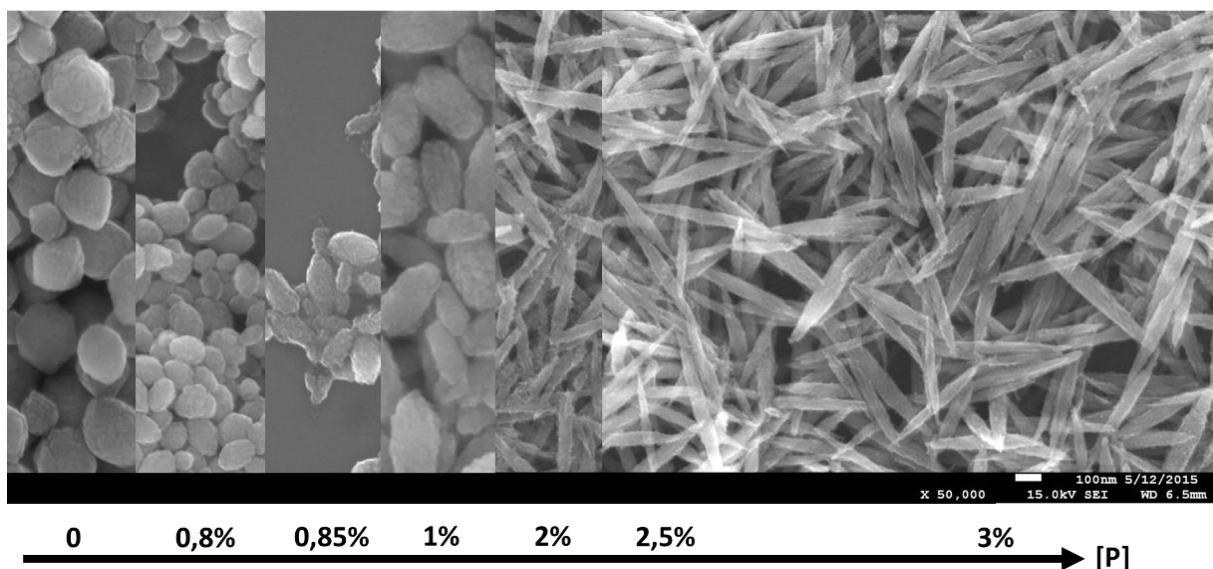


Figure 4.14 Rapport d'aspect des particules d'hématite obtenues en fonction de la proportion d'hydrogénophosphates ajoutée au précurseur.

Chapitre 4 : Élaboration des capteurs microondes

d'ions hydrogénophosphate. Cette configuration permet effectivement de contrôler le rapport d'aspect des aiguilles obtenues, en ajustant le ratio précurseur/additif et en modifiant la température et le temps de synthèse [ALM09]. La Figure 4.14 décrit l'évolution du rapport d'aspect des particules d'hématite en fonction de la quantité d'ions hydrogénophosphates ajoutés dans le milieu réactionnel lors des synthèses microondes conduites durant cette étude. Le rapport d'aspect des particules augmente avec la concentration en hydrogénophosphate, allant du pseudocube pour une concentration nulle à de fines aiguilles pour des concentrations de 2 à 3%.

Les trois morphologies utilisées sous gaz ont été fabriquées avec le même précurseur, le chlorure de fer (III), comme indiqué dans le Tableau 4.4. Pour la synthèse des pseudocubes, 1 mmol de chlorure de fer (III) hexahydraté a été dissoute dans 25 mL d'eau distillée, et scellée dans l'autoclave avec une pression d'argon de 0,5 MPa. Durant la première étape de la réaction, une puissance microondes de 2 kW a été appliquée jusqu'à ce qu'une pression d'1 MPa, correspondant à une température de 180 °C, soit atteinte dans l'autoclave. Durant la seconde étape, la pression a été maintenue constante en ajustant la puissance microondes appliquée sur le réacteur. La durée totale de la réaction est de 600 secondes. La synthèse des aiguilles a été menée en suivant le même protocole, avec un mélange de 12,5 mL d'une solution aqueuse de NaH_2PO_4 à 1,0 mM et 12,5 mL d'une solution aqueuse de FeCl_3 à 0,04 M. La synthèse des rhomboédres a quant à elle été conduite avec un mélange de 12,5 mL d'une solution aqueuse de NaOH à 0,11 M, avec 12,5 mL d'une solution aqueuse de FeCl_3 à 0,04 M.

Tableau 4.4 Conditions expérimentales pour la préparation d'hématite à morphologie contrôlée.

Morphologie d'hématite	Précurseur	Additif
Pseudocubes	FeCl_3 0,04 M	
Rhomboédres	FeCl_3 0,04 M	NaOH 0,11 M
Aiguilles	FeCl_3 0,04 M	NaH_2PO_4 1,0 mM

Les particules obtenues ont dans un premier temps été observées par microscopie électronique à balayage (Figures 4.15a à f).

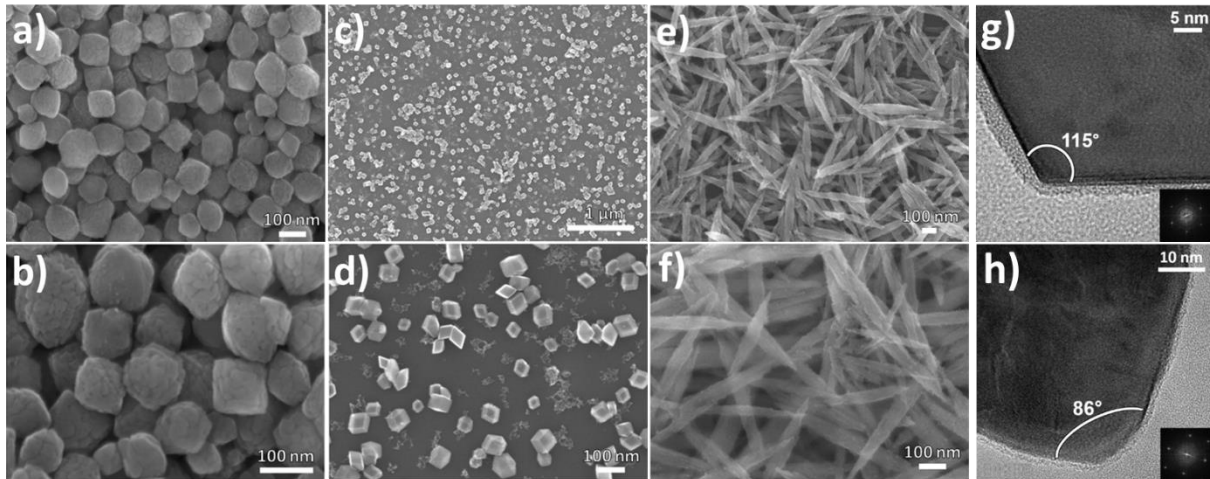


Figure 4.15 Images MEB des particules d'hématite synthétisées : (a,b) pseudocubes, (c,d) rhomboédres, (e,f) aiguilles. Images MET : (g) rhomboédres, (h) pseudocubes.

La Figure 4.15a présente les pseudocubes synthétisés par hydrolyse du chlorure de fer. L'échantillon ne contient que des particules pseudocubiques, avec une distribution en taille resserrée autour de 100 nm. L'image à plus haute résolution (Figure 4.15b) démontre que chaque pseudocube est en fait composé de petites sous-unités de 15 à 30 nm, traduisant un mécanisme de formation de type attachement orienté.

Les Figures 4.15c et 4.15d présentent les images MEB des particules rhomboédriques, synthétisées en présence d'hydroxyde de sodium. Les particules sont parfaitement facettées et leur distribution en taille est resserrée autour de 70 nm. Cette taille est du même ordre de grandeur que celle des pseudocubes, ce qui permet de mener une étude de l'effet morphologique sur les propriétés des particules, en limitant les effets de taille. Il est à noter que les rhomboédres sont entourés de petites sphérules nanométriques, démontrant que leur formation suit un mécanisme similaire à celui des pseudocubes. Le rôle de la soude NaOH pourrait donc s'expliquer par un mécanisme d'attachement orienté, fortement influencé par les interactions particules – solvant et particules – particules. L'addition de NaOH conduit à des modifications conséquentes du pH et de la force ionique, tous deux impliqués dans ces interactions. L'observation des deux échantillons pseudocubique et rhomboédrique par microscopie électronique en transmission (Figure 4.15g et 4.15h) démontre que les angles du pseudocube sont de 94 et 86° et ceux du rhomboédre de 115 et 65°. Ces valeurs sont en accord avec la littérature. De plus, la transformée de Fourier réalisée sur ces images démontre que les particules sont monocristallines.

Les Figures 4.15e et 4.15f montrent les images MEB des aiguilles, synthétisées en présence d'ions hydrogénophosphate. Les particules obtenues sont des aiguilles bien définies, d'une longueur de 600 à 700 nm avec un rapport d'aspect de 10. Des particules anisotropes de quelques nanomètres

visibles sur la Figure 4.16f se sont agrégées pour former les aiguilles. Cette observation confirme le mécanisme décrit dans la littérature où l'adsorption des ions phosphate sur les plans de surface parallèles à l'axe c de l'hématite conduit à une croissance préférentielle de l'hématite selon cet axe.

La diffraction des rayons X a été utilisée pour identifier la phase cristalline des petites sous-unités aux premiers instants de la réaction. La Figure 4.16 présente les diffractogrammes obtenus pour les aiguilles à différents stades de la réaction. Cette analyse a démontré que les particules obtenues en fin de réaction ont la phase cristalline de l'hématite pure, alors que les sous-unités apparaissant en début de réaction sont de la ferrihydrite six-lignes. Ces différentes caractérisations permettent d'établir le mécanisme de formation des trois morphologies d'hématite. Au début de la réaction il se forme de petites sous-unités de ferrihydrite qui vont s'agglomérer et former les futures particules d'hématite. Leur agglomération suivra une géométrie contrôlée par les ions présents dans le milieu réactionnel : pseudocubes en absence d'additif, rhomboèdre en présence d'hydroxydes et aiguilles en présence de phosphates.

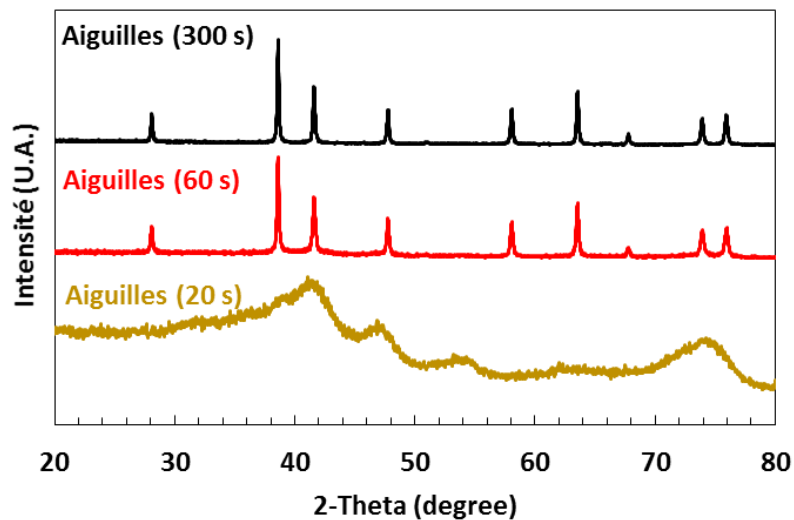


Figure 4.16 DRX de trois échantillons prélevés après 20, 60 et 300 secondes de réaction pour les aiguilles.

4.5.2. Dioxyde de titane : présentation des particules utilisées

Outre les évolutions apportées aux circuits, l'objectif d'augmentation significative de la sensibilité a également impliqué une optimisation au sens trivial du matériau sensible. Dans cette optique, un second candidat retenu en plus de l'hématite est le dioxyde de titane (TiO_2).

Le TiO_2 est un matériau non toxique et peu coûteux, régulièrement utilisé dans des études de capteurs de par ses propriétés électroniques uniques et la possibilité d'obtenir de fortes surfaces

spécifiques [BAI14b]. Les interactions $\text{TiO}_2 - \text{NH}_3$ ont également été étudiées : l'ammoniac adsorbé se présente sous la forme de NH_3 coordonné et de NH_4^+ sur deux sites de Lewis à acidité différente [AMO97]. Le choix du TiO_2 est également motivé par ses propriétés diélectriques. En effet, il s'agit d'un oxyde connu pour sa forte permittivité relative [WYP14]. Cette propriété va améliorer la pénétration du champ électromagnétique dans la couche sensible, ce qui devrait aboutir à une augmentation significative de la sensibilité du capteur.

Nos premiers travaux basés sur le TiO_2 ont utilisé la référence P25 (Degussa). Ce matériau commercial étant l'un des plus utilisés et étudiés dans la littérature, ce choix se justifie par la nécessité d'utiliser un matériau facilement accessible et reproductible, dont les propriétés sont connues et ne nécessitent pas de caractérisations supplémentaires. L'essentiel des résultats présentés dans la suite du manuscrit concernant le TiO_2 seront donc basés sur un film de TiO_2 P25. Une étude comparative incluant les résultats obtenus avec cinq autres références commerciales de TiO_2 sera présentée en fin de manuscrit.

P25 (Degussa) : il s'agit de particules régulièrement utilisées comme matériau référence dans les études en laboratoire. Leur morphologie est présentée par la Figure 4.17. Bien que la composition cristalline ne soit pas communiquée par le fabricant, des analyses ont démontré qu'il s'agissait d'un mélange anatase – rutile dans un ratio 70:30 [OHT10]. Sa surface spécifique a été évaluée à $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ par BET (théorie Brunauer, Emmett et Teller), avec une taille moyenne de cristalline de

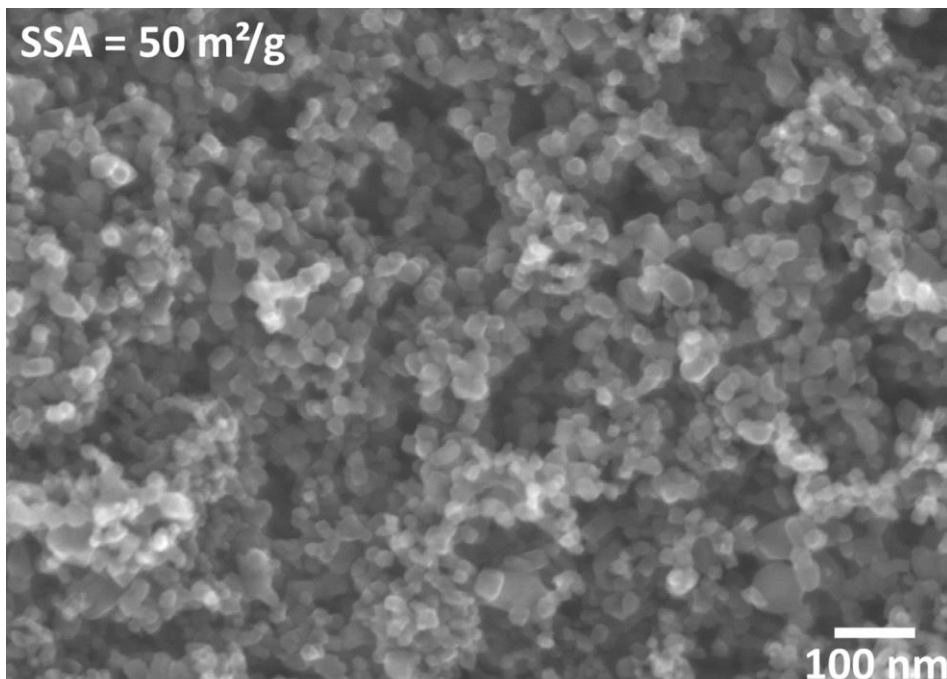


Figure 4.17 Image MEB du TiO_2 P25. La surface spécifique (SSA) est de $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

20 nm pour l'anatase et 49 nm pour le rutile [SOL16]. Enfin, la P25 présente une isotherme de type II caractéristique des matériaux macroporeux [MAS15].

Autres TiO₂ : les cinq autres références commerciales utilisées pour étudier l'effet de la surface spécifique sont deux références d'anatase (Naxagoras Technology et réf. 637254 Aldrich), deux rutiles (Tayca MT-01 et JR-1000), ainsi qu'une brookite (réf. 791326 Aldrich).

Les clichés MEB ainsi que les valeurs des surfaces spécifiques mesurées par méthode BET sont données par la Figure 4.18. Les mesures par BET ont été réalisées par adsorption d'azote après un dégazage de 15 h à 150°C.

La référence développant la plus grande surface spécifique (200 m²/g) est l'anatase Naxagoras (Figure 4.18 3)). L'échantillon est constitué de petites particules sphéroïdales agglomérées dont la taille est nanométrique (4 à 5 nm).

Ensuite, le second échantillon d'anatase (637254 Aldrich) présente une surface spécifique de 91,9 m²/g (Figure 4.18 1)). Elle est composée de nanoparticules sphéroïdales agglomérées dont la taille est évaluée entre 20 et 70 nm.

Le rutile MT-01 développe quant à lui une surface spécifique de 78,6 m²/g (Figure 4.18 4)). Il se présente sous la forme de superstructures sphéroïdales dont la taille varie entre 4 et 8 µm. L'image MEB démontre que ces particules sont composées de sphéroïdes proches de la dizaine de nanomètres, expliquant la surface spécifique relativement grande. La croissance des superstructures à partir des petits sphéroïdes est probablement la trace d'une méthode de préparation basée sur le chauffage.

La brookite possède une surface spécifique de 37,2 m²/g (Figure 4.18 2)). Les particules sont des bâtonnets imbriqués de quelques micromètres de longueur, composés de sous-unités. L'image à fort grossissement montre que ces sous-unités ont une taille moyenne de 100 à 150 nm. Elles semblent elles-mêmes composées de petits sphéroïdes frittés entre eux, probablement par effet thermique lors de la synthèse des particules.

Enfin, le rutile JR-1000 dispose de la plus faible surface spécifique, de 6,8 m²/g (Figure 4.18 5)). Les particules sont des bâtonnets dont la longueur moyenne est comprise entre 1 et 2 µm. La largeur des bâtonnets est proche de 500 à 800 nm.

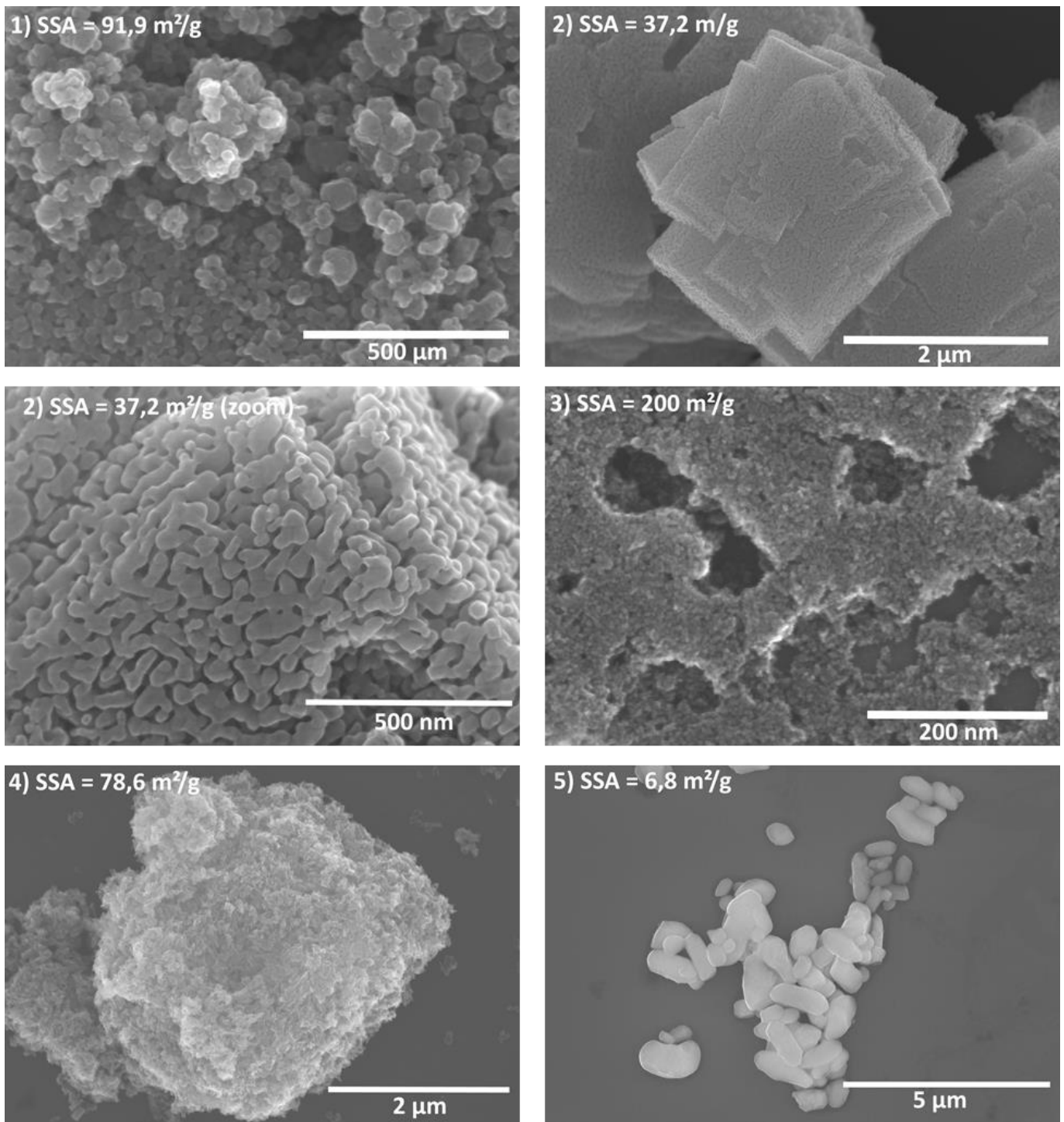


Figure 4.18 TiO₂ commerciaux. 1) Anatase 637245 d'Aldrich (surface spécifique SSA = 91,9 m²/g), 2) Brookite 791326 d'Aldrich (SSA = 37,2 m²/g), 3) Anatase de Naxagoras Technology (SSA = 200 m²/g), 4) Rutile MT-01 de Tayca (SSA = 78,6 m²/g), 5) Rutile JR-1000 de Tayca (SSA = 6,8 m²/g).

4.5.3. Méthode de dépôt du matériau sensible

Les particules d'oxyde métallique formant le matériau sensible de nos capteurs sont déposées à la surface du circuit au moyen d'une méthode simple de coulage en bande. La méthode générale de fabrication des capteurs est illustrée dans le cas du TiO_2 P25 par la Figure 4.19.

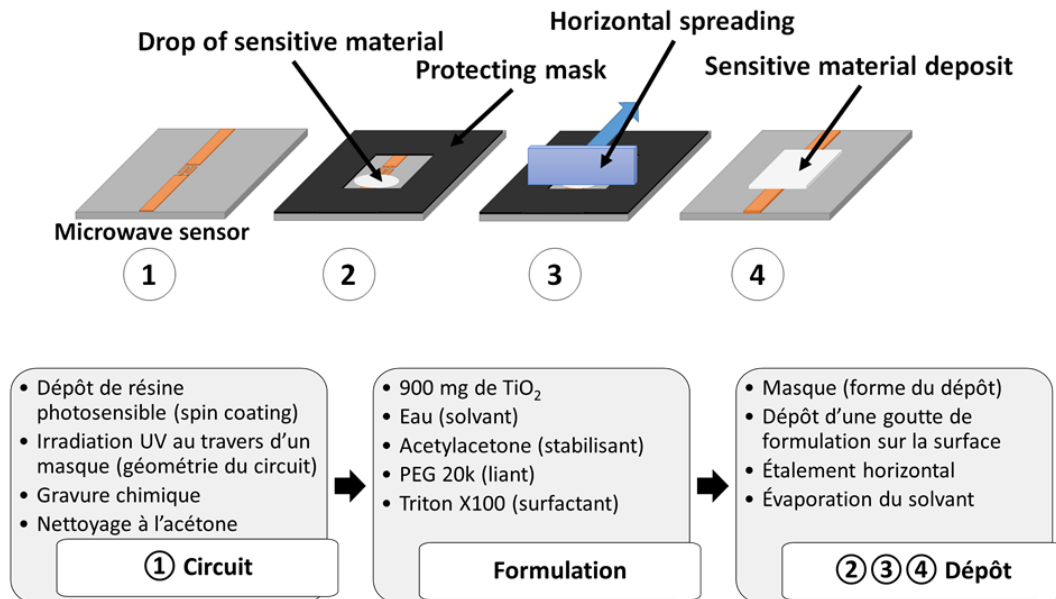


Figure 4.19 Méthode de dépôt du matériau sensible.

Durant une première étape et après un procédé conventionnel de photolithographie UV suivie d'une gravure chimique (Figure 4.19 étape 1), la surface du circuit est nettoyée avec de l'acétone afin de favoriser l'adhérence du matériau sensible.

Durant la seconde étape, un masque dont la forme est celle voulue pour la couche de matériau sensible est apposé à la surface du circuit. L'épaisseur du masque contrôle l'épaisseur du dépôt. Une goutte de la formulation contenant les particules est déposée sur la surface libre du circuit. Cette formulation aqueuse, inspirée des travaux de M. Grätzel, contient 900 mg de particules pour 3 mL de formulation [KAL97]. Un premier additif, l'acétylacétone, est ajouté pour stabiliser la formulation. Un second additif, le Triton X100, est un surfactant ajouté pour éviter l'agglomération des particules. Enfin, 5% massiques de PolyÉthylène Glycol 20000 (PEG-20k) est ajouté en tant que liant, afin d'augmenter la viscosité de la formulation pour en favoriser l'étalement et l'homogénéité.

La troisième étape consiste à étaler la formulation sur la surface libre du circuit, de façon à obtenir une surface homogène. Le capteur est ensuite laissé à l'air libre pendant 30 minutes afin de laisser évaporer la majeure partie du solvant aqueux contenant l'acétylacétone et le Triton X100.

Après évaporation, le masque est retiré puis le capteur est placé dans un étuve à 60°C pendant 6 heures afin d'éliminer davantage l'eau résiduelle. Les surfaces d'oxyde obtenues sont d'apparence homogène et l'adhérence est suffisamment bonne pour que le dépôt supporte un flux gazeux. L'épaisseur moyenne des dépôts obtenus a été évaluée à $25 \pm 3 \mu\text{m}$ par profilométrie mécanique.

La Figure 4.20 présente la caractérisation MEB d'une surface de TiO_2 obtenue selon le protocole utilisé.

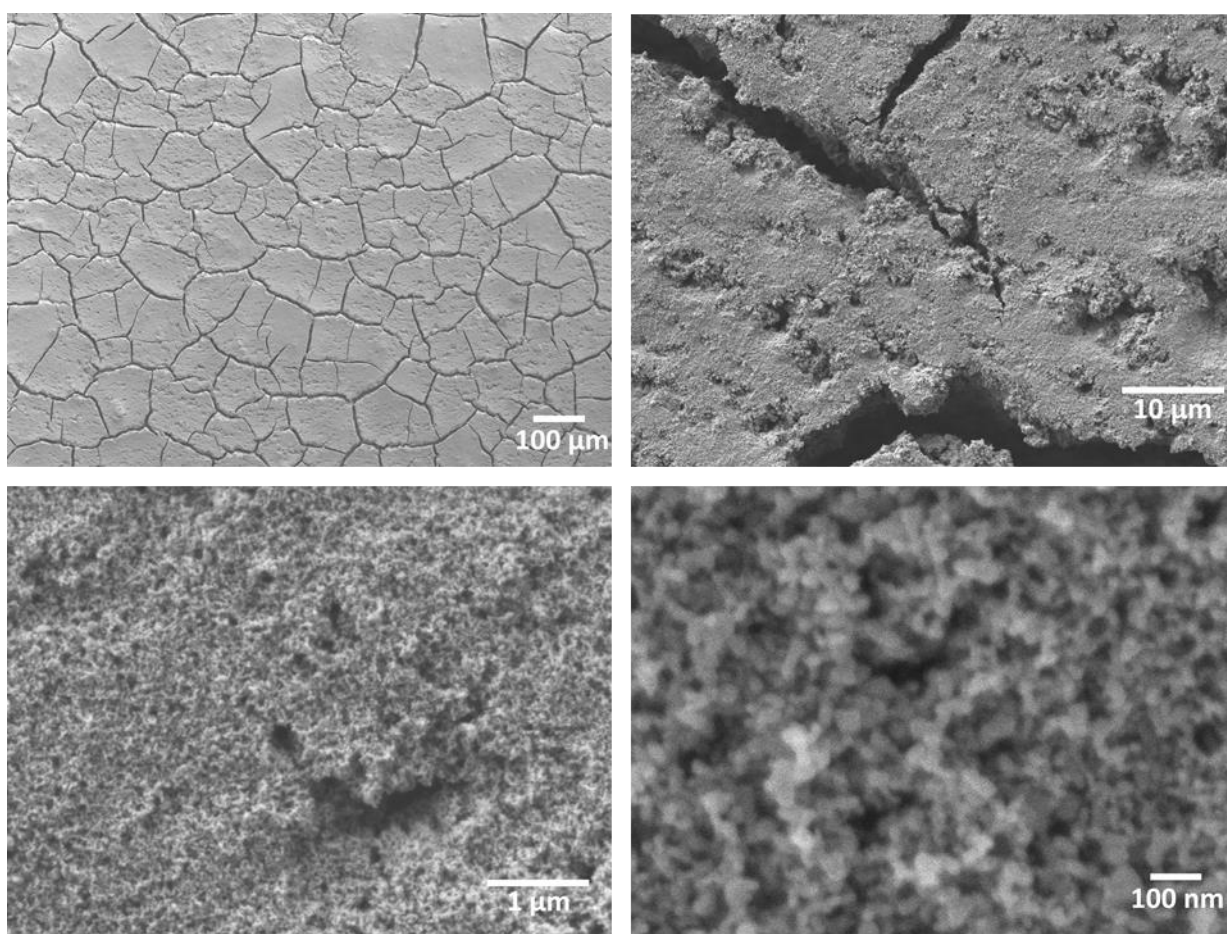


Figure 4.20 Dépôt réalisé à partir du TiO_2 P25 à quatre grossissements (x100, x2000, x20000, x100000).

Le premier grossissement (x100) met en évidence la présence de fissures de longueur supérieure à 100 μm sur le dépôt. Ces fissures représentent une porosité ouverte très avantageuse dans le cadre d'une application capteur de gaz, nécessitant par définition une forte surface de contact avec l'atmosphère gazeuse. À plus fort grossissement (x2000), on constate que les fissures

possèdent une largeur de 1 à 5 μm et que la surface est dans sa globalité très poreuse. Ce constat est renforcé par un grossissement $\times 20000$, qui met en évidence les nombreuses nanoparticules qui composent le dépôt et la porosité ouverte qui caractérise ce dernier. Enfin, au plus fort grossissement ($\times 100000$), on constate la présence de nanoparticules sphéroïdales de quelques dizaines de nanomètres qui correspondent parfaitement à la morphologie du TiO_2 P25 avant dépôt. Ce type de dépôt ne réduira donc pas de manière significative la surface spécifique des particules.

Il est à noter qu'aucun traitement thermique supplémentaire n'est appliqué au dépôt après étuvage à 60°C . Effectivement, le substrat diélectrique RT/duroid 6202 est un matériau composite céramique/PTFE. L'utilisation de hautes températures nécessaires à un recuit du matériau sensible aurait pour conséquence l'altération irréversible des propriétés du substrat. Il n'est donc pas possible de réaliser un recuit du dépôt. Par conséquent, le dépôt contient inévitablement une proportion de PEG, liant utilisé dans la formulation. Cette quantité de PEG résiduel a été évaluée par thermogravimétrie (ATG), dont les résultats sont illustrés par la Figure 4.21. Cette analyse a également permis d'étudier les quantités d'eau résiduelle présentes dans le dépôt, par comparaison entre un échantillon de TiO_2 P25 pur et un échantillon de TiO_2 P25 issu de la formulation. On constate que l'échantillon P25 pur contient 3,5% d'eau résiduelle dont le départ débute après 50°C et se prolonge jusqu'à plusieurs centaines de degrés. L'échantillon issu de la formulation contient, en plus de l'eau résiduelle, environ 20% de PEG dont la décomposition intervient à partir de 150°C .

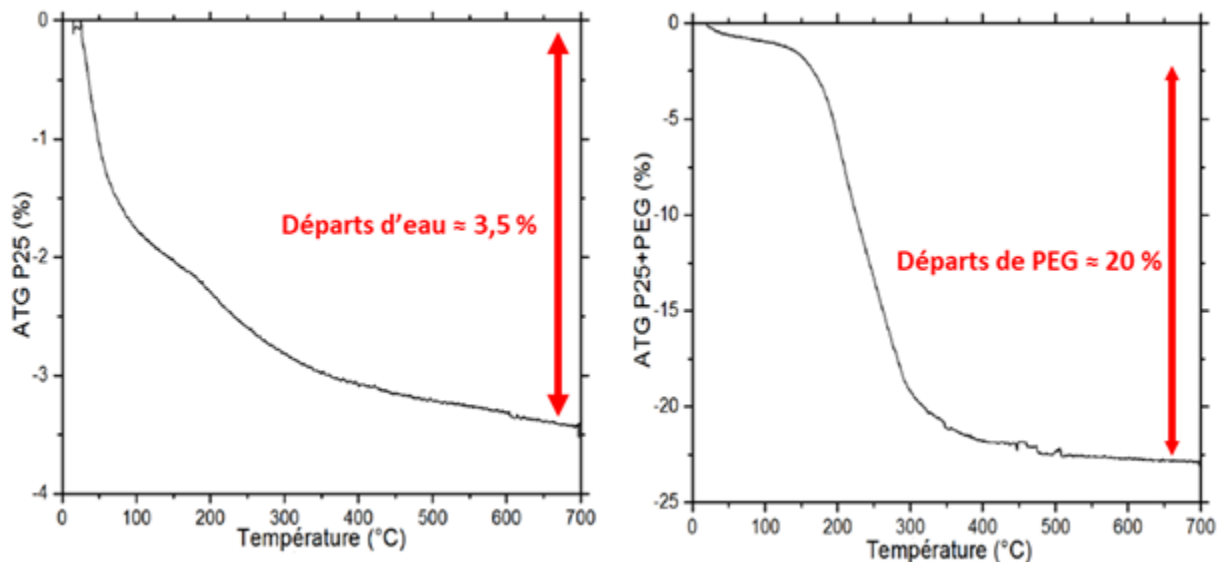


Figure 4.21 Analyse thermogravimétrique (ATG) sur un échantillon de P25 pur (à gauche) et sur un échantillon de P25 issu de la formulation (à droite).

4.6. Conclusions sur l'élaboration des nouveaux capteurs

Deux nouvelles géométries de circuit sont proposées. Il s'agit d'un circuit interdigité et d'un résonateur trapézoïdal (Figure 4.22). Ces circuits sont recouverts d'un matériau sensible pour former le capteur utilisé lors des expériences. Nous avons choisi deux natures d'oxydes : l'hématite et le dioxyde de titane. L'objectif des expérimentations sera de définir le couple circuit – matériau qui garantit les sensibilités les plus élevées à l'ammoniac. Le premier matériau utilisé sera l'hématite. Ce matériau sera testé en premier lieu avec l'antenne triangulaire, issue de la précédente thèse. Dans un second temps, l'hématite sera testée avec le circuit interdigité. Ce circuit sera également utilisé pour tester le dioxyde de titane P25. Le circuit interdigité permettra donc de sélectionner l'oxyde le plus sensible à l'ammoniac. Celui-ci sera réutilisé pour valider le concept du suivi large bande avec le résonateur trapézoïdal. Ce suivi large bande sera enfin mis à profit pour évaluer l'influence de la surface spécifique du dioxyde de titane sur la réponse du capteur.

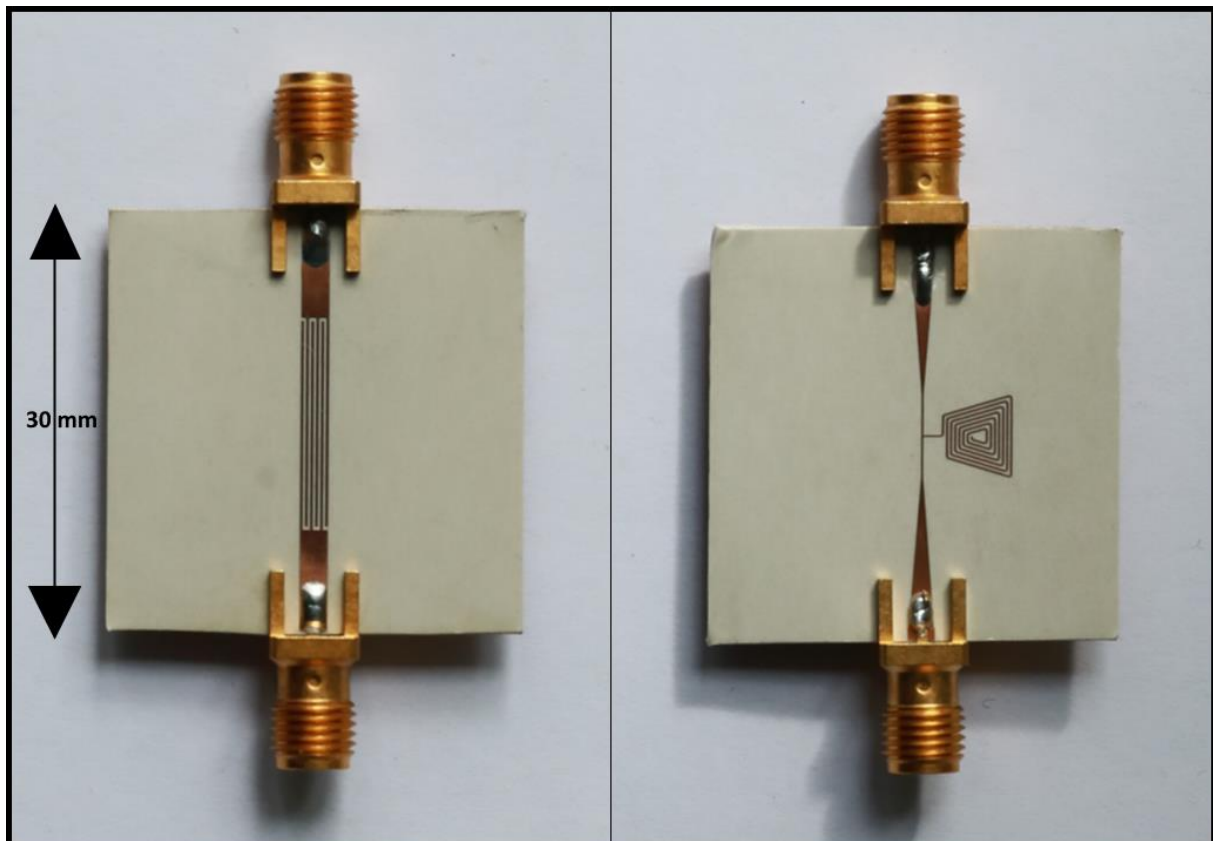


Figure 4.22 Photographies des capteurs réalisés (à gauche : circuit interdigité ; à droite : résonateur trapézoïdal)

Chapitre 5 : Vers un capteur sensible et multivariable

Dans ce chapitre, nous détaillerons les résultats expérimentaux obtenus avec les deux nouvelles générations de capteurs. La première est basée sur un circuit interdigité, dont le rôle est d'étudier le gain de sensibilité à l'ammoniac que peut apporter une mesure en réflexion/transmission utilisant cette géométrie couplée à des oxydes métalliques. La seconde est un résonateur trapézoïdal spiralé dont le rôle est, tout en conservant une sensibilité élevée, d'apporter un caractère multivariable au capteur en présentant de nombreuses résonances réparties sur l'intervalle de mesure.

Sommaire :

Chapitre 5 : Vers un capteur sensible et multivariable	173
5.1. Première étape : antenne triangulaire et hématite	176
5.2. Deuxième étape : circuit interdigité, hématite et dioxyde de titane.....	181
5.2.1. Hématite : validation de la géométrie interdigitée.....	182
5.2.2. Dioxyde de titane : vers une augmentation de la sensibilité	186
5.2.3. Impact du procédé de fabrication du circuit.....	193
5.2.4. Conclusion sur la détection d'ammoniac avec un circuit interdigité	195
5.3. Vers un capteur multivariable	196
5.4. Conclusions.....	203

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté la refonte complète du banc de mesure et des protocoles de traitement des données, la conception et le développement des nouveaux capteurs, ainsi que les nouveaux matériaux sensibles retenus. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus pour les trois types capteurs (antenne triangulaire, circuit interdigité et résonateur trapézoïdal) associés aux différents matériaux sensibles (oxydes de fer et dioxydes de titane).

L'obtention d'un capteur très sensible et multivariable est l'objectif de ce chapitre. En effet, la sensibilité et l'aspect multivariable d'un capteur de gaz, sont les deux caractéristiques essentielles identifiées dans notre analyse bibliographique menée dans le chapitre 1.

L'augmentation de la sensibilité a impliqué un travail spécifique sur les trois éléments du dispositif de détection : le banc de mesure et les protocoles de traitement des données, le capteur, et les matériaux sensibles.

Le caractère multivariable est quant à lui assuré par la réponse spectrale, inhérente à la transduction microonde. Sachant qu'un circuit est caractérisé par une ou plusieurs résonances, le circuit multivariable doit être défini par plusieurs résonances équi-réparties sur l'intervalle fréquentiel de mesure.

Ce travail s'est déroulé en trois étapes qui seront détaillées dans ce chapitre :

- identification des points faibles et des améliorations potentielles du banc expérimental présent au sein de l'équipe
- augmentation significative de la sensibilité à l'ammoniac du capteur
- obtention d'une géométrie multivariable

Première étape : les travaux que nous avons menés avec l'antenne triangulaire, géométrie issue de la thèse de Guillaume Barochi [BAR13], avaient pour objectif d'éprouver le banc expérimental présent au sein de l'équipe afin d'en identifier les points faibles et les améliorations potentielles. À ces travaux ont été associés les débuts de la démarche matériaux, et plus précisément une étude de l'effet morphologique d'un premier matériau sensible, l'hématite α -Fe₂O₃, dont les protocoles de synthèse à morphologies contrôlées avaient été établis durant nos travaux précédents en Master [BAI13, BAI14a]. Cette première étude a conduit à la refonte du banc expérimental présentée dans le chapitre 3, ainsi qu'à la transition vers une géométrie fonctionnant en réflexion/transmission.

Seconde étape : le circuit interdigité a été la première géométrie développée dans le cadre d'une mesure en réflexion/transmission. L'approche matériau a été poursuivie avec cette géométrie

afin d'identifier le meilleur candidat pour la détection d'ammoniac, par le biais d'une étude comparative entre oxyde de fer et oxyde de titane. Ces résultats ont démontré que l'oxyde de titane présente à température ambiante une affinité pour l'ammoniac très supérieure à celle de l'hématite. Ces résultats ont donc permis de valider l'objectif d'augmentation de la sensibilité du dispositif.

Troisième étape : sur la base de ces résultats, une évolution a été apportée à la géométrie du circuit afin d'obtenir un capteur multifréquence. Le capteur retenu est un résonateur trapézoïdal recouvert d'un dépôt de dioxyde de titane. Cette géométrie est caractérisée par plusieurs résonances équitablement réparties sur notre intervalle de mesure (1 à 8 GHz). Cet aspect multifréquence décuple les fréquences exploitables dans le traitement des données. Il a donc permis une étude approfondie de la réponse du capteur sur tout l'intervalle.

5.1. Première étape : antenne triangulaire et hématite

Ces premiers travaux ont été conduits avec l'ancienne cellule, l'ancienne chaîne de mesure et l'ancienne géométrie d'antenne, produites par Guillaume Barochi durant sa thèse de doctorat [BAR13]. Ces travaux ont été valorisés par le biais de deux articles publiés dans des revues à comité de lecture [BAI13, BAI16b], ainsi que par deux présentations sous la forme de poster dans des congrès internationaux (EUROSENSORS 2015 à Freiburg et EMRS 2016 à Lille).

Le premier matériau sensible testé est l'oxyde de fer, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hématite), synthétisé par nos soins sous forme de particules de morphologies et tailles variables : rhomboèdres, pseudocubes et aiguilles. L'objectif est d'étudier l'effet morphologique du matériau sensible sur la sensibilité du capteur. Dans un premier temps, les résultats expérimentaux seront uniquement détaillés pour les particules rhomboédriques et traités selon les nouveaux protocoles de traitement décrits dans le chapitre 3. Dans un second temps, une étude comparative sera proposée pour les différentes morphologies.

Particules rhomboédriques : les particules ont été déposées à la surface de l'antenne triangulaire selon le protocole décrit dans le chapitre 4. Les mesures ont été réalisées entre 2 et 8 GHz avec une puissance de 0 dBm. Le profil de concentration soumis au capteur est présenté dans la Figure 5.1. Il consiste en des montées – descentes de 0 à 500 ppm avec des intervalles de 100 ppm.

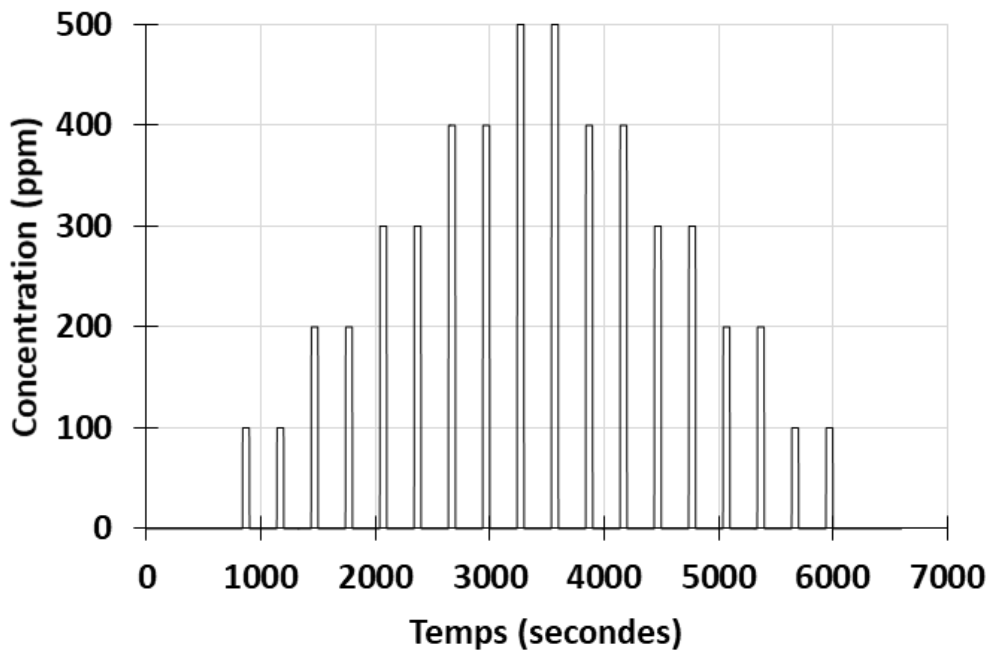


Figure 5.1 Profil temporel de concentration soumis aux capteurs.

Le spectre en réflexion (S_{11}) caractéristique de ce capteur en absence d'exposition est présenté par la Figure 5.2.

Dans un premier temps, une analyse différentielle des données a été conduite telle que définie dans le chapitre 3. Ce traitement est appliqué pour chaque concentration testée, afin de déterminer la fréquence présentant la plus grande sensibilité à l'ammoniac. Dans un premier temps, cette analyse différentielle a été réalisée sur l'amplitude en dB du S_{11} décrit par la Figure 5.2. Les spectres différentiels ainsi calculés à 100, 200, 300, 400 et 500 ppm de NH_3 dans le cas des particules rhomboédriques sont présentés par la Figure 5.3.

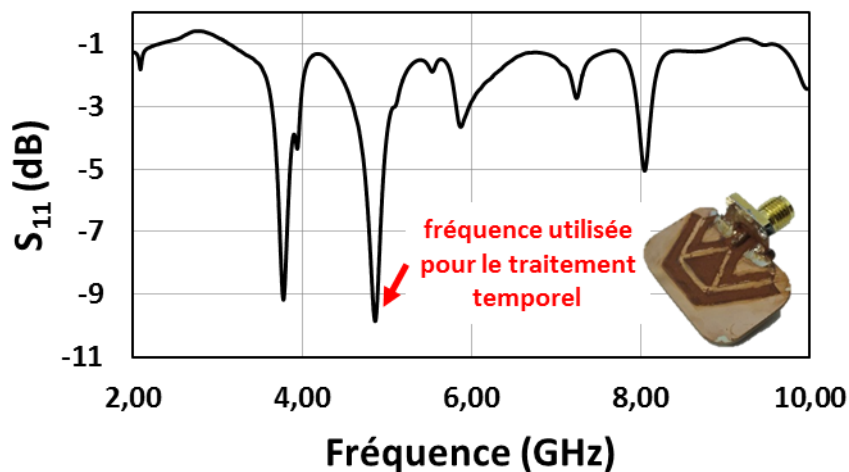


Figure 5.2 Spectre fréquentiel S_{11} d'une antenne recouverte de rhomboèdres.

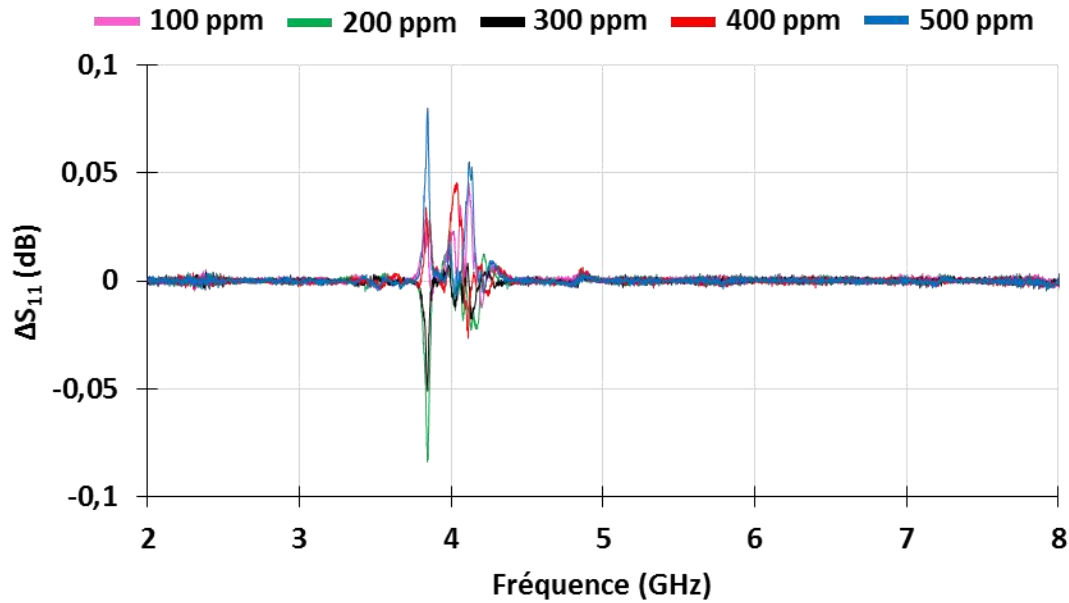


Figure 5.3 Spectres différentiels calculés à 100, 200, 300, 400 et 500 ppm d'ammoniac pour l'antenne recouverte de rhomboèdres.

Les seules variations que l'on observe sur le spectre sont proches de 0,1 dB et localisées entre 3,8 et 4,3 GHz. Toutefois, ces signaux sont aléatoires et ne sont pas corrélés aux concentrations injectées. Il s'agit de variations induites par les perturbations provoquées par des écarts de température, des vibrations, l'environnement électromagnétique, etc. (cf chapitre 3). Dans cette configuration, il est donc impossible d'exploiter l'amplitude du S_{11} en dB. Les travaux de G. Barochi avaient identifié les parties réelle et imaginaire du S_{11} comme variables exploitables. Nous avons donc appliqué le traitement différentiel sur les parties réelles et imaginaires du S_{11} .

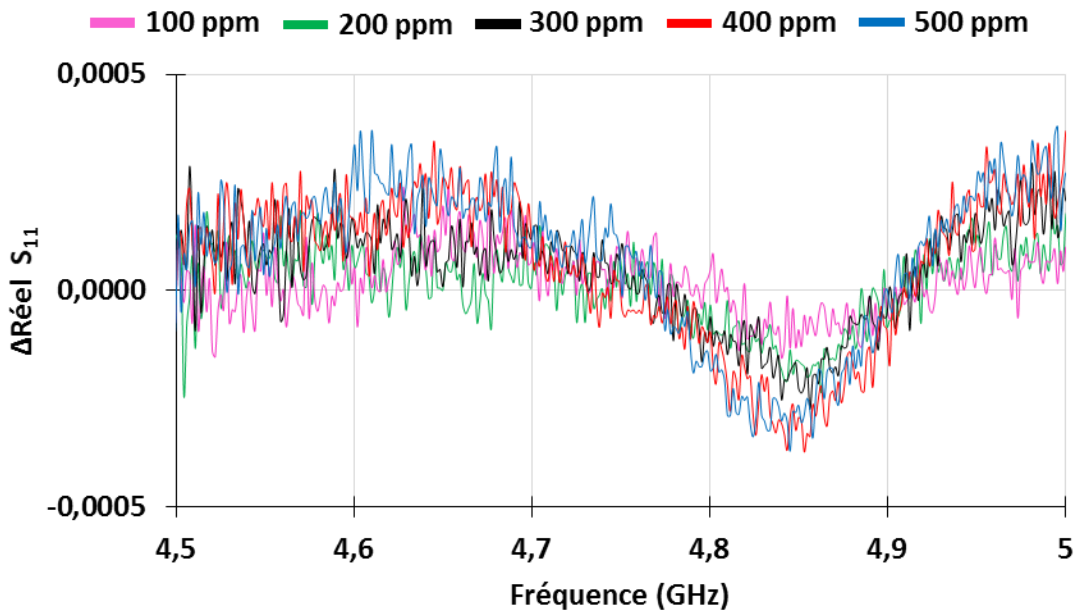


Figure 5.4 Spectres différentiels calculés sur la partie réelle du S_{11} à 100, 200, 300, 400 et 500 ppm d'ammoniac pour l'antenne recouverte de rhomboèdres.

Selon ce traitement, il existe sur l'intervalle de 4,5 à 5 GHz une relation relativement cohérente entre la concentration injectée et la variation observée. La Figure 5.4 décrit les différentes réponses du capteur sur cet intervalle. Cet intervalle correspond à la fréquence principale du capteur identifiée dans la Figure 5.2.

Bien que cette représentation permette d'établir une relation relativement logique entre la concentration injectée et la réponse du capteur, les variations observées sont très faibles, de l'ordre de $2,5 \cdot 10^{-4}$ pour 500 ppm. Cet ordre de grandeur est proche de celui du bruit, légèrement inférieur à 10^{-4} . La fréquence d'intérêt où les variations sont les plus fortes est 4,86 GHz. C'est donc à cette fréquence que le traitement temporel a été effectué (Figure 5.5).

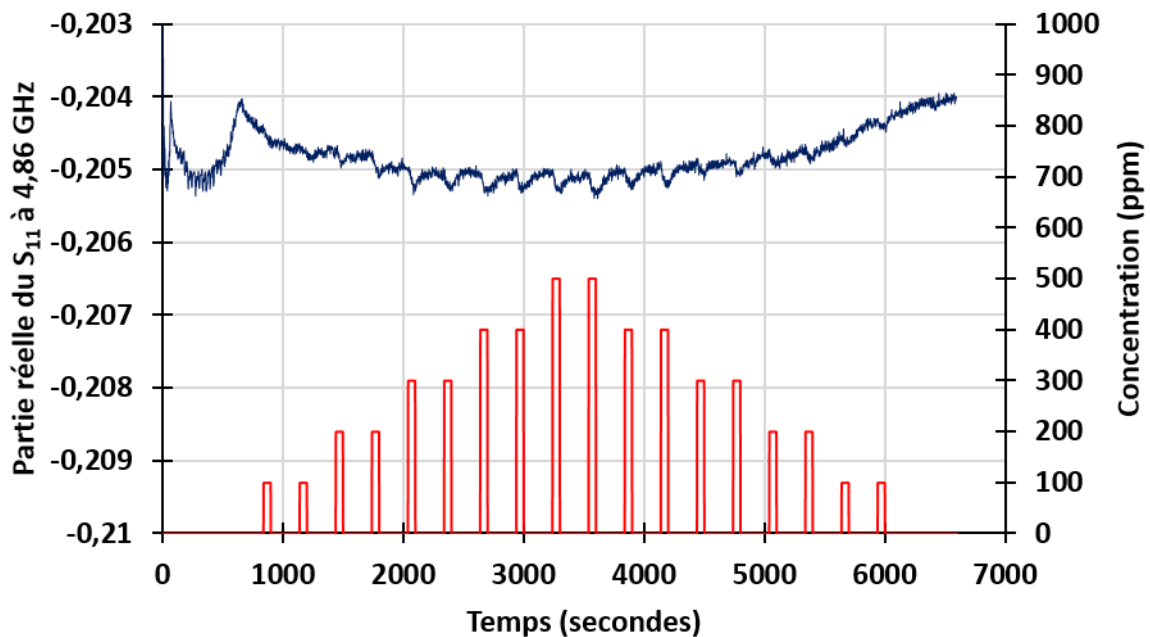


Figure 5.5 Evolution temporelle de la partie réelle du S₁₁ en fonction du temps (en bleu). Créneaux de concentrations soumis à l'antenne recouverte de rhomboèdres (en rouge).

Cette analyse confirme le constat établi à partir du traitement différentiel. Les variations observées sont relativement faibles, de l'ordre de 10^{-4} . Toutefois, ces variations sont mesurables et le capteur semble revenir à sa valeur initiale après interruption de l'injection d'ammoniac. Pour 100 ppm d'ammoniac, la variation sur la partie réelle du S₁₁ à 4,86 GHz est de $0,74 \cdot 10^{-4}$ en moyenne, et atteint la valeur de $2,37 \cdot 10^{-4}$ pour 500 ppm (Figure 5.6). La réponse du capteur évolue linéairement avec la concentration injectée dans la cellule, avec une sensibilité évaluée à $4,6 \cdot 10^{-7}$ par ppm. Cependant, l'amplitude du bruit reste critique comparativement à la réponse mesurée. De plus, la stabilité du signal n'est pas satisfaisante du fait de la dérive observée. La validité des résultats souffre donc d'une incertitude relativement élevée.

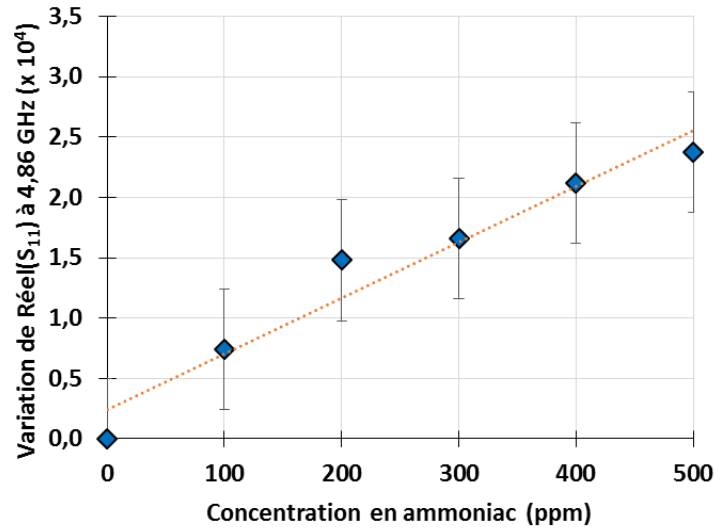


Figure 5.6 Variations de la partie réelle du S₁₁ à 4,86 GHz en présence d'ammoniac pour l'antenne recouverte de rhomboèdres.

Etude comparative entre les différentes morphologies : un protocole et un traitement identique a été réalisé pour les autres morphologies (pseudocubes et aiguilles). La Figure 5.7 présente les variations de la partie imaginaire du S₁₁ en fonction des variations de la partie réelle pour chaque morphologie. Dans le cas des trois morphologies, la courbe obtenue est une droite. Les aiguilles présentent la pente la plus faible alors que les pseudocubes ont la pente la plus forte. Des nuances apparaissent sur l'écart entre les concentrations testées pour chaque morphologie. Les aiguilles sont les particules qui proposent la plus faible discrimination entre chaque concentration, dans le sens où l'écart entre deux concentrations successives est le plus faible. Les rhomboèdres présentent globalement une meilleure discrimination, notamment entre 0 et 200 ppm. Enfin, les pseudocubes présentent la plus faible discrimination entre 100 et 500 ppm et la plus forte avant 100 ppm. Par conséquent, les rhomboèdres seraient préférables pour une détection d'ammoniac entre 100 et 500 ppm, alors que les pseudocubes apparaissent comme un bon candidat pour des concentrations plus faibles. On peut s'interroger sur cette différence de comportement entre chaque morphologie. Les aiguilles sont de taille plus importante que les pseudocubes et les rhomboèdres, qui eux sont similaires en taille ; l'ordre des pentes paraît donc cohérent avec un effet de taille. Les différences de comportement entre pseudocubes et rhomboèdres sont attribuables à un effet morphologique. Ces conclusions sont à tempérer en raison de l'incertitude de mesure.

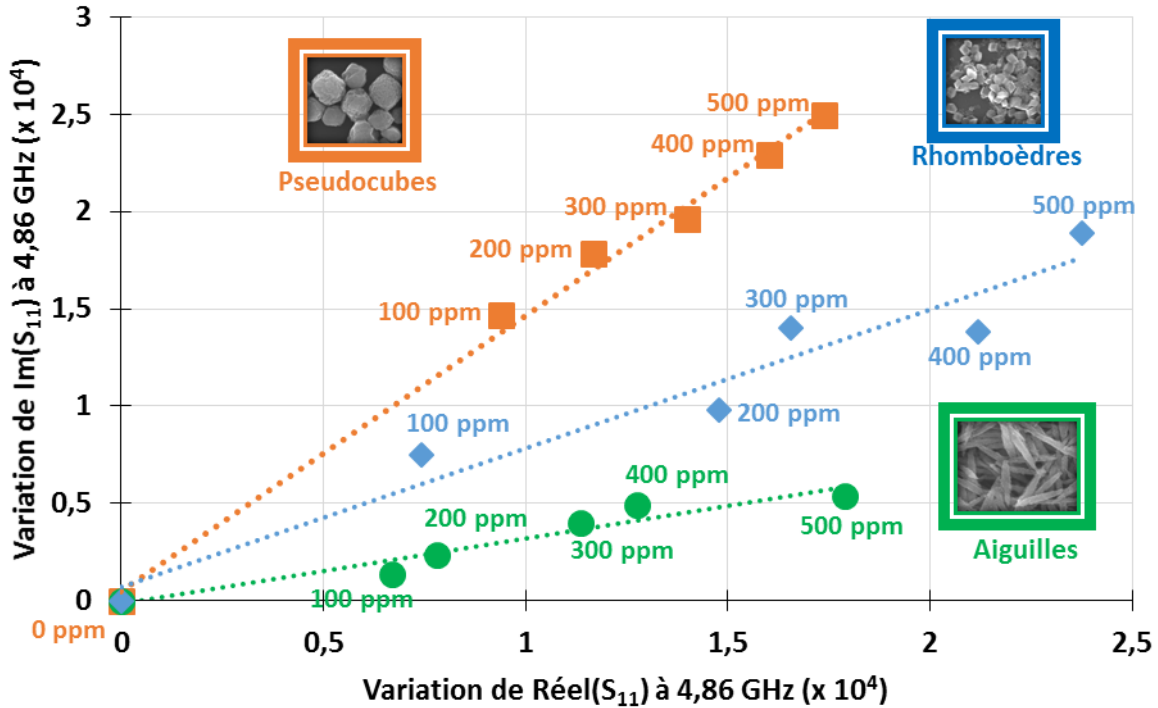


Figure 5.7 Variations de partie imaginaire en fonction des variations de partie réelle pour les trois morphologies, à différentes concentrations (4,86 GHz), pour l'antenne recouverte de rhomboèdres.

En conclusion, les antennes triangulaires recouvertes de différentes particules d'hématite ont mis en évidence une différence de comportement significative entre les rhomboèdres, les pseudocubes et les aiguilles. Toutefois, les résultats obtenus sont largement parasités par les incertitudes de mesure. Effectivement, les sensibilités et les réponses obtenues sous gaz sont à peine supérieures au bruit de mesure.

5.2. Deuxième étape : circuit interdigité, hématite et dioxyde de titane

Les enseignements tirés des expériences menées avec l'antenne triangulaire et diverses morphologies d'hématite ont conduit, outre les évolutions sur la cellule, à basculer vers une géométrie en réflexion/transmission de type circuit interdigité et à revoir le matériau sensible. Le circuit interdigité a dans un premier temps été utilisé avec de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ afin de valider la réduction du bruit de mesure apportée par cette géométrie. Dans un second temps, l'hématite a été remplacée par le dioxyde de titane TiO_2 afin d'identifier l'oxyde le plus sensible à l'ammoniac.

Ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans une revue à comité de relecture [BAI16a], ainsi que d'une présentation sous la forme de poster en congrès (EUROSENSORS 2016 à Budapest).

5.2.1. Hématite : validation de la géométrie interdigitée

Une première série d'expériences a été menée afin d'étudier l'intérêt du circuit interdigité et de la nouvelle cellule de mesure dans des conditions expérimentales comparables à celles utilisées avec l'antenne triangulaire présentée dans le chapitre précédent. La morphologie utilisée dans cette optique est celle des pseudocubes. Le dépôt est réalisé sur la zone interdigitée en évitant les lignes d'alimentation. Les spectres S_{11} et S_{21} du capteur sans matériau sensible, et ceux du capteur recouvert d'hématite sont présentés par la Figure 5.8.

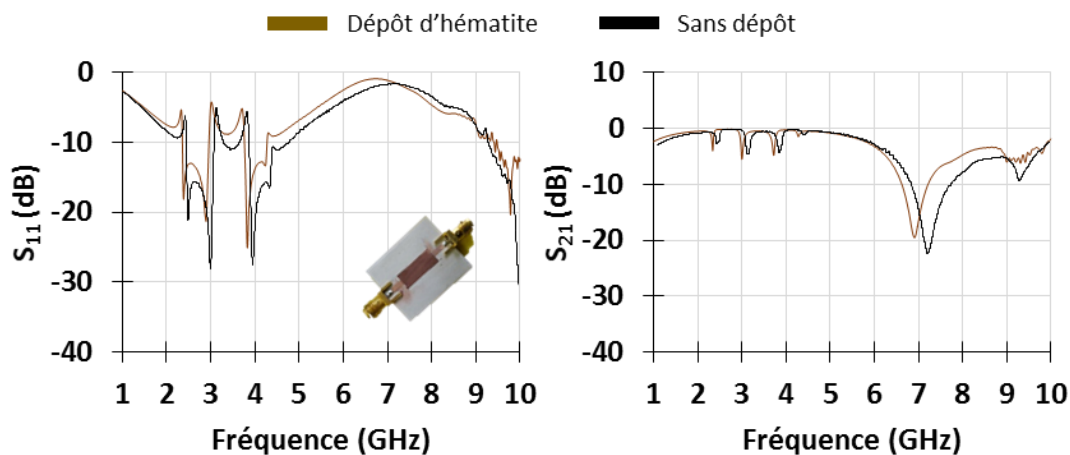


Figure 5.8 Spectres S_{11} et S_{21} du circuit interdigité avec et sans dépôt d'hématite.

On constate que la présence d'hématite sur la zone interdigitée provoque un décalage des résonances vers les basses fréquences, ainsi qu'une diminution de leur facteur de qualité. Par exemple, l'antirésonance principale en S_{21} est localisée à 7,2 GHz pour le capteur nu, alors qu'elle descend jusqu'à 6,9 GHz pour le capteur recouvert d'hématite. De même, l'antirésonance perd 2 dB après dépôt. Ces évolutions témoignent respectivement d'une augmentation de la permittivité relative et des pertes diélectriques par rapport au capteur nu. Ces variations sont cohérentes avec la présence d'un dépôt d'oxyde, dont les propriétés diélectriques sont évidemment très différentes de celle de l'air.

Le capteur a été soumis à différentes concentrations d'ammoniac selon le profil présenté dans la Figure 5.9. Cette figure présente également la réponse du capteur à 2,91 GHz en réflexion (S_{11}). Bien que le bruit soit de nouveau plutôt élevé, il est possible d'observer des variations cohérentes avec les concentrations injectées en utilisant directement l'amplitude en dB du paramètre S. Il s'agit d'une avancée significative par rapport à l'antenne triangulaire, qui n'observait aucune variation cohérente en dB. Contrairement à une mesure en parties réelle et imaginaire, une mesure en amplitude ne dépend pas d'une mesure en phase, et pourrait se réaliser avec un analyseur scalaire, plus simple à miniaturiser. Toutefois, la réponse demeure relativement faible ce qui, au vu du bruit, conduit à une incertitude de mesure plutôt élevée. De même, la dérive du signal du capteur dans le temps reste significative par rapport aux réponses observées.

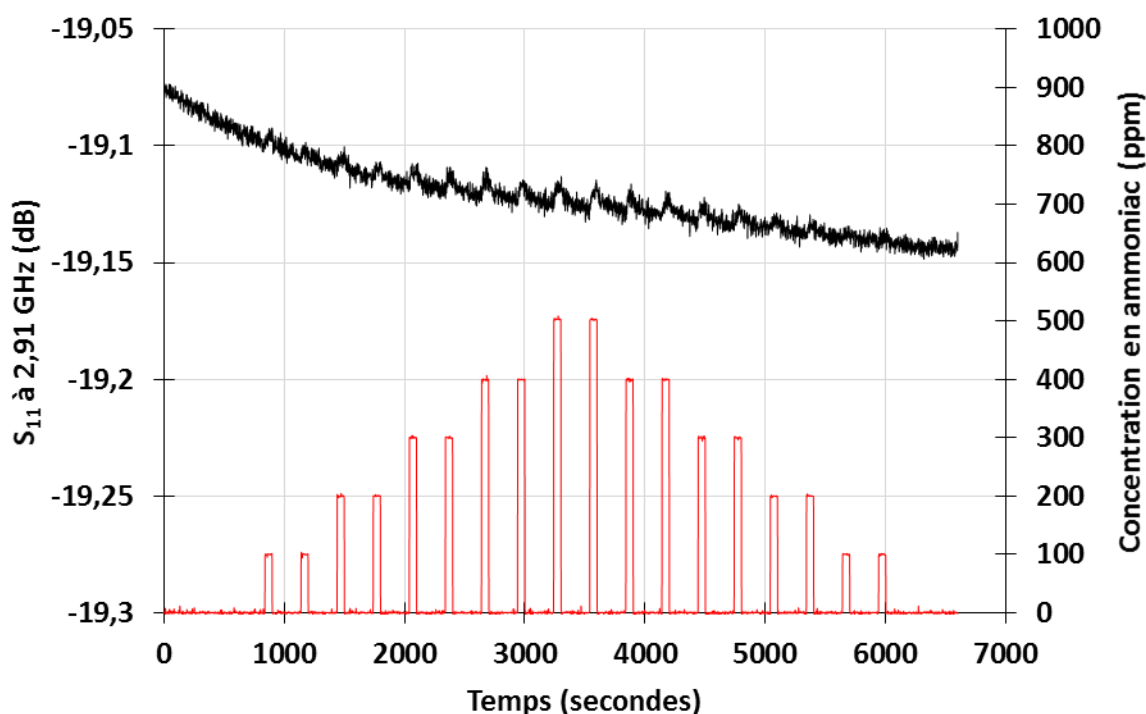


Figure 5.9 Réponse du circuit interdigité recouvert d'hématite à 2,91 GHz (S_{11} , en noir) et concentrations d'ammoniac injectées en fonction du temps (en rouge).

La courbe de calibration de ce capteur, représentant la réponse en fonction de la concentration injectée, est présentée dans la Figure 5.10. La réponse du capteur évolue linéairement avec la concentration. Cependant, la dispersion des points est élevée, particulièrement pour une concentration de 100 ppm. Malgré les apports du changement de géométrie en termes de sensibilité, il reste donc nécessaire d'augmenter le rapport signal sur bruit.

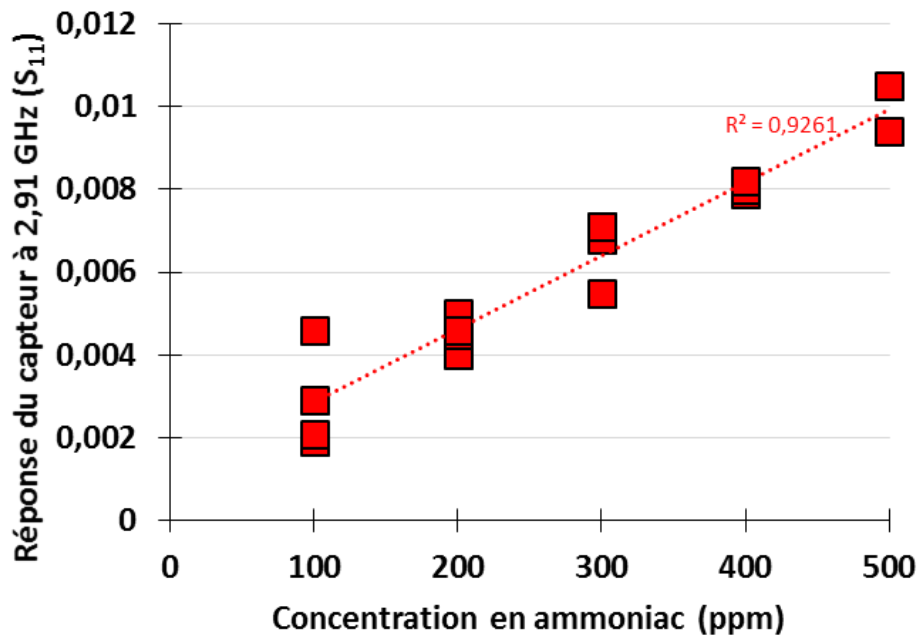


Figure 5.10 Courbe de calibration du circuit interdigité recouvert d'hématite à 2,91 GHz (S_{11} , 0 dBm).

La nouvelle cellule limitant de manière significative les sources extérieures de bruit, le bruit résiduel est majoritairement dû à la mesure en elle-même et à l'analyseur de réseau. Il n'existe donc que peu de solutions afin de le réduire davantage sans changer les équipements. Une piste consiste à augmenter la puissance du signal de sortie, initialement de 0 dBm. Une seconde série d'expériences a donc été menée à 10 dBm, soit 10 milliwatts. Le capteur a été soumis au même profil de concentrations que précédemment. La réponse à 2,91 GHz à 10 dBm pour le S_{11} est présentée en Figure 5.11 (en orange), accompagnée de la réponse à même fréquence à 0 dBm étudiée plus haut (en noir).

On constate une diminution significative du bruit. Effectivement, le bruit peut être évalué en moyenne à 0,005 dB pour une puissance de sortie fixée à 0 dBm, contre une moyenne de 0,003 dB pour 10 dBm. L'augmentation de la puissance de sortie a donc conduit à une réduction du bruit d'environ 40%. Malgré tout, il n'y a pas d'augmentation de la réponse du capteur, qui demeure par conséquent relativement faible. Le rapport signal sur bruit est de 3,33 pour une concentration de 500 ppm, et descend jusqu'à une valeur proche de 1 pour une concentration de 100 ppm. De la même façon, la dérive temporelle reste significative par rapport aux réponses observées.

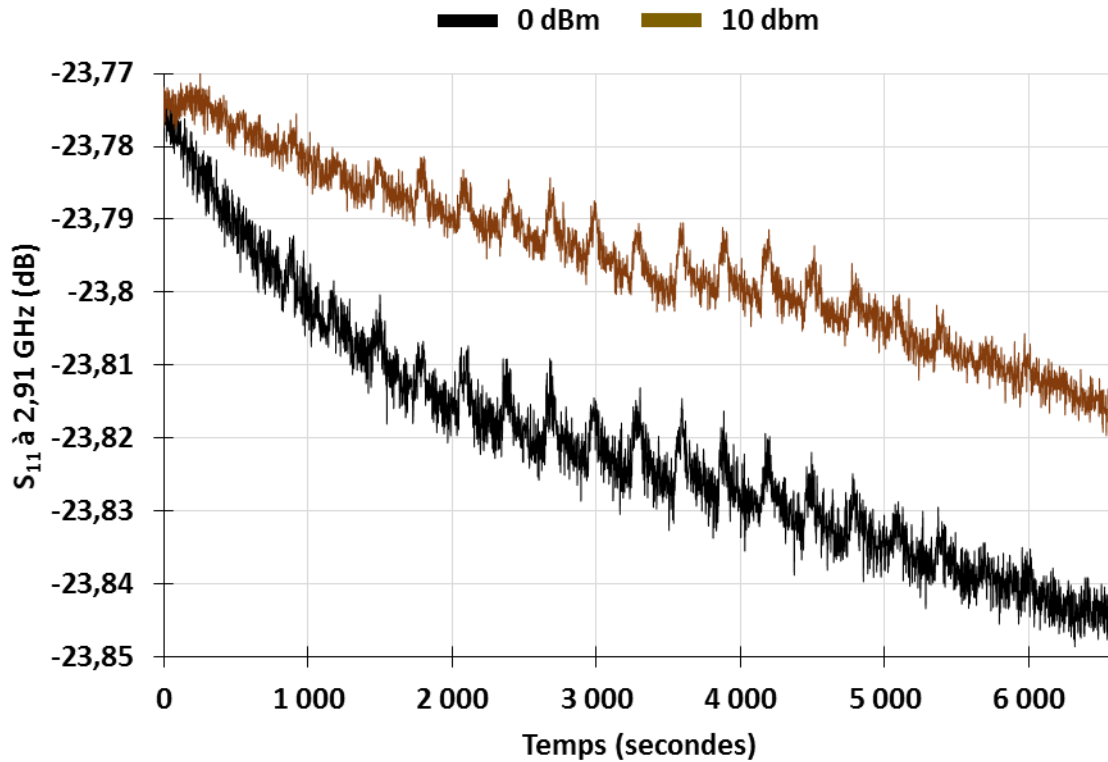


Figure 5.11 Réponse du circuit interdigité recouvert d'hématite à 2,91 GHz à 0 dBm (S_{11} , en noir) et à 10 dBm (en orange).

Afin d'accroître intrinsèquement le rapport signal sur bruit, l'autre paramètre sur lequel on peut jouer est le matériau sensible. Il pourrait permettre de fortement augmenter la réponse du capteur.

L'hématite est particulièrement connue pour sa forte affinité avec l'eau [MAZ07]. Les expérimentations se déroulant sans traitement préalable de la surface du capteur, il est possible que l'amplitude relativement faible des réponses observées soit imputable à une saturation en eau de la surface de l'oxyde. Il est toutefois impossible de réaliser les traitements de surface adaptés tels que des recuits à forte température et/ou en présence d'un vide secondaire, puisque le substrat diélectrique utilisé dans la conception des circuits ne supporte pas ces conditions expérimentales. Il a donc été décidé d'abandonner ce matériau au profit d'un autre oxyde.

5.2.2. Dioxyde de titane : vers une augmentation de la sensibilité

Le choix du nouveau matériau sensible s'est porté sur le dioxyde de titane, et plus précisément un dioxyde de titane commercial, la P25 de Degussa (Evonik).

La Figure 5.12 compare les spectres S_{11} et S_{21} simulés par HFSS et mesurés par VNA sans matériau sensible entre 2 et 8 GHz. Elle présente également les spectres mesurés avec matériau sensible.

Les spectres mesurés sans matériau sensible sont cohérents avec ceux simulés. Les petites différences observées entre la mesure et la simulation s'expliquent probablement par les imprécisions induites par le procédé de fabrication et non intégrables à la simulation. Effectivement, le simulateur considère des conducteurs parfaits et des substrats sans pertes, cas idéaux qui ne sont pas exactement les cas réels. Les paramètres S mesurés avec le dépôt de TiO_2 démontrent que la présence de l'oxyde à la surface du capteur provoque un décalage en fréquence des résonances vers les plus basses fréquences. Cette donnée expérimentale nous permet d'estimer la permittivité relative du dépôt de TiO_2 .

Un décalage de 280 MHz de la fréquence de résonance initialement localisée à 3 GHz sur le S_{11} correspond à une permittivité relative de 6,4 de la couche sensible, estimée par retrofitting avec HFSS. À titre comparatif, le décalage pour la même résonance en présence d' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ était de seulement 90 MHz, dénotant une permittivité relative nettement plus faible pour l'hématite que pour le dioxyde de titane. Comme indiqué précédemment, l'augmentation de la permittivité relative du matériau sensible est un avantage dans le cadre d'une application de type capteur, puisqu'il va en découler une plus forte concentration du champ électromagnétique dans l'élément sensible.

Les dioxydes de titane peuvent avoir une permittivité relative très grande, allant jusqu'à des valeurs proches de 100 [WYP14]. Notre valeur plus faible s'explique par la taille nanométrique des particules utilisées. Elle implique la présence de nombreux joints de grains qui réduisent la valeur de la permittivité relative du dépôt. Toutefois, la permittivité relative de 6,4 procure un contraste diélectrique suffisamment favorable pour que le champ électromagnétique se concentre dans le matériau sensible, puisque la permittivité relative du substrat est de 2,94.

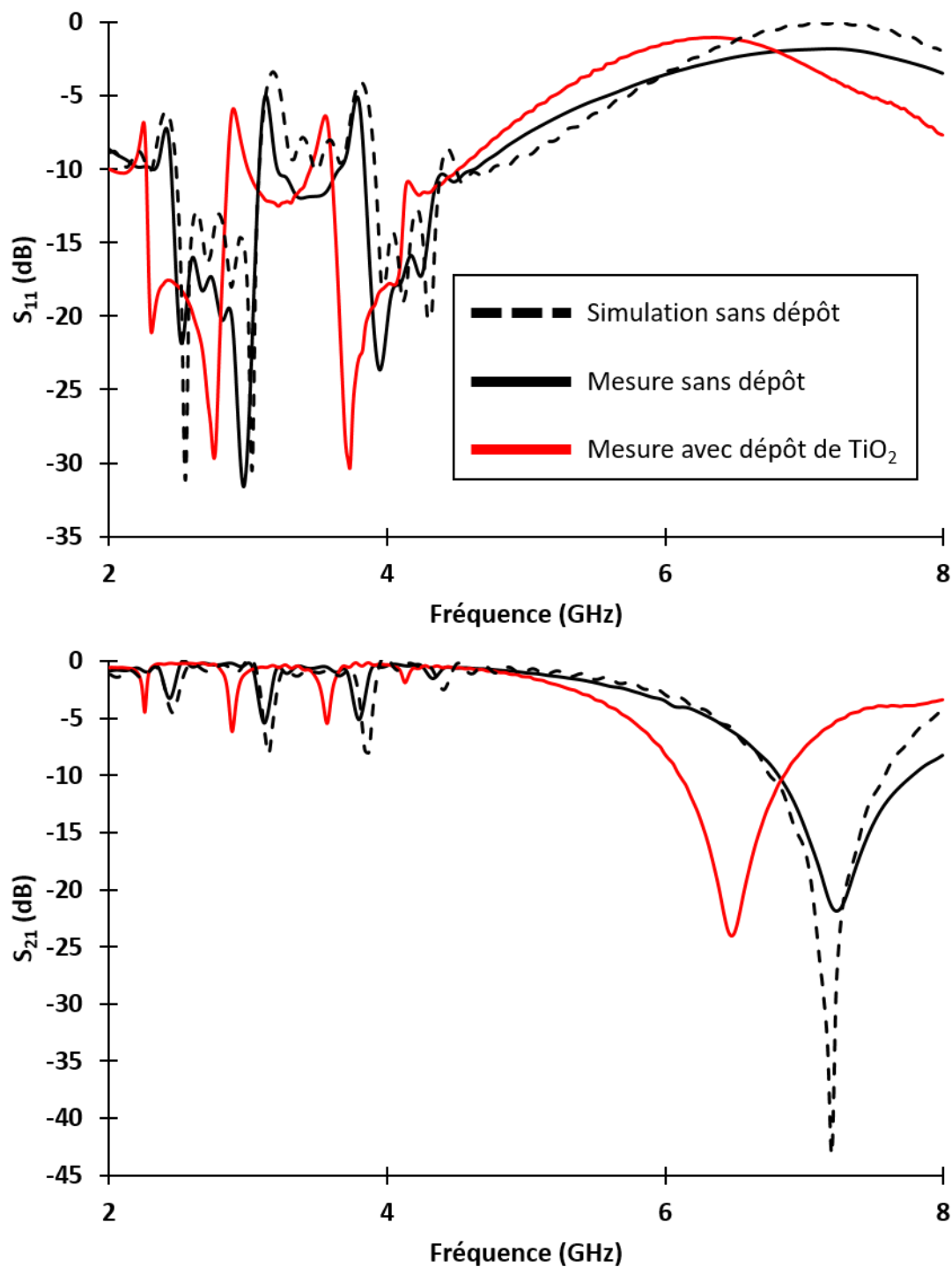


Figure 5.12 Spectres S_{11} et S_{21} du circuit interdigité recouvert de TiO₂ P25.

Deux types d'expériences ont été menés avec des circuits interdigités recouverts de ce matériau : des expériences simples de créneaux de concentration d'ammoniac afin de valider le concept et des expériences plus complexes de variations de seuils pour éprouver les performances du capteur.

Créneaux de concentration : dans un premier temps, et après avoir été préalablement exposé à une concentration d'ammoniac (500 ppm) puis à l'argon pur pendant une heure, le capteur a été soumis à des créneaux de concentrations comme indiqué dans la Figure 5.13.

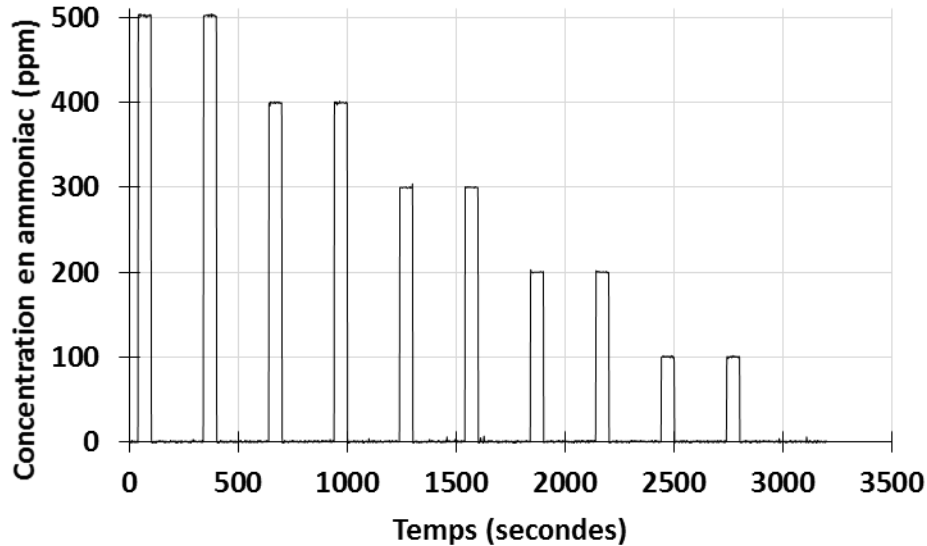


Figure 5.13 Créneaux de concentrations en ammoniac soumis au circuit interdigité recouvert par du TiO_2 P25.

Les spectres différentiels ont été calculés après chaque créneau de concentration selon le protocole décrit dans le chapitre 3. Pour plus de lisibilité, la Figure 5.14 présente ces spectres sur des intervalles de fréquences contenant les résonances principales de chaque paramètre S. Il s'agit de l'intervalle de 2 à 4,5 GHz pour le S_{11} et celui de 5 à 8 GHz pour le S_{21} . Cette figure démontre que la réponse du capteur est bien corrélée à la concentration d'ammoniac injectée. De plus, le fait que les spectres différentiels à une même concentration se superposent démontre une bonne répétabilité de la mesure lors d'une même expérience. Une serpentine est observable sur le différentiel ΔS_{21} et correspond à l'antirésonance principale du S_{21} . L'allure du différentiel est assimilable à une courbe serpentine asymétrique dont le pic négatif arrive avant le pic positif. Selon la nomenclature décrite dans le chapitre 3, cette courbe correspond à une augmentation de la permittivité relative à la surface du capteur, ainsi qu'à une légère augmentation des pertes diélectriques. Concernant le différentiel ΔS_{11} , quatre pics sont visibles et correspondent aux résonances présentes sur le S_{11} . Ces résonances ne sont mathématiquement pas assez proches d'une distribution de Lorentz pour que les courbes différentielles soient interprétables en termes de propriétés diélectriques. Le maximum de variation est localisé à 2,28 GHz, avec une réponse qui atteint -0,17 dB pour une exposition à 500 ppm d'ammoniac. La réponse à 2,8 GHz, fréquence correspondant à la résonance étudiée pour l'hématite, s'élève maintenant à +0,13 dB pour 500 ppm d'ammoniac dans le cas du TiO_2 . La réponse du TiO_2 est donc environ 13 fois plus élevée que celle

de l'hématite, et correspond à un rapport signal sur bruit de 50. Pour 100 ppm d'ammoniac, la réponse du capteur est environ 20 fois plus élevée que pour l'hématite, avec un rapport signal sur bruit légèrement supérieur à 20.

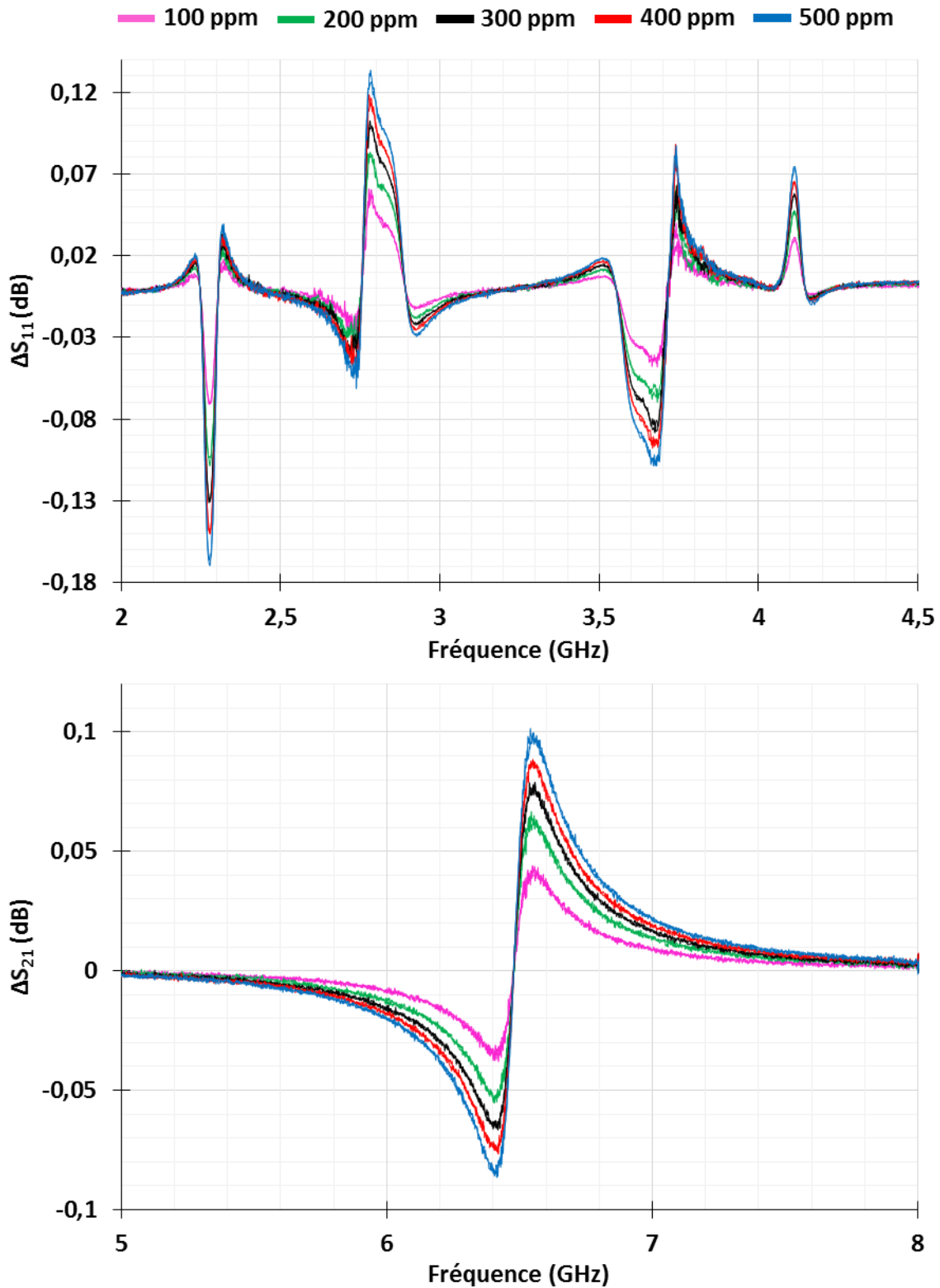


Figure 5.14 Spectres différentiels S_{11} et S_{21} calculés pour chaque concentration d'ammoniac pour le circuit interdigité recouvert de TiO_2 P25.

Un traitement temporel a été conduit aux fréquences les plus réactives identifiées par le biais des spectres différentiels. Il s'agit de 2,28 GHz pour le S_{11} et de 6,55 GHz pour le S_{21} . Les courbes temporelles issues de ce traitement sont présentées par la Figure 5.15. Cette représentation confirme qu'il existe une forte corrélation entre la réponse du capteur en dB et la concentration injectée en ammoniac, dans le cas des deux paramètres S. Ce constat est renforcé par les courbes de calibration (réponse en fonction de la concentration) qui démontrent une bonne linéarité de la réponse du capteur entre 100 et 500 ppm. Leur allure suggère une limite de détection située aux alentours de 10 ppm.

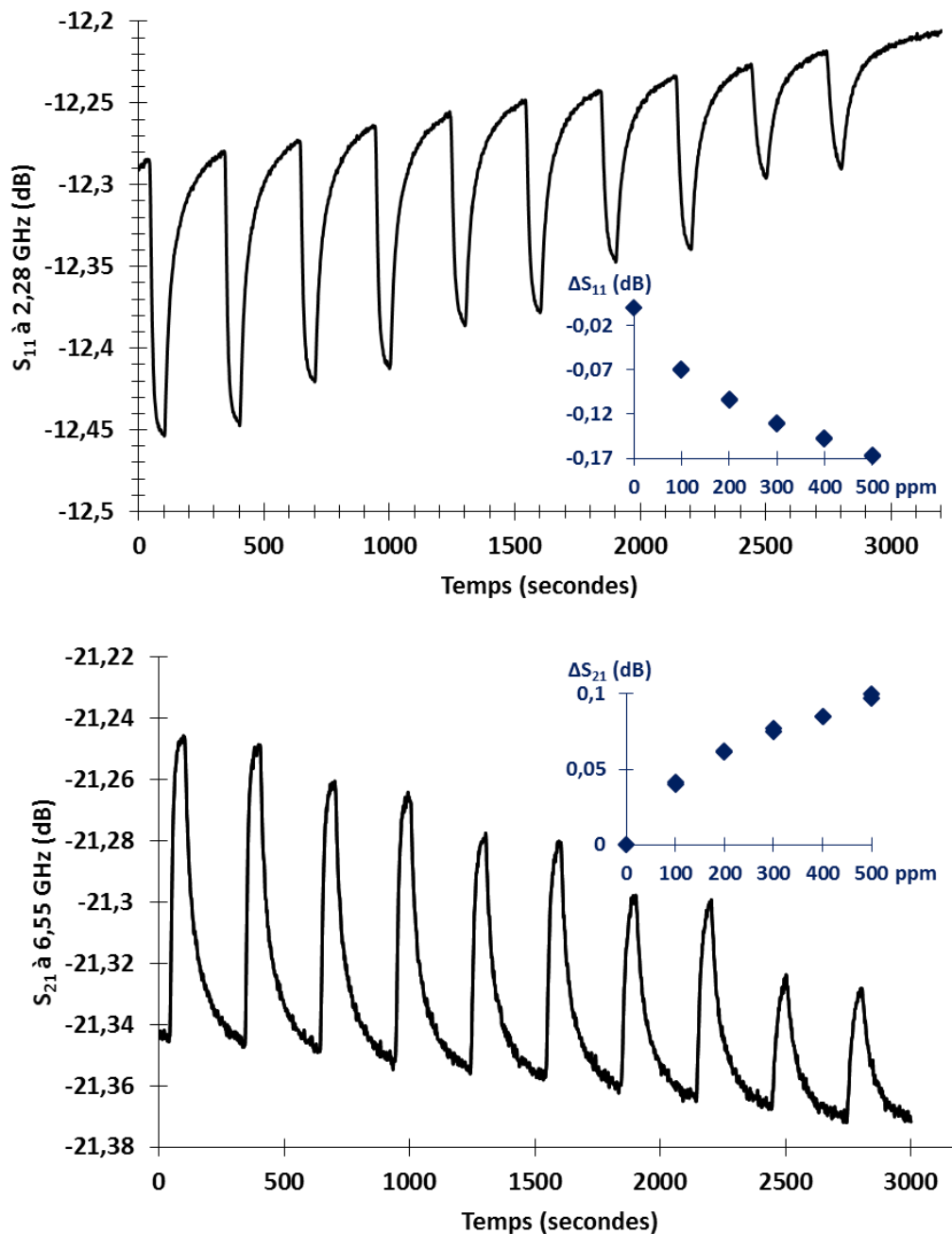


Figure 5.15 Traitement temporel mené à 2,28 GHz pour le S_{11} et 6,55 GHz pour le S_{21} du circuit interdigité recouvert de TiO_2 P25. Inset : courbes de calibration associées.

Le traitement temporel permet également de confirmer que dans cette configuration expérimentale précise, l'adsorption d'ammoniac est principalement réversible puisque le capteur revient à sa valeur d'équilibre lorsque l'injection est interrompue. La dérive temporelle identifiée lors des expérimentations conduites avec l'hématite est toujours présente. Toutefois, la forte augmentation de la réponse du capteur entre hématite et titane la rend négligeable à l'échelle d'un créneau de concentration. Le temps de réponse à 90% de la variation est évalué à 25 s et 30 s pour le S_{11} et le S_{21} respectivement. Le temps de recouvrement est évalué à 100 s et 120 s pour le S_{11} et le S_{21} respectivement.

Des cercles différentiels de résonance ont également été tracés autour des résonances les plus réactives du S_{11} et du S_{21} . Ils sont présentés par la Figure 5.16. Chaque point représente le couple de valeurs {partie réelle ; partie imaginaire} du paramètre S à une fréquence donnée. L'évolution en fréquence se fait dans le sens des aiguilles d'une montre autour du pôle {0;0} associé aux fréquences qui ne réagissent pas. Chaque concentration décrit un ellipsoïde dont le rayon est directement corrélé à la concentration d'ammoniac injectée. Le maximum de variation atteint 4.10^{-3} en partie imaginaire et 7.10^{-3} en partie réelle pour le S_{11} entre 2 et 2,5 GHz. Ces valeurs représentent une augmentation supérieure à un facteur 10 par rapport à l'hématite.

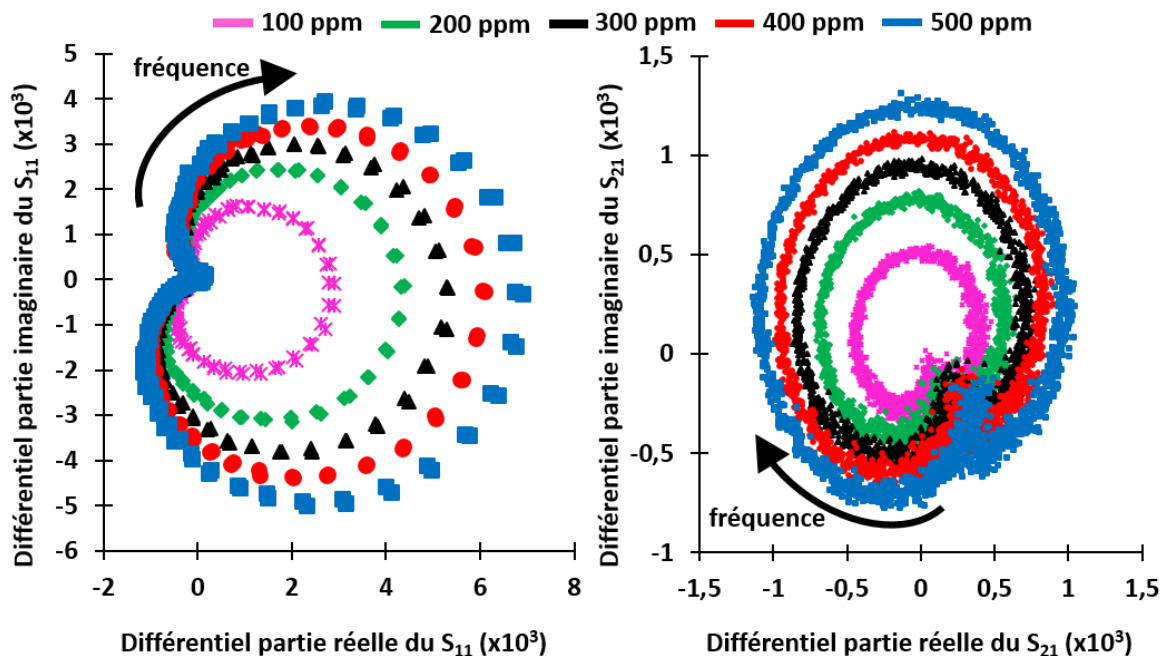


Figure 5.16 Cercles différentiels de résonance pour le S_{11} (2 à 2,5 GHz) et pour le S_{21} (5 à 8 GHz) du circuit interdigité recouvert de TiO_2 P25.

Seuils de concentrations : l'utilisation de créneaux de concentration est un standard dans la communauté des capteurs de gaz. D'un point de vue applicatif, on peut assimiler les performances d'un capteur sur ces créneaux à sa capacité à détecter un polluant qui ne devrait pas être présent dans l'air. C'est le cas par exemple de capteurs dont le rôle est de détecter la présence de fuites.

À l'inverse, l'utilisation de seuils de concentration est plus rare dans la littérature. Elle se rapproche d'une configuration où le rôle du capteur est de suivre en temps réel la concentration d'un polluant présent continuellement dans l'air. Par exemple, c'est le cas du suivi des émissions de véhicules sur des voies à fort trafic où les capteurs suivent des espèces comme les NO_x , dont la présence dans l'air est continue.

Les résultats d'une expérience conduite combinant une phase de créneaux et une phase de variations de seuils sont présentés en Figure 5.17. Ils correspondent au suivi temporel du S_{11} à 2,42 GHz, fréquence correspondant à la résonance étudiée dans le paragraphe précédent.

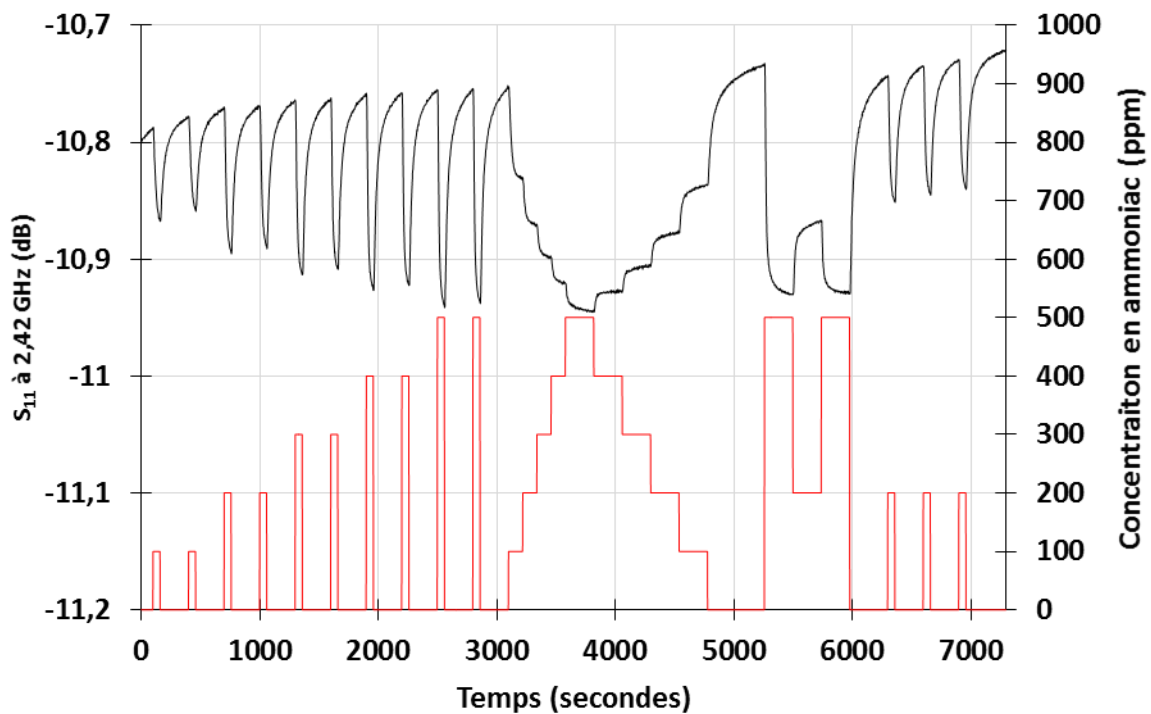


Figure 5.17 Réponse du circuit interdigité recouvert de TiO_2 P25 à 2,42 GHz (S_{11} , en noir) et concentrations d'ammoniac (en rouge).

Les réponses obtenues dans la première phase entre $t = 0$ et $t = 3000$ secondes sont cohérentes avec les valeurs obtenues dans l'expérience présentée en Figure 5.15. De même, la phase 2 entre $t = 3000$ et $t = 5000$ secondes démontre que le capteur est capable de répondre à de fortes variations d'ammoniac avec un temps de réponse comparable y compris lorsque l'exposition n'est pas interrompue. Les réponses obtenues sont comparables à celles de la phase créneaux,

démontrant que l'interaction gaz – surface est plutôt réversible dans ces conditions expérimentales précises. Ce constat est confirmé par la phase 3 entre $t = 5000$ et $t = 7000$ secondes où les mêmes réponses sont obtenues lors des différentes expositions en ammoniac.

5.2.3. Impact du procédé de fabrication du circuit

Les capteurs utilisant la transduction microonde reposent sur l'utilisation d'un circuit électronique conçu pour fonctionner dans la gamme des microondes. La qualité du procédé de fabrication du circuit joue donc un rôle majeur sur la qualité de la réponse obtenue en présence de gaz. Dans le but d'explorer l'impact du procédé de fabrication du circuit, trois séries d'expériences ont été conduites avec des capteurs issus de procédés de fabrication différents. Les résultats de ces expériences sont présentés par la Figure 5.18, pour la première résonance du S_{11} étudiée dans les paragraphes précédents. La première gamme de capteurs est issue d'un procédé de lithographie – gravure simple, réalisé dans l'atmosphère du laboratoire avec des masques imprimés par jet d'encre. La seconde série de capteurs a été sous-traitée auprès d'un industriel spécialisé dans la conception de circuits microondes haute performance (PCB Electronics). Enfin, la troisième et dernière gamme de capteurs a été conçue au sein des salles blanches de FEMTO-ST avec des masques gravés au laser sur verre.

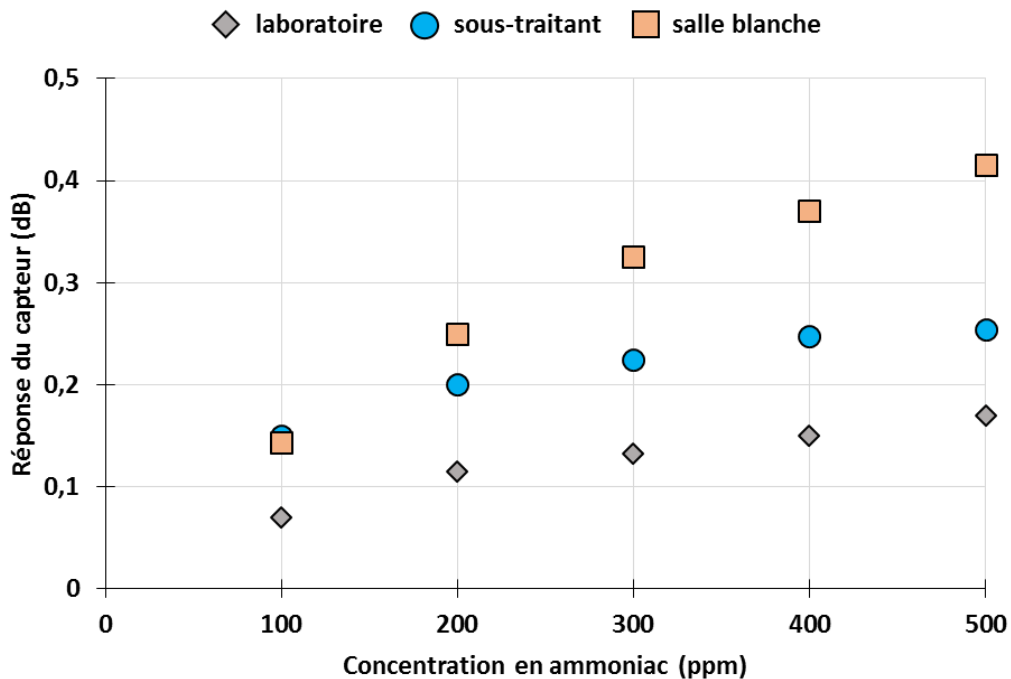


Figure 5.18 Réponse des capteurs fabriqués en laboratoire, par un sous-traitant spécialisé et en salle blanche.

Comme attendu, le capteur conçu au laboratoire et bénéficiant du procédé de fabrication le plus rustique possède les réponses les plus faibles pour toutes les concentrations. À l'inverse, le capteur avec les réponses les plus fortes est celui bénéficiant du procédé le plus élaboré, conçu en salle blanche avec un masquage laser. Le capteur élaboré par un sous-traitant spécialisé se présente comme une solution intermédiaire. À noter que la réponse à 100 ppm est comparable pour le capteur sous-traité et le capteur salle blanche, laissant penser que les deux capteurs se valent en termes de performances pour des concentrations inférieures à 100 ppm.

En termes de sensibilité, les trois capteurs offrent une réponse linéaire entre 200 et 500 ppm. La sensibilité du capteur laboratoire sur cette gamme de concentration est de 2.10^{-4} dB par ppm, contre 2.10^{-4} et 5.10^{-4} dB par ppm pour les capteurs sous-traité et salle blanche, respectivement. Le capteur salle blanche est donc 2,5 fois plus sensible que les autres capteurs pour des concentrations supérieures à 200 ppm. Par contre, le capteur sous-traité et le capteur conçu en laboratoire possèdent la même sensibilité et seront donc aussi performants sur cette gamme de concentration. En effet, le capteur sous-traité ne se démarque du capteur laboratoire qu'à 100 ppm, avec une réponse deux fois plus élevée, indiquant qu'il sera bien plus performant pour de plus faibles concentrations. Ce constat se confirme avec la Figure 5.19 présentant la réponse à 2,38 GHz du capteur sous-traité à des concentrations allant de 500 à 10 ppm, et la courbe de calibration associée. La réponse du capteur est de 0,04 dB à 10 ppm ce qui est supérieur à la stabilité du VNA utilisé (0,005 dB selon le fabricant) et correspond à un rapport signal sur bruit s'élevant à 11.

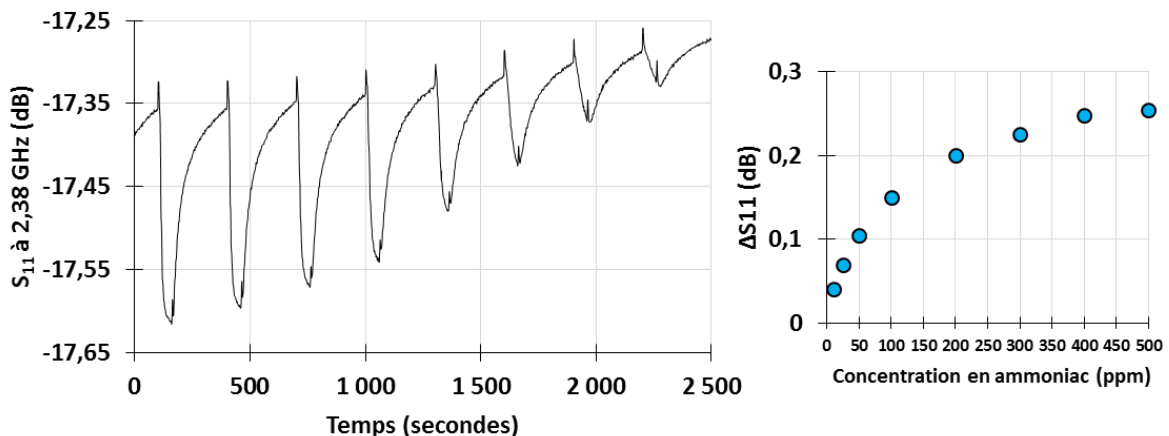


Figure 5.19 Traitement temporel mené à 2,38 GHz sur le S_{11} du circuit interdigité recouvert de TiO_2 P25 et courbe de calibration associée.

5.2.4. Conclusion sur la détection d'ammoniac avec un circuit interdigité

L'utilisation du circuit interdigité a permis d'augmenter de manière significative la réponse du capteur avec un dépôt d'hématite. Effectivement, alors que l'antenne triangulaire ne permet pas d'obtenir une réponse en amplitude, la réponse à 2,91 GHz du circuit interdigité recouvert d'hématite s'élève de 0,002 à 0,01 dB pour des expositions de 100 à 500 ppm d'ammoniac. Cette avancée est significative puisqu'il est technologiquement beaucoup plus simple de mesurer l'amplitude d'un signal électromagnétique, que d'en mesurer les composantes réelles et imaginaires. Toutefois, le rapport signal sur bruit reste faible puisqu'il n'est que 3,33 pour 500 ppm d'ammoniac.

Une réduction du bruit de 40% a été obtenue en augmentant la puissance de sortie de 0 à 10 dBm sur les ports de l'analyseur de réseau. Cette réduction significative n'étant pas suffisante, il a été décidé de remplacer cet oxyde par du dioxyde de titane. Ce nouveau matériau a abouti à une très forte augmentation de la réponse du capteur, qui s'élève de 0,07 à 0,17 dB entre 100 et 500 ppm d'ammoniac (2,28 GHz). Ces réponses correspondent à un rapport signal sur bruit s'élevant à 50 pour 500 ppm.

Enfin, l'étude de l'impact de la qualité du procédé de fabrication des circuits sur la réponse des capteurs en présence d'ammoniac a démontré que les capteurs fabriqués en salle blanche sont 2,5 fois plus sensibles que leurs homologues sous-traités ou fabriqués en laboratoire. Le capteur sous-traité représente toutefois le meilleur compromis entre coût et performance, puisqu'il permet de détecter de manière significative des concentrations descendant jusqu'à 10 ppm.

L'association du circuit interdigité et du TiO_2 a nettement amélioré la lisibilité des spectres différentiels. Ceux-ci offrent une information spectrale qui n'était pas accessible avec l'antenne triangulaire ou avec un dépôt à base d'hématite. Néanmoins, ces spectres différentiels, bien que corrélés aux concentrations injectées d'ammoniac, ne présentent de variations significatives qu'au niveau des résonances du capteur. Les circuits interdigités ne permettent donc pas de couvrir la totalité de notre fenêtre fréquentielle de mesure (1 à 8 GHz). De plus, les résonances du circuit interdigité sont très éloignées du modèle mathématique de la distribution de Lorentz, hormis à 6,55 GHz pour le S_{21} , ce qui ne permet pas de relier l'allure des spectres différentiels à des variations de propriétés diélectriques comme détaillé dans le chapitre 2.

Dans le but de couvrir au mieux l'intervalle de mesure, il a donc été nécessaire de développer un circuit présentant plusieurs résonances régulièrement distribuées entre 1 et 8 GHz. Ces dernières présentent une allure proche d'une distribution de Lorentz.

5.3. Vers un capteur multivariable

L'exploitation du circuit interdigité a révélé une problématique majeure découlant directement du principe de la transduction microonde. Le capteur présente des variations significatives en présence de gaz au niveau de ses résonances ou antirésonances. Dans la suite, nous nommerons indifféremment résonances et antirésonances sous l'appellation « fréquences d'intérêt ». L'aspect spectral de la transduction microonde n'est exploité que si le capteur présente plusieurs résonances sur le spectre considéré. Le résonateur basé sur une spirale trapézoïdale est une solution à cette problématique dans le sens où il répond aux trois prérequis suivants :

- Il possède, S_{11} et S_{21} compris, plus de dix fréquences d'intérêt sur une gamme de fréquences de 1 à 8 GHz, ce qui permet d'obtenir autant de réponses exploitables sur la gamme considérée.
- Ces fréquences d'intérêt sont réparties équitablement sur la gamme de fréquence, permettant de décrire convenablement l'évolution de la réponse sur l'intervalle fréquentiel.
- Les résonances/antirésonances sont proches d'une distribution de Lorentz, autorisant une exploitation complète des spectres différentiels et un suivi de fréquence de résonance/facteur de qualité.

Les travaux précédents ont validé le dioxyde de titane comme matériau sensible garantissant un niveau de sensibilité élevé pour l'ammoniac, dans le cas des circuits interdigités. Le résonateur de type spirale trapézoïdale a donc été utilisé avec le TiO_2 dans des conditions expérimentales comparables aux précédentes, afin de valider la viabilité de cette nouvelle géométrie. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans une revue à comité de relecture [BAI17], ainsi que d'une présentation sous la forme de poster en congrès (EUROSENSORS 2017 à Paris).

Une comparaison des spectres S_{11} et S_{21} avec et sans matériau sensible est présentée par la Figure 5.20. Comme attendu, la présence d'un oxyde dont la permittivité relative est très supérieure à celle de l'air provoque un décalage de toutes les résonances vers les plus basses fréquences.

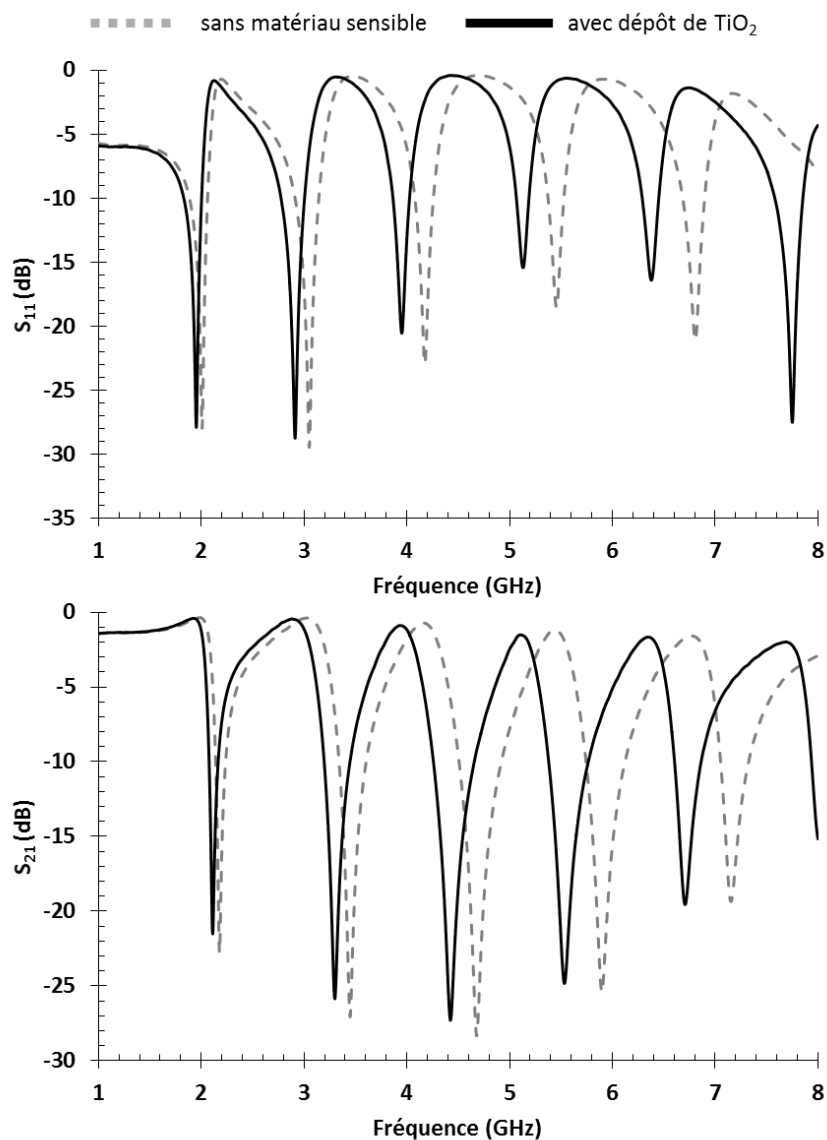


Figure 5.20 Paramètres S de la spirale trapézoïdale avec et sans matériau sensible.

La totalité des décalages est reportée en MHz dans la Figure 5.21 en fonction de la fréquence de résonance avant dépôt. Pour rappel, le décalage de la fréquence de résonance localisée à 3 GHz pour le circuit interdigité était de 280 MHz après dépôt de TiO_2 . Dans le cas de la spirale trapézoïdale, le décalage de la résonance située à 3 GHz s'élève à 140 MHz. Cette diminution d'un facteur 2 peut s'expliquer par une baisse de sensibilité du capteur à cette fréquence. Entre 1 et 8 GHz, le décalage en fréquence mesuré après dépôt de TiO_2 évolue linéairement avec la position de la fréquence de résonance avant dépôt. La résonance située à 8,5 GHz avant dépôt fait exception à cette observation puisque son décalage s'élève à 750 MHz, alors qu'il se serait élevé à 550 MHz en restant proportionnel à la fréquence. Deux cas peuvent expliquer ce résultat : 1) la permittivité relative du TiO_2 est quasi constante entre 1 et 8 GHz, puis augmente après 8 GHz, ou 2) le capteur est plus sensible au-delà de 8 GHz. Le deuxième cas est le plus probable puisqu'il est difficilement envisageable d'observer une augmentation de permittivité relative en augmentant la fréquence.

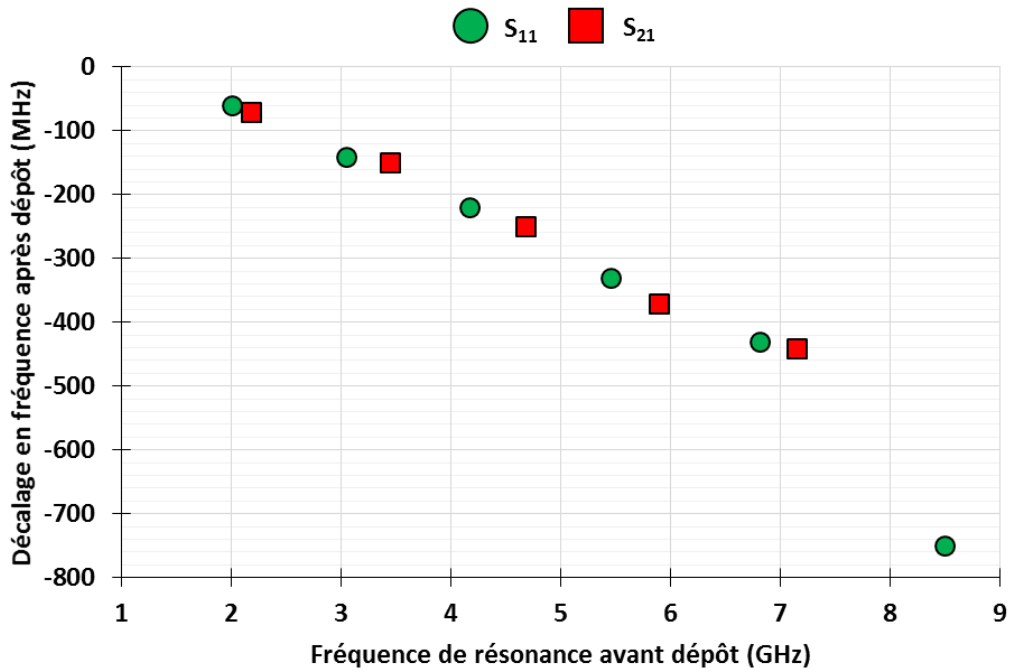


Figure 5.21 Décalage en fréquence après dépôt, en fonction de la fréquence de résonance avant dépôt.

La succession de segments d'une minute en présence de polluant et quatre minutes en présence d'argon utilisée lors des chapitres précédents a été remplacée par des segments de cinq et dix minutes, afin d'atteindre la mise à l'équilibre du capteur. Le profil de concentrations utilisé est présenté par la Figure 5.22. Il démarre sur une phase créneaux et termine sur des variations de seuil.

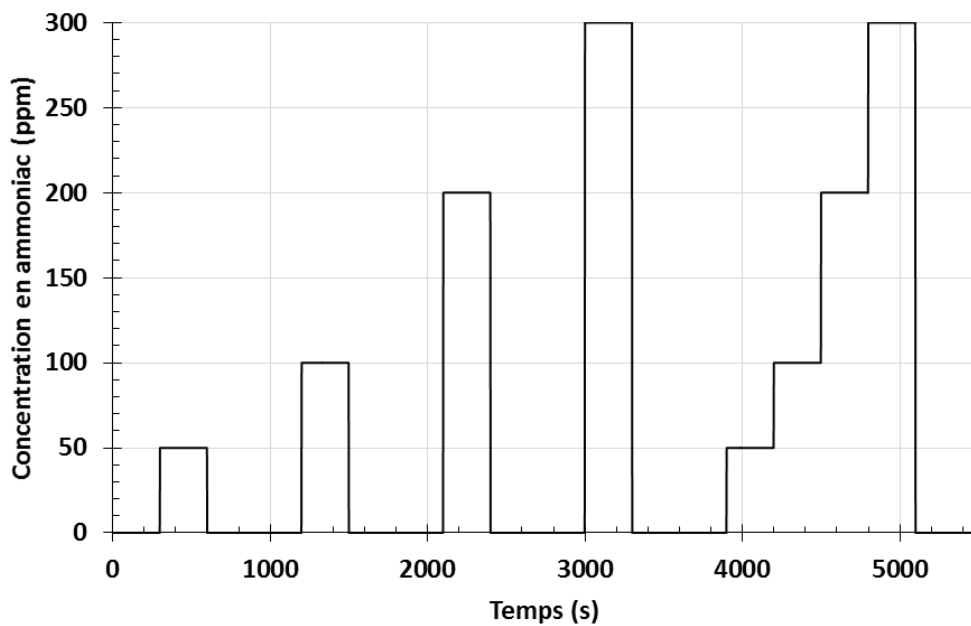


Figure 5.22 Profil temporel de concentrations soumis au capteur basé sur la spirale trapézoïdale.

Les spectres différentiels ont été calculés après chaque concentration présente dans la phase créneaux, selon le principe décrit dans le chapitre 3. Ils sont présentés par la Figure 5.23 pour le S_{11} et le S_{21} .

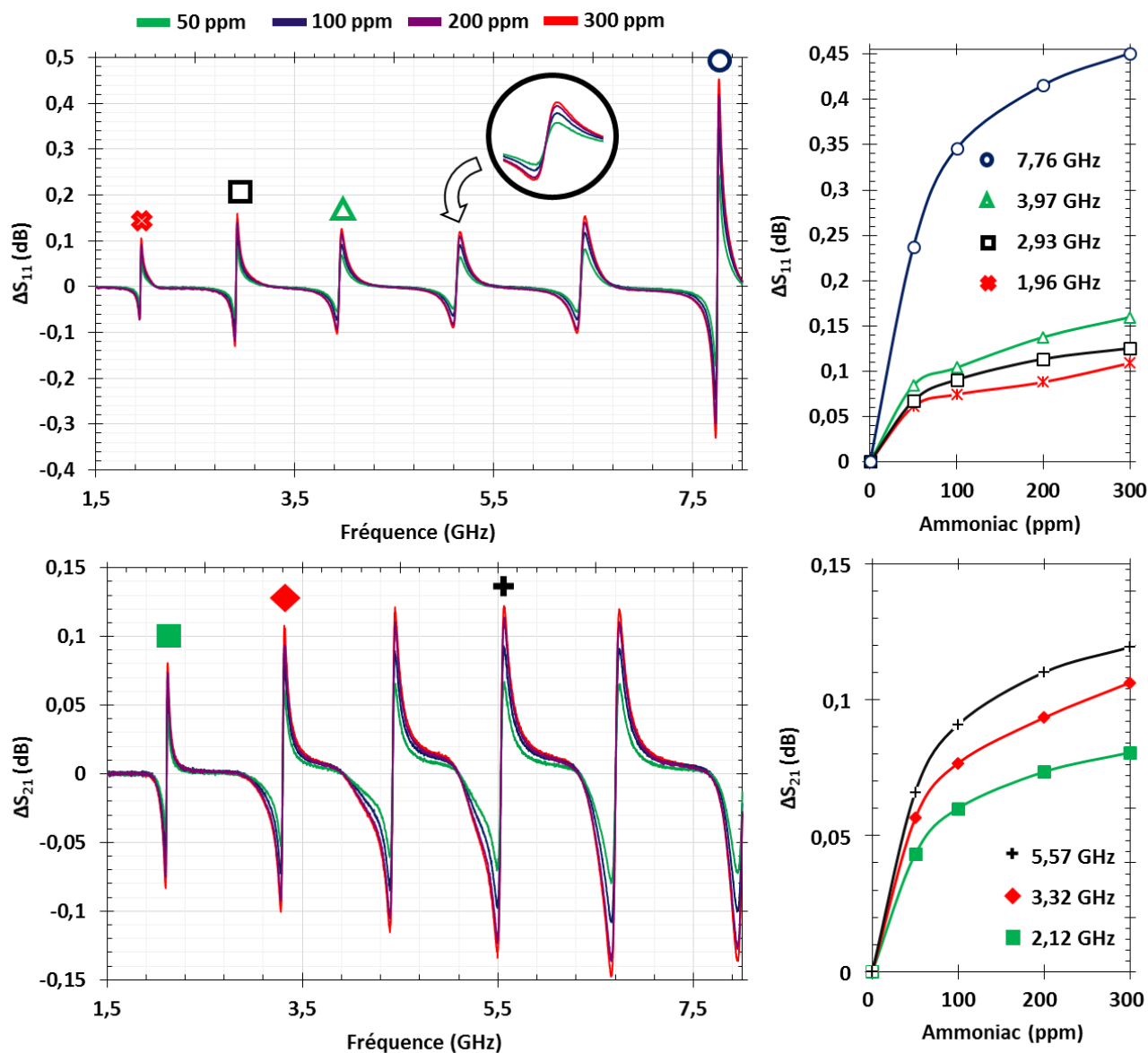


Figure 5.23 Spectres différentiels calculés pour chaque concentration d'ammoniac injectée dans la phase créneaux et courbes de calibration associées, pour la spirale trapézoïdale recouvert de TiO_2 P25.

Comme pour le circuit interdigité, cette figure démontre que la réponse du capteur est corrélée à la concentration d'ammoniac injectée, sur toute la gamme de fréquence. Comme attendu, les intervalles de fréquence où la réponse est non nulle se trouvent aux fréquences d'intérêt de chaque paramètre S. Toutes les courbes serpentine associées aux résonances du S_{11} sont des courbes serpentine asymétriques dont le pic positif succède au pic négatif auquel il est supérieur en valeur absolue. Les variations de propriétés diélectriques associées à ce schéma sont une

augmentation de la permittivité relative localisée à la surface du capteur, couplée à une augmentation des pertes diélectriques. Pour chaque résonance, les maxima de variations se situent entre 0,1 et 0,2 dB pour 300 ppm. La résonance située à 7,75 GHz y fait exception, avec un maximum de variation s'élevant à +0,45 dB. Ce constat tend à confirmer l'hypothèse émise à partir des décalages observés après dépôt de TiO_2 , selon laquelle cette résonance serait beaucoup plus sensible que les autres. De plus, ce maximum de variation est deux fois supérieur à celui obtenu avec le circuit interdigité.

Les courbes de calibration issues de ces spectres différentiels, également présentées par la Figure 5.23, confirment que ce constat est valable à chaque concentration. Effectivement, la sensibilité du capteur s'élève entre $2 \cdot 10^{-4}$ dB par ppm pour toutes les résonances, hormis pour celle à 7,75 où la sensibilité atteint $5 \cdot 10^{-4}$ dB par ppm. Le rapport signal sur bruit à cette résonance atteint 150 pour 300 ppm, contre 70 pour les autres résonances, ce qui est supérieur à ce qui était obtenu avec le circuit interdigité.

Avec de telles variations en dB, il est possible de voir l'influence de la concentration d'ammoniac sur le capteur en regardant les spectres bruts, sans traitement différentiel ou traitement temporel. La Figure 5.24 montre l'exemple des spectres S_{11} bruts collectés en absence d'ammoniac et en fin d'exposition à 50, 100, 200 et 300 ppm d'ammoniac. Pour plus de lisibilité, ils ont été zoomés autour de la résonance la plus sensible identifiée par le traitement différentiel. Plus la concentration injectée en ammoniac est grande, plus le décalage vers les basses fréquences est grand, et plus la résonance s'atténue. Cela confirme l'interprétation des courbes serpentines proposée plus haut.

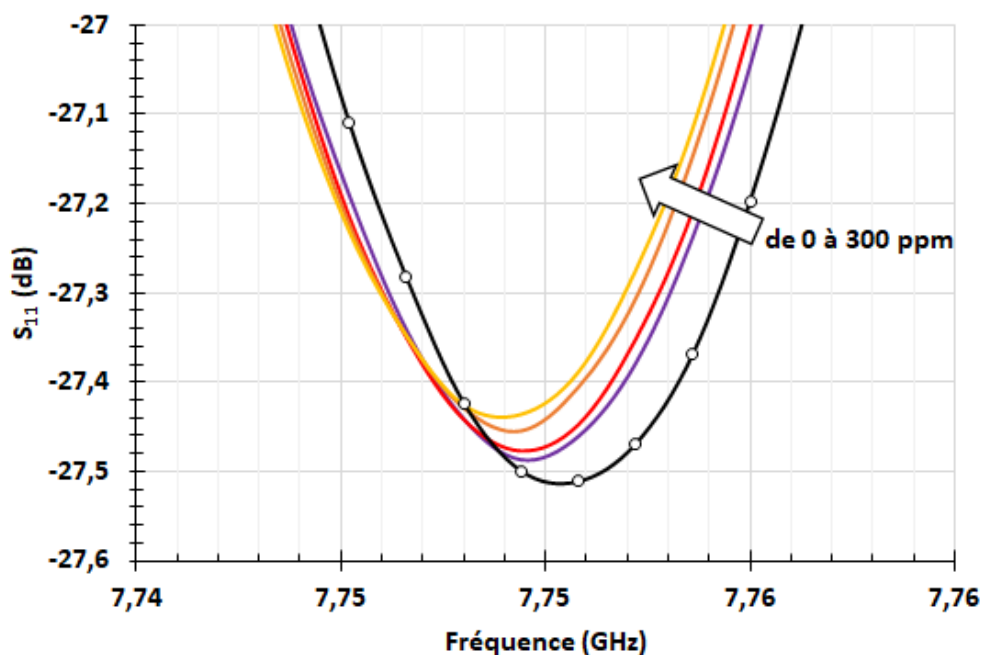


Figure 5.24 Spectres S_{11} bruts du trapèze recouvert de TiO_2 P25 pour 0, 50, 100, 200 et 300 ppm d'ammoniac.

Un traitement temporel a été réalisé à la fréquence identifiée comme la plus réactive via le traitement différentiel. Il s'agit de 7,76 GHz pour le S_{11} . Le traitement a également été élargi au suivi de fréquence de résonance et de facteur de qualité présenté dans le chapitre 3. Là encore, c'est autour de la résonance la plus sensible que le traitement a été réalisé. Au total, trois courbes, présentées en Figure 5.25, ont donc été obtenues : 1) la valeur du S_{11} à 7,76 GHz en fonction du temps, 2) la fréquence de résonance autour de 7,75 GHz en fonction du temps, et 3) le facteur de qualité de cette résonance en fonction du temps.

Dans les trois cas, le capteur réagit rapidement à l'injection d'ammoniac et retourne à une valeur proche de sa valeur de base lorsque l'injection est interrompue. Le temps de réponse est évalué à moins d'une minute pour chaque concentration, avec un temps de recouvrement significativement supérieur, de plusieurs minutes. Cette augmentation des temps caractéristiques par rapport aux expériences menées avec les circuits interdigités s'explique par le changement de profil de concentrations. Effectivement, les injections des concentrations d'ammoniac sont maintenues durant cinq minutes au lieu d'une et les phases de désorption à l'argon pur durent dix minutes au lieu de quatre. Contrairement aux expériences précédentes, l'équilibre est atteint. Les valeurs obtenues ici sont donc plus représentatives des caractéristiques réelles de l'interaction NH_3 – TiO_2 . La phase de variations de seuils montre, dans le cas de la valeur du S_{11} à 7,76 GHz, que le capteur est capable de réagir de manière rapide à des variations de concentrations d'un polluant présent continuellement dans l'air.

Concernant la fréquence de résonance et le facteur de qualité, le premier constat est la présence d'un bruit beaucoup plus significatif que pour le traitement temporel classique. Dans ce dernier, la réponse pour 300 ppm d'ammoniac s'élève à 0,45 dB avec un bruit de 0,005 dB, soit un rapport signal sur bruit de 90. Dans le traitement de suivi de fréquence de résonance, la réponse à 300 ppm s'élève à 1,4 MHz avec un bruit de 0,23 MHz, soit un rapport signal sur bruit de 6. Enfin, dans le traitement de facteur de qualité, la réponse pour 300 ppm s'élève à 2,2 avec un bruit de 0,32, soit un rapport signal sur bruit de 7. Cette augmentation significative du bruit s'explique par l'accumulation des incertitudes. Aux incertitudes du VNA viennent s'ajouter les incertitudes dues à l'identification mathématique de la fréquence de résonance et l'évaluation de la bande passante par le code LabView – Scilab. Toutefois, le rapport signal sur bruit reste suffisamment haut pour que les décalages en fréquence et les variations de facteur de qualité soient mesurables.

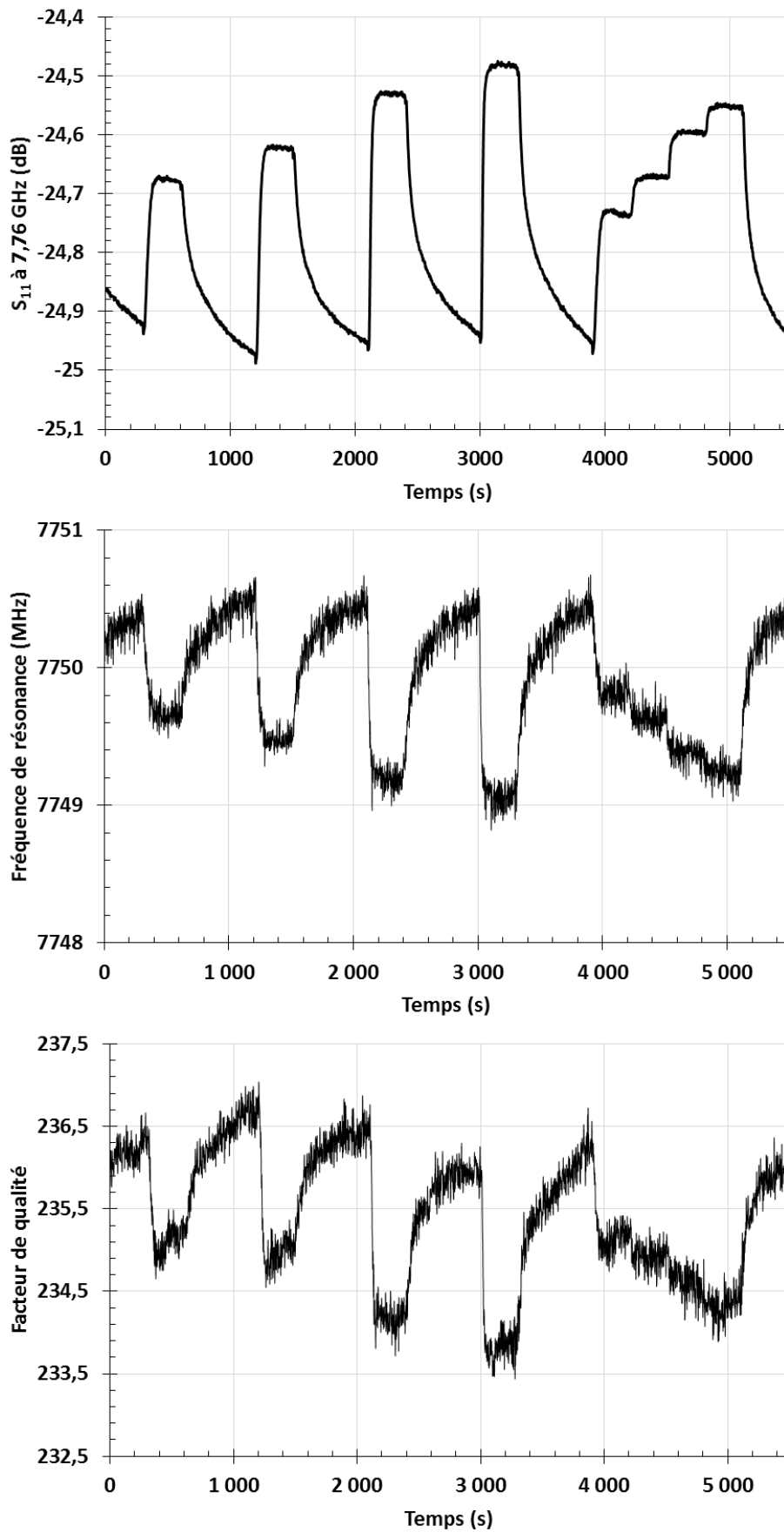


Figure 5.25 S_{11} à 7,76 GHz, fréquence de résonance et facteur de qualité en fonction du temps, pour la spirale trapézoïdale recouverte de TiO_2 P25.

Les évolutions obtenues concordent avec les observations tirées plus haut des spectres différentiels et des spectres bruts. Durant une exposition à l'ammoniac, les fréquences de résonances sont décalées vers les basses fréquences, et le facteur de qualité diminue. De plus, la valeur du décalage en fréquence et de la diminution du facteur de qualité se renforcent avec la concentration d'ammoniac injectée. Ces deux comportements confirment respectivement une augmentation de la permittivité relative à la surface du capteur, ainsi qu'une augmentation des pertes diélectriques.

Particulièrement sur la Figure 5.25, les réponses sont légèrement plus faibles pour les variations de seuil que pour les créneaux de concentration. De plus, le facteur de qualité en fin d'exposition à l'argon pur ne correspond pas exactement à sa valeur avant exposition à l'ammoniac. Ces deux anomalies tendent à montrer que la réponse du capteur n'est pas totalement réversible, et, par conséquent, qu'il y a une légère part de chimisorption dans l'interaction $\text{NH}_3 - \text{TiO}_2$.

5.4. Conclusions

Le capteur basé sur une spirale trapézoïdale a répondu avec succès à son cahier des charges. Ainsi, cette géométrie apporte onze fréquences d'intérêt exploitables sur l'intervalle de 1 à 8 GHz, régulièrement réparties sur le S_{11} et le S_{21} .

La réponse maximale du capteur s'élève à 0,45 dB en présence de 300 ppm d'ammoniac. Cela représente une augmentation d'un facteur 2 par rapport au circuit interdigité.

L'augmentation de la réponse permet de voir l'effet de la concentration d'ammoniac directement sur les spectres bruts.

La présence de résonances correctement définies et proches d'une distribution de Lorentz permet d'exploiter pleinement les spectres différentiels et d'en tirer des informations sur les variations de propriétés diélectriques à la surface du capteur.

Ces informations ont été confirmées par un suivi en fonction du temps des fréquences de résonance et de facteurs de qualité sur le S_{11} . Bien qu'ils accusent un bruit plus élevé que les autres traitements, ces suivis sont les plus proches des grandeurs dont sont issues les variations de permittivité complexe dans la théorie des petites perturbations de cavité microondes.

Chapitre 5 : Vers un capteur sensible et multivariable

La sensibilité du résonateur trapézoïdal ayant été validée, le capteur est donc apte à être exposé à d'autres gaz que l'ammoniac. Toutefois, une interrogation sur la réversibilité de l'interaction ammoniac – dioxyde de titane rend nécessaire une étude du comportement du capteur sans phase de préexposition.

Chapitre 6 : Vers une compréhension de la transduction microonde

Dans ce chapitre, nous éluciderons les mécanismes impliqués dans la transduction microonde. Dans cette optique, nous présenterons d'abord le couplage entre notre mesure microondes et un spectromètre de masse. Ce couplage a permis d'établir le rôle de l'eau initialement adsorbée à la surface de nos oxydes, et de démontrer sans ambiguïté que la réponse de nos capteurs est induite par les interactions entre nos molécules cibles et notre matériau sensible. Nous aborderons ensuite les résultats expérimentaux obtenus avec trois molécules cibles (eau, éthanol et ammoniac), permettant d'évaluer la pertinence de notre intervalle de mesure par rapport aux variations de propriétés diélectriques recherchées.

Sommaire :

Chapitre 6 : Vers une compréhension de la transduction microonde	205
6.1. Compréhension des processus physico-chimiques impliqués	209
6.1.1. Principe de la spectrométrie de masse couplée à la mesure microondes.....	210
6.1.2. Analyse comparative des signaux microondes et massiques.....	212
6.1.3. Etude de l'interaction éthanol – dioxyde de titane par NAP-XPS	223
6.1.4. Conclusions sur les mécanismes impliqués dans la transduction microonde	225
6.2. Détection d'éthanol, d'eau et d'ammoniac avec une spirale trapézoïdale	226
6.2.1. Profil de concentration soumis au capteur	227
6.2.2. Répétabilité de la mesure avec trois gaz.....	228
6.2.3. Traitement des données	229
6.2.4. Interprétation des résultats en termes de propriétés diélectriques des phases adsorbées	238
6.3. Effet de la surface spécifique	242
6.4. Vers une sélectivité apportée par la transduction microonde ?.....	244

Le chapitre précédent portait sur le développement d'un nouveau capteur suffisamment sensible et doté d'un caractère multivariable. Le résonateur trapézoïdal s'est avéré être un capteur multivariable apte à couvrir notre intervalle de mesure. Son association avec le dioxyde de titane P25 lui garantit une sensibilité suffisante pour l'ammoniac. Dans la suite, nous allons utiliser ce capteur pour analyser les processus physico-chimiques impliqués et appréhender au mieux les mécanismes responsables de la réponse du capteur. De ce fait, il est nécessaire de répondre à plusieurs interrogations qui pourraient jouer un rôle majeur dans l'interaction gaz – surface. Ces interrogations sont les suivantes :

- **Que se passe-t-il lors de la première mise en contact du capteur avec un flux d'argon ?**

Les expériences présentées dans les chapitres précédents ont été réalisées après une première exposition, dite de rodage, à un flux d'argon et d'ammoniac. Dans de nombreuses publications, cette phase de rodage assure le conditionnement du capteur. Il est nécessaire de réaliser une étude sans rodage afin d'identifier d'éventuels processus non-réversibles pouvant intervenir lors des premières mises en contact et pouvant altérer la surface du dioxyde de titane. Par exemple, le dioxyde de titane nanométrique possède une grande affinité pour l'eau. Il existe donc de l'eau résiduelle adsorbée à la surface des particules d'oxyde en début d'expérimentation, qui peut potentiellement désorber lors de l'injection d'argon.

- **Le processus responsable de la dérive du signal est-il d'origine physico-chimique ?**

Bien que l'importance de la dérive temporelle du signal ait été drastiquement limitée par l'augmentation significative de la réponse du capteur, il est nécessaire d'en identifier précisément l'origine. Une origine physico-chimique pourrait traduire un état de surface variant au cours du temps et donc une non-stabilité du capteur, ce dernier évoluant au fur et à mesure des étapes d'exposition.

- **L'adsorption des molécules est-elle physique ou chimique ?**

La physisorption et la chimisorption impliquent des interactions différentes. La physisorption repose sur des interactions de type Van der Waals tandis que la chimisorption repose sur une liaison chimique. Les enthalpies d'adsorption sont donc très supérieures en ce qui concerne la chimisorption, avec des valeurs atteignant les 240 kJ.mol⁻¹ contre 20 à 40 kJ.mol⁻¹ pour la physisorption. La force de la liaison a une influence sur le temps de relaxation de la molécule, comme démontré dans le chapitre 2. De plus, cette force a également une influence sur le temps de recouvrement et la réversibilité du capteur. Effectivement, plus la force d'interaction gaz – solide est grande, plus la désorption est difficile à température ambiante. Cela

se traduit par une réversibilité limitée. Ainsi, vérifier la réversibilité de notre capteur, est un moyen simple d'obtenir une information qualitative sur l'ampleur des forces d'interactions impliquées lors de l'injection des molécules cibles.

- **Existe-t-il des phénomènes de rémanence lors d'une exposition à plusieurs espèces ?**

Lors des expériences précédentes, outre l'atmosphère du laboratoire à laquelle le capteur est exposé lors de sa mise en place, les seuls flux soumis au matériau sensible étaient un flux d'argon et un flux d'ammoniac dilué dans l'argon. Dans le cadre d'une expérience où le capteur serait soumis successivement à l'atmosphère du laboratoire, à l'argon, à l'éthanol, à l'eau et à l'ammoniac, il est indispensable de déterminer s'il existe des synergies entre les différentes molécules cibles et l'eau adsorbée initialement à la surface, le gaz vecteur, voire les molécules potentiellement chimisorbées lors d'injections préalables.

- **Le capteur est-il sélectif ?**

Les conclusions du chapitre 1 ont permis d'identifier la zone de la relaxation diélectrique comme la seule susceptible d'offrir de fortes variations de propriétés. L'aspect multifréquence apporté par la transduction microonde n'est donc efficace pour la discrimination de molécules que si leur relaxation apparaît sur l'intervalle fréquentiel du capteur. Une analyse fine des résultats obtenus lors d'expérimentations consistant en des injections successives des trois molécules cibles devrait permettre de déterminer s'il existe des différences de comportement entre l'eau, l'éthanol et l'ammoniac, sur notre intervalle de mesure (1 à 8 GHz). Ces différences prouveraient que les relaxations apparaissent dans l'intervalle de mesure. Dans ce cas, le capteur serait capable de détecter sélectivement les trois molécules.

- **Quelle est l'influence des paramètres physico-chimiques du matériau sensible ?**

Parmi les paramètres physico-chimiques qui caractérisent un matériau, la taille des particules est le paramètre primaire dans la mesure où elle contrôle la plupart des propriétés : les propriétés optiques, mécaniques, électriques et surtout la réactivité et plus spécifiquement la réactivité de surface. Dans la logique capteur, qui repose sur l'interaction cible – surface du matériau sensible, la taille n'apparaît pas comme le paramètre le plus pertinent. Au contraire, la surface spécifique s'avère être beaucoup plus pertinente. La surface spécifique est la surface développée pour une quantité massique donnée. Elle s'exprime donc en unités de surface rapportées à une masse (m^2/g). Elle représente la surface effective disponible pour l'interaction avec l'environnement. Pour des particules millimétriques non poreuses, la surface spécifique se confond avec la surface

géométrique. À masse égale, plus la taille des grains est petite, plus cette surface effective est grande et s'éloigne de la surface géométrique. Pour évaluer l'effet de la surface spécifique sur la sensibilité de nos capteurs, nous avons donc testé une variété d'oxydes de titane commerciaux présentant des surfaces spécifiques très différentes.

Les quatre premières problématiques seront traitées dans un premier paragraphe dédié à la compréhension des processus physico-chimiques impliqués dans la détection de gaz. La problématique relative à la sélectivité potentielle du capteur fera l'objet d'un second paragraphe portant sur la pertinence de la mesure large bande. Enfin, le dernier paragraphe sera consacré à l'effet de la surface spécifique du matériau sensible.

6.1. Compréhension des processus physico-chimiques impliqués

Le couplage entre la mesure microondes et la spectrométrie de masse est apte à répondre aux trois premières problématiques, qui nécessitent une simple mise en relation entre la réponse du capteur et la concentration des espèces potentiellement présentes dans la cellule. Effectivement, ce couplage permet d'identifier sans ambiguïté des changements de pression, des variations de concentrations des polluants injectés, des départs d'eau de la surface et/ou de la cellule, etc. La spectrométrie de masse permet en outre de vérifier l'absence de pollution des flux par des espèces indésirables présentes dans l'atmosphère du laboratoire.

La caractérisation fine de l'interaction gaz – surface et plus particulièrement des mécanismes d'adsorption est plus complexe et nécessite de gros instruments. Dans le cas d'une étude réalisée à température ambiante et à pression proche de la pression atmosphérique, la technique la plus adaptée est la spectrométrie à photoémission induite par rayons X fonctionnant à pression proche de l'ambiante (NAP-XPS). Celle-ci permet de connaître l'état chimique des espèces présentes dans la phase gazeuse et les espèces adsorbées et donc d'identifier les mécanismes qui leur sont associés.

6.1.1. Principe de la spectrométrie de masse couplée à la mesure microondes

Le principe du spectromètre de masse est présenté en Figure 6.1. Le spectromètre est placé en sortie de cellule de mesure, dans laquelle il prélève une faible portion du flux sortant à l'aide d'un capillaire. Le gaz ainsi prélevé est ionisé à l'aide d'un faisceau d'électrons produits par chauffage d'un filament, dans le cas du spectromètre utilisé lors de nos expériences (Pfeiffer Vacuum). Après leur formation, les ions sont accélérés et focalisés par un champ magnétique les envoyant dans un tube de vol. Celui-ci comporte un virage dans lequel la trajectoire des ions est modifiée par un électroaimant. La modification de trajectoire étant liée au ratio masse/charge des ions, le faisceau ionique en ressort sous la forme de plusieurs faisceaux envoyés vers des détecteurs. Ces détecteurs permettent ainsi de mesurer et de quantifier les ions en fonction de leur ratio masse/charge, donnant accès au spectre de masse des espèces envoyées au spectromètre.

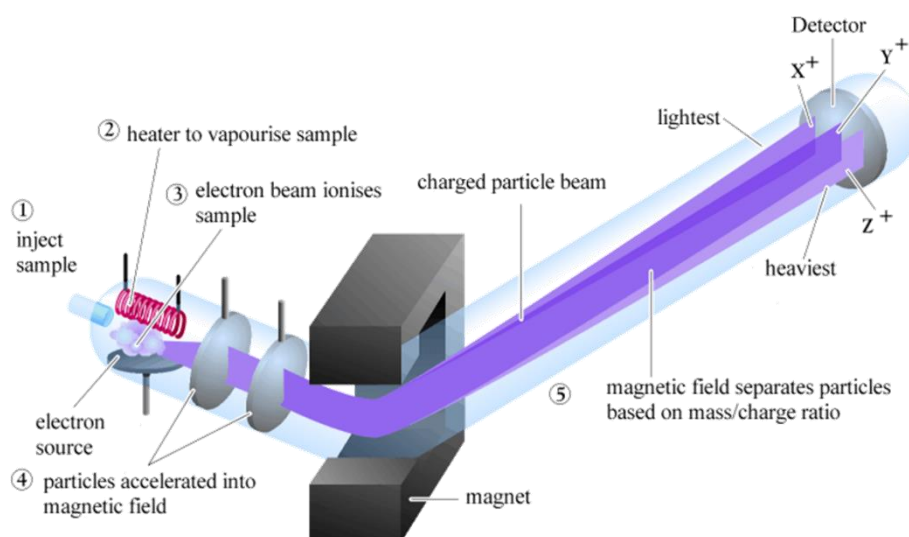


Figure 6.1 Principe du spectromètre de masse [HUN06].

L'ionisation par faisceau d'électrons est produite par un échange d'énergie entre les électrons et les molécules présentes en phase gazeuse. L'énergie cinétique des électrons permet d'arracher un électron aux molécules M , aboutissant à des ions radicalaires $M^{+\bullet}$. Ces radicaux à haute énergie interne peuvent généralement se fragmenter, conduisant à l'obtention d'un spectre de masse comportant de nombreux pics à ratios masse/charge (m/z) différents.

Dans le cas de l'eau, le fragment directement issu de l'ionisation de la molécule est le fragment $[H_2O]^+$ de ratio masse/charge 18. Le spectre de masse de l'eau comporte également un pic de ratio 17 lié au fragment $[OH]^+$, un pic de ratio 16 lié au fragment O^+ et enfin, un pic de ratio 1 lié au fragment H^+ . En ce qui concerne l'ammoniac, molécule assez proche de l'eau en termes de masse molaire, le fragment directement issu de l'ionisation est le fragment $[NH_3]^+$ de ratio 17. Le

spectre de masse de l'ammoniac comporte également un pic de ratio 16 associé au fragment $[\text{NH}_2]^+$, un pic de ratio 15 associé au fragment $[\text{NH}]^+$, et un pic de ratio 14 associé au fragment $[\text{N}]^+$.

Le cas de l'éthanol est plus complexe puisque la molécule est de taille plus importante et conduit à la formation de nombreux fragments. Le pic principal n'est pas celui de ratio 46 lié au premier fragment $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]^+$. Il s'agit en fait du pic de ratio 31 associé au fragment $[\text{CH}_2\text{OH}]^+$ issu de la perte du groupement CH_3 . De plus, parmi les nombreux autres pics présents dans le spectre de masse de l'éthanol, il existe un pic de ratio 18 lié au fragment $[\text{H}_2\text{O}]^+$, un pic de ratio 17 lié au fragment $[\text{OH}]^+$ et un pic de ratio 15 lié au fragment $[\text{CH}_3]^+$.

Par conséquent, la spectrométrie de masse implique des phénomènes d'interférences, dans le sens où un pic de ratio 17 peut aussi bien traduire la présence d'eau que la présence d'éthanol dans la phase gazeuse. Le choix du pic utilisé pour le suivi de la molécule d'éthanol est simple puisque le pic de plus forte intensité est de ratio 31 et qu'il n'est associé à aucune autre molécule susceptible d'être présente dans la cellule de mesure. Pour l'ammoniac, le pic d'intensité 16 est éliminé puisqu'il peut être également associé à l'oxygène, dont la concentration dans l'atmosphère du laboratoire est très supérieure aux concentrations plausibles d'ammoniac (gamme des ppm). Le pic d'intensité 14 est également éliminé pour les mêmes raisons puisqu'il est associé à l'azote. Les pics 15 et 17 sont tous deux susceptibles de subir l'interférence de l'eau et/ou de l'éthanol, par conséquent le choix s'est porté sur le pic de ratio 17 puisqu'il s'agit du pic de plus forte intensité. Enfin, pour l'eau, le pic 16 est éliminé pour son interférence avec l'oxygène, et le pic 17 de par son utilisation pour l'ammoniac. Le Tableau 6.1 résume le choix des pics retenus pour le suivi des molécules d'intérêt lors des expériences, ainsi que les interférents potentiels.

Tableau 6.1 Pics choisis pour le suivi de l'ammoniac, de l'eau et de l'éthanol par spectrométrie de masse.

Pic suivi sur le spectromètre	Molécule suivie	Molécules possibles
17	Ammoniac	Ammoniac, eau, éthanol
18	Eau	Eau, éthanol
31	Ethanol	Ethanol

L'interférence de l'éthanol avec les pics 17 et 18 pourra être éliminée sans ambiguïté en utilisant le pic 31. L'interférence de l'eau avec le pic 17 est plus délicate à lever. Il est nécessaire de comparer l'allure des variations du signal associé au pic 17 avec l'allure des variations du pic 18 afin de déterminer si la présence d'eau peut expliquer les variations du pic 17. Ainsi, si l'allure des deux signaux est identique, on pourra conclure que le pic 17 est associé à l'eau, alors qu'il sera associé à

l'ammoniac dans le cas contraire. Le Tableau 6.2 résume la méthode utilisée pour associer une variation de pic à une molécule.

Tableau 6.2 Relations entre variations du signal du spectromètre et molécules associées aux variations.

Signal du spectromètre	Comparatif intersignaux	Molécule associée à la variation
Variations du pic 31	-	Ethanol
Variations du pic 17	Même allure que le pic 31	Ethanol
	Même allure que le pic 18	Eau
	Allure différente	Ammoniac
Variations du pic 18	Même allure que le pic 31	Ethanol
	Allure différente	Eau

Puisque le spectromètre vient s'ajouter au banc de mesure microondes, il est possible de suivre le signal du capteur parallèlement au signal de masse. Dans ce cadre, la mesure microondes sera limitée à la mesure de la fréquence de résonance la plus sensible du capteur utilisé, située vers 7,75 GHz, en réflexion. L'étude comparative du signal microondes et du signal en masse permettra de faire le lien entre la réponse du capteur et les processus se déroulant dans la cellule de mesure.

6.1.2. Analyse comparative des signaux microondes et massiques

Dans le but de répondre aux trois interrogations identifiées dans l'introduction de ce chapitre, le capteur a subi un protocole d'exposition aux gaz particulier. Ce protocole est détaillé dans le Tableau 6.3. Pour plus de lisibilité, les intervalles 0 – 2250 s et 2250 – 5200 s seront traités séparément.

Tableau 6.3 Protocole d'exposition aux gaz lors des mesures microondes couplées au spectromètre de masse.

Intervalle	Espèce injectée	Rôle de l'injection
0 à 80 s	Aucune	Vérifier l'état initial du capteur
80 à 670 s	Argon	Identifier les processus lors de la première injection
670 à 850 s	Eau 300 ppm	Corréler les variations microondes et massiques en présence d'eau
850 à 1315 s	Argon	Etudier les variations microondes et massiques lors de la désorption de l'eau
1315 à 1800 s	Air sec	Evaluer l'impact du gaz vecteur sur la réponse microondes dans le sens argon → air
1800 à 2250 s	Argon	Evaluer l'impact du gaz vecteur sur la réponse microondes dans le sens air → argon
2250 à 2470 s	Ethanol 400 ppm	Corréler les variations microondes et massiques en présence d'éthanol
2470 à 2990 s	Argon	Etudier les variations microondes et massiques lors de la désorption de l'éthanol
2990 à 3310 s	Ammoniac 500 ppm	Corréler les variations microondes et massiques en présence d'ammoniac
3310 à 3660 s	Argon	Etudier les variations microondes et massiques lors de la désorption de l'ammoniac
3660 à 4000 s	Eau 300 ppm	Evaluer l'impact d'une pré-exposition à l'éthanol et à l'ammoniac sur la réponse à une exposition à l'eau
4000 à 4300 s	Argon	Evaluer l'impact d'une pré-exposition à l'éthanol et à l'ammoniac sur la désorption d'eau
4300 à 4460 s	Eau 300 ppm	Valider la répétabilité de la mesure massique et
4460 à 5200 s	Argon	microondes lors de l'exposition à l'eau

Première phase : de 0 à 2250 secondes.

La première phase située entre 0 et 2250 secondes a pour but premier d'étudier les interactions entre la phase gazeuse et la surface lors de la première exposition au gaz vecteur argon, ainsi que leur impact sur la réponse microondes. Le second objectif est d'étudier le comportement du capteur lors de la première injection de la molécule cible, ici, l'eau. Enfin, le troisième objectif de cette phase est d'évaluer l'influence de la nature du gaz vecteur, en comparant argon et air sec.

Dans cette optique, trois signaux issus du spectromètre seront mis en relation avec le signal microondes : le signal de l'argon, le signal de l'eau, et le signal de pression.

Signal de l'argon : la variation du signal de l'argon mesuré par le spectromètre est présentée par la Figure 6.2, où apparaît également l'évolution de la fréquence de résonance du capteur.

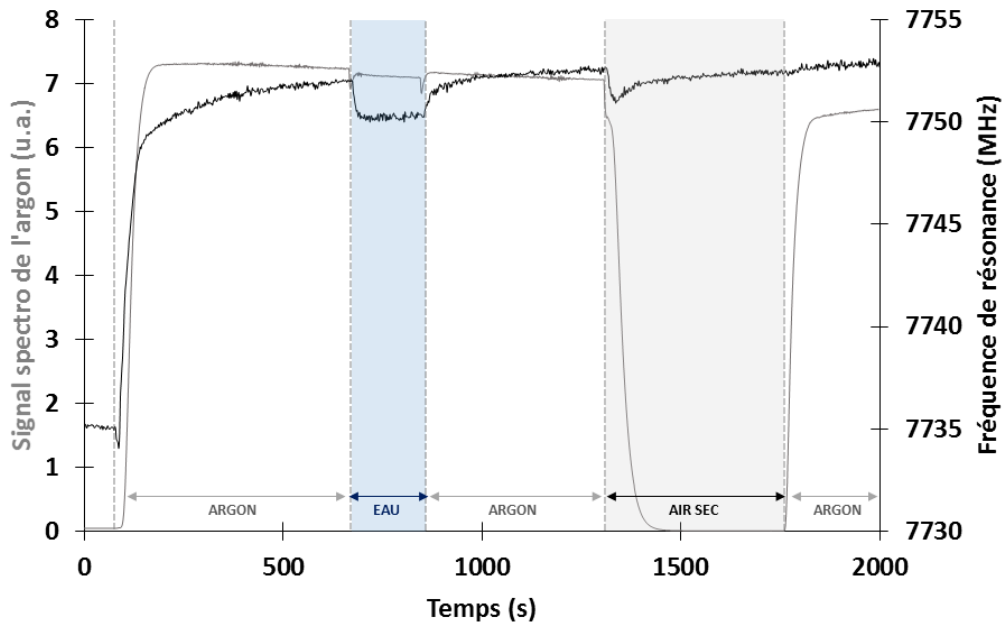


Figure 6.2 Signal spectrométrique de l'argon comparé au signal microondes.

Entre 0 et 80 s, aucun flux ne rentre ou ne sort de la cellule de mesure. Le capteur est donc exposé à l'atmosphère ambiante du labo emprisonnée dans la cellule. Le signal microondes est constant, signifiant que le capteur et son environnement gazeux sont dans un état d'équilibre.

A $t = 80$ s, un flux d'argon est envoyé à la cellule. Le signal de l'argon augmente rapidement avant d'atteindre son niveau d'équilibre à $t = 190$ s. Cette phase d'augmentation située entre 80 et 190 s correspond au remplacement de l'air par l'argon. La fréquence de résonance augmente de manière significative lors de l'injection d'argon, ce qui traduit une diminution de la permittivité relative à la surface du capteur. La fréquence de résonance ne se stabilise qu'après $t = 400$ s, soit bien plus tard que le signal spectrométrique de l'argon. Par conséquent, ce n'est pas l'argon en lui-même qui est responsable de la variation du signal microondes lors de la première exposition.

L'injection d'air à $t = 1315$ s ne produit qu'une légère variation de fréquence de résonance, qui relaxe progressivement avant même l'interruption de l'injection. De plus, l'interruption de l'injection d'air et le début d'injection d'argon qui surviennent à $t = 1800$ s ne provoquent aucune variation de fréquence de résonance. Ces observations confirment que l'argon n'est pas le responsable direct de la variation du signal microondes.

L'injection d'une concentration d'eau de 300 ppm dilués dans l'argon à $t = 670$ s ne provoque qu'une légère diminution du niveau d'argon mesuré par le spectromètre. Le signal de l'argon présente deux pics situés respectivement en début et en fin d'injection d'eau. Ils sont dus à l'électrovanne, qui piège de l'air lors de son activation et provoque ainsi une surpression ponctuelle. On notera que ces phénomènes n'ont pas d'incidence sur le signal microondes. Quant à la fréquence de résonance, elle diminue lors de l'injection d'eau, ce qui est cohérent avec une augmentation de la permittivité relative à la surface du capteur provoquée par l'adsorption d'eau.

Signal de l'eau : la variation du signal de l'eau, correspondant au pic 18 mesuré par le spectromètre de masse, est présentée par la Figure 6.3 aux côtés de l'évolution de la fréquence de résonance.

Là encore, entre 0 et 80 s, aucun flux n'est envoyé dans la cellule de mesure. Le signal de l'eau et le signal microondes sont tous les deux constants, signifiant que le capteur et son environnement gazeux sont dans un état d'équilibre. L'air enfermé dans la cellule est celui du laboratoire, contenant par conséquent une humidité relative plutôt forte.

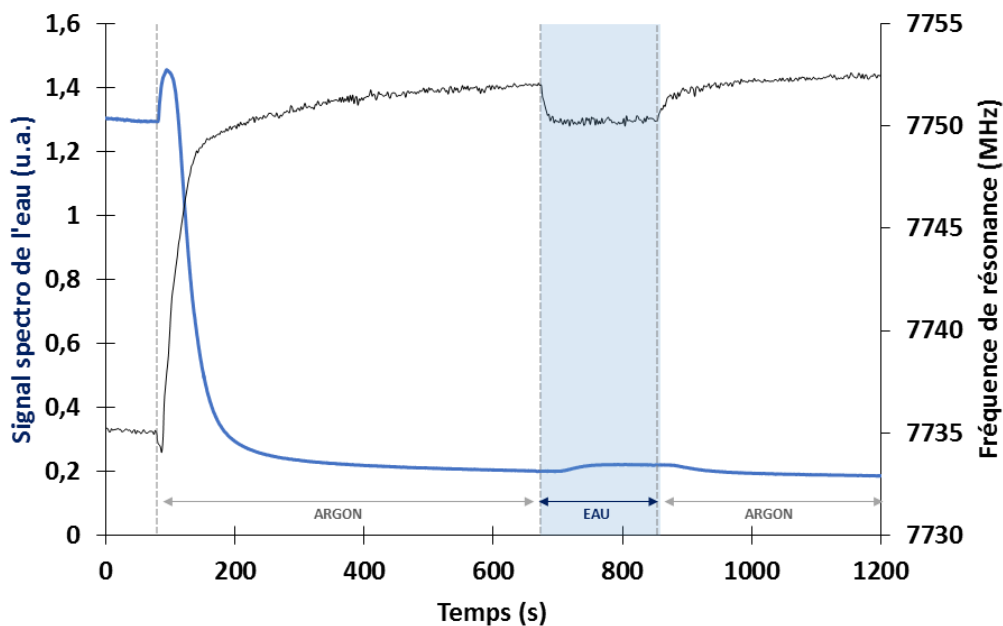


Figure 6.3 Signal spectrométrique de l'eau comparé au signal microondes.

Lors du premier envoi du flux d'argon dans la cellule à $t = 80$ s, on observe une brusque hausse du signal spectrométrique de l'eau jusqu'à $t = 110$ s, suivie d'une très forte diminution du signal qui atteint un équilibre après $t = 400$ s. Cette évolution vers un état d'équilibre concorde avec l'augmentation de la fréquence de résonance en termes de cinétique et en termes de propriétés diélectriques. Effectivement, d'un point de vue cinétique, les variations dans le temps du signal de

L'eau coïncident avec les variations de fréquence de résonance et les deux signaux tendent à se stabiliser au même moment. De plus, après $t = 400$ s, la fréquence de résonance dérive vers les hautes fréquences, tandis que le signal de l'eau dérive progressivement vers des valeurs plus faibles.

Puisqu'à $t = 0$, l'atmosphère de la cellule est celle du laboratoire, la diminution drastique du signal spectrométrique de l'eau lors de l'injection d'argon traduit une forte diminution de l'humidité relative dans la cellule. Celle-ci coïncide avec une baisse de la permittivité relative dans la cellule, et donc un décalage de la résonance vers les hautes fréquences. La dérive temporelle s'explique par un départ de plus en plus lent des molécules d'eau, pour des humidités relatives faibles.

L'augmentation ponctuelle du signal de l'eau entre 80 et 110 s est probablement liée à la désorption d'eau de la surface du capteur et du banc de mesure (dont les parois en PTFE). Effectivement, le capteur et le banc sont stockés à l'air libre et sont susceptibles de se charger en eau. De plus, le dépôt du matériau sensible à la surface du capteur se faisant en phase aqueuse, l'oxyde de titane est nécessairement gorgé d'eau avant les premières mesures. Là encore, cette désorption se traduit par une baisse de la permittivité relative à la surface du capteur, et donc par une hausse de la fréquence de résonance.

Le signal spectrométrique de l'eau et la réponse microondes durant l'exposition à l'eau sont présentés plus en détails dans la Figure 6.4.

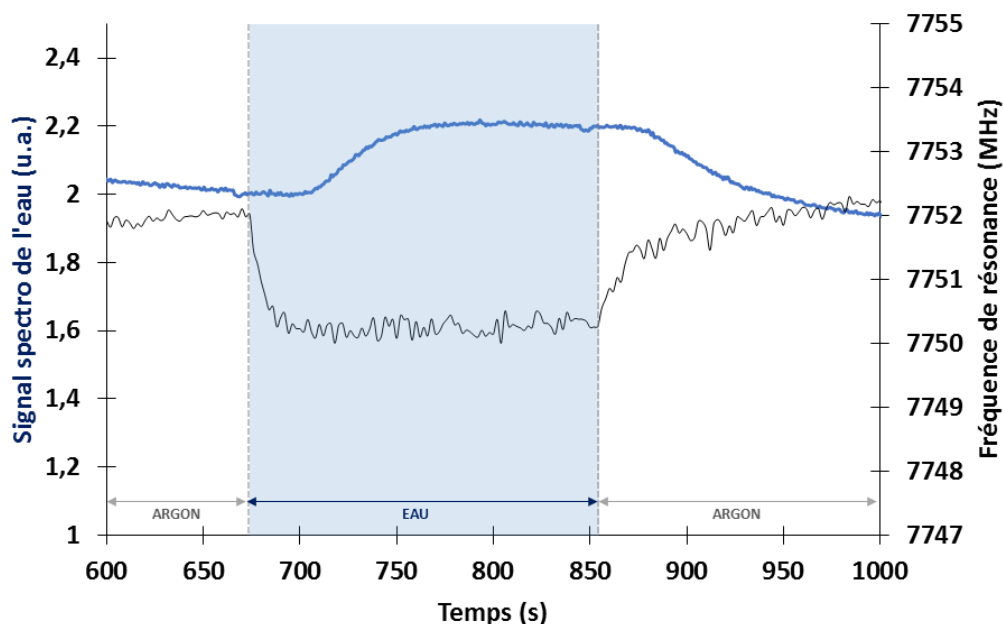


Figure 6.4 Signal spectrométrique de l'eau comparé au signal microondes lors de l'injection d'eau.

Le décalage entre l'injection d'eau et le début d'augmentation du signal spectrométrique de de l'eau traduit le temps de renouvellement de la cellule. Ce décalage démontre que ce temps de renouvellement est d'environ 30 secondes, ce qui est nettement inférieur aux temps d'exposition aux polluants utilisés lors nos expériences de détection de gaz.

Signal de pression : afin de confirmer que la réponse du capteur en présence de polluant n'est pas due à des variations de pression dans la cellule, il est nécessaire de comparer le signal microondes au signal de pression mesuré par le spectromètre. Ces signaux sont présentés par la Figure 6.5.

Aucun effet de pression n'est observé lors de l'injection du flux d'eau. Ce flux ne contenant que 300 ppm d'eau dilués dans de l'argon, il n'y a pas de variation significative de pression entre un flux d'argon pur et ce flux d'argon très légèrement pollué. Par conséquent, la réponse microondes est due à l'interaction entre l'eau et le matériau sensible, et uniquement à cette interaction.

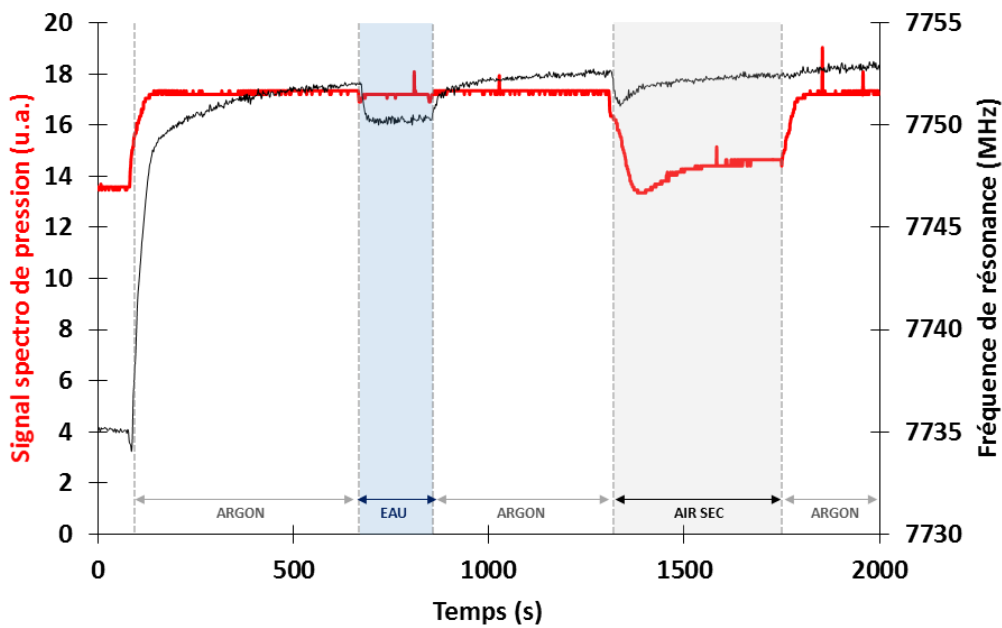


Figure 6.5 Signal spectrométrique de pression comparé au signal microondes.

Des variations de pression n'apparaissent que lorsque des transitions air – argon ou argon – air sont imposées dans la cellule. On constate que l'introduction initiale du flux d'argon dans la cellule de mesure provoque une légère surpression. L'introduction d'air en lieu et place de l'argon à $t = 1315$ s provoque une légère variation de la fréquence de résonance, qui relaxe avant l'interruption de l'exposition. Sur le signal spectrométrique de pression, le signal montre une diminution de la pression et possède la même relaxation. De plus, l'introduction d'argon en lieu et place de l'air à $t = 1800$ s provoque la variation inverse du signal de pression, et aucune variation

de la fréquence de résonance. Par conséquent, l'interversion argon – air ne provoque que des effets de pressions dus à des compressibilités différentes. Ces effets de pression ne sont pas perçus sur le signal microondes dès lors que la pression atteint une valeur d'équilibre. À l'inverse, la relaxation du signal de pression lors de l'injection d'air traduit très certainement une turbulence dans la cellule, ce qui équivaut à une perturbation vibratoire perceptible sur le signal microondes. Ces résultats valident le principe de la transduction microonde puisqu'en utilisation réelle, il n'y a pas de changement possible de gaz vecteur, qui restera l'air.

Seconde phase : de 2250 à 5100 secondes.

La seconde phase s'étend de 2250 à 5100 secondes et a pour but premier d'étudier les différences d'interaction entre gaz et surface dans le cas de trois molécules différentes que sont l'eau, l'ammoniac et l'éthanol. Le second objectif est de vérifier si les expositions à une molécule donnée peuvent suffisamment altérer la surface du matériau sensible pour modifier la réponse du capteur lors de l'exposition ultérieure à d'autres molécules. Dans cette optique, trois signaux issus du spectromètre seront mis en relation avec le signal microondes : le signal de l'éthanol, le signal de l'ammoniac et le signal de l'eau. Le signal de pression sera également étudié afin d'éliminer toute participation d'effets de pression dans la réponse du capteur.

Signal de l'éthanol : la variation du signal de l'éthanol, correspondant au pic 31 mesuré par le spectromètre, est présentée par la Figure 6.6 avec l'évolution la fréquence de résonance.

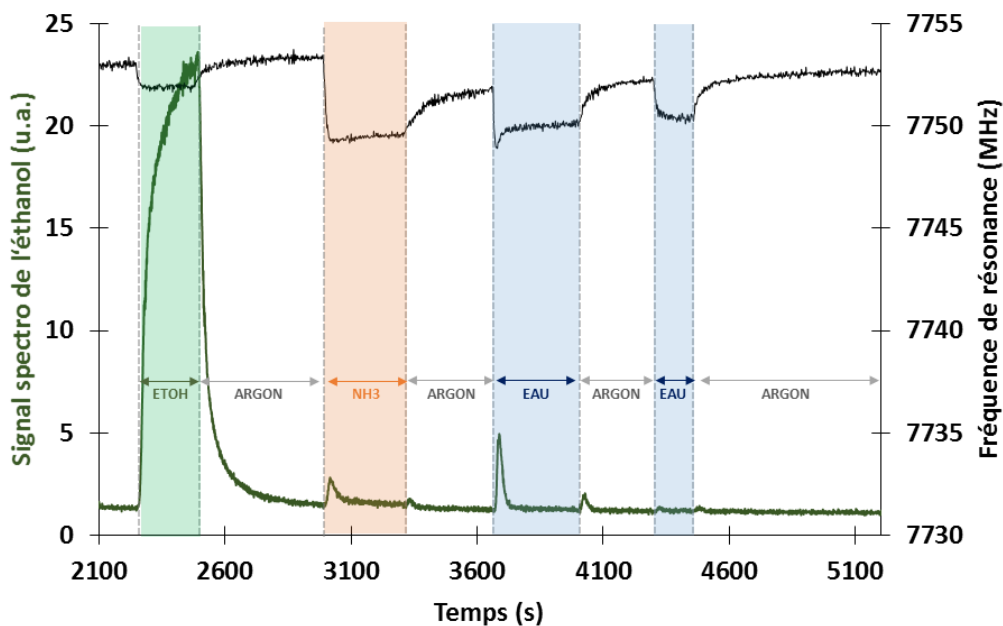


Figure 6.6 Signal spectrométrique de l'éthanol comparé au signal microondes.

Comme attendu, le signal spectrométrique de l'éthanol augmente fortement lors de l'injection d'éthanol à $t = 2250$ s. Il diminue lors de l'interruption de l'injection à $t = 2470$ s pour retrouver sa valeur initiale. En parallèle, la fréquence de résonance du capteur diminue dès l'injection d'éthanol et augmente après l'interruption de l'injection. Cela coïncide avec une augmentation de la permittivité relative de la surface du capteur, ce qui est cohérent avec l'adsorption d'éthanol.

Lors de l'injection d'ammoniac et des deux injections d'eau qui suivent, on peut constater la présence de pics sur le signal spectrométrique de l'éthanol, qui interviennent en début et fin d'injection pendant l'activation de l'électrovanne. Ces pics ont une durée de quelques dizaines de secondes et sont d'amplitude bien plus faible que le signal de l'éthanol lors d'une exposition d'éthanol. Ils sont donc probablement associés au départ de molécules d'éthanol piégées dans l'électrovanne lors de la première exposition.

Signal de l'eau : la variation du signal de l'eau mesuré par le spectromètre de masse est présentée par la Figure 6.7, avec l'évolution de la fréquence de résonance du capteur.

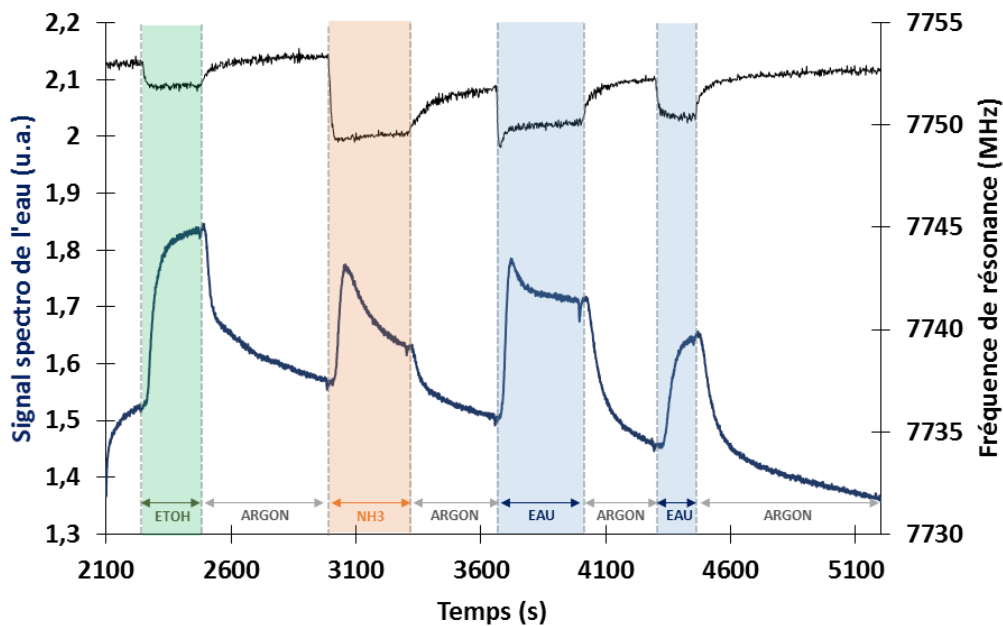


Figure 6.7 Signal spectrométrique de l'eau comparé au signal microondes.

Chapitre 6 : Vers une compréhension de la transduction microonde

Le signal spectrométrique de ratio m/z 18 suivi pour l'eau augmente sensiblement lors de l'injection d'éthanol à $t = 2250$ s. L'allure de la variation étant comparable à celle du pic de l'éthanol, cette variation est donc associée à l'éthanol et non à l'eau (cf Tableau 6.2). De plus, la variation du signal microondes sur cet intervalle est presque deux fois plus faible que celle observée lors de l'injection d'eau, alors que la variation du signal spectrométrique de l'eau est plus grande. Cela invalide la possibilité que cette augmentation du signal de l'eau soit due à la présence d'eau dans le flux d'éthanol. De même, il est impossible que de l'eau se désorbe de la surface du capteur, puisque que la diminution de la permittivité relative qui en découlerait conduirait à une hausse de la fréquence de résonance, alors que celle-ci diminue sur cet intervalle.

Lors de l'exposition à l'ammoniac entre 2990 et 3310 s, le signal de l'eau augmente sensiblement jusqu'à $t = 3060$ avant de diminuer progressivement jusqu'à interruption du flux d'ammoniac. Cela ne peut provenir d'une molécule interférente puisque l'ammoniac n'intervient pas sur le pic suivi pour l'eau et que les allures des signaux des deux espèces sont très différentes. Par conséquent, cette variation traduit potentiellement un départ d'eau de la surface favorisé par l'adsorption d'ammoniac.

Lors de l'exposition à l'eau entre 3660 et 4000 s, le signal spectrométrique de l'eau augmente fortement puis diminue lors de l'interruption de l'exposition. En parallèle, la fréquence de résonance diminue lors de l'injection, ce qui correspond à une augmentation de la permittivité relative de la surface provoquée par l'adsorption d'eau. La particularité de cette exposition est la présence d'un pic de relaxation sur le signal de l'eau (dénommé par la suite *overshoot*), également visible sur le signal microondes. L'origine de ce pic est probablement liée à l'éthanol. Effectivement, il a été démontré plus haut que des molécules d'éthanol piégées dans l'électrovanne pouvaient circuler vers la cellule à chaque utilisation de l'électrovanne. La relaxation observée intervient à l'instant exact où ce pic de pollution d'éthanol est le plus fort (cf Figure 6.6). La relaxation sur le pic de l'eau s'explique donc par la présence d'éthanol, également visible sur le pic de ratio 18. Elle se répercute sur le signal microondes puisque de l'éthanol s'adsorbe à la surface du capteur, provoquant une augmentation de la permittivité relative de la surface et une baisse de la fréquence de résonance du capteur. Lorsque cette pollution est dissipée, l'éthanol se désorbe et les signaux reviennent à des valeurs cohérentes avec l'exposition à l'eau.

Enfin, la dernière exposition à l'eau intervenant entre 4460 et 5200 s provoque les mêmes variations de signal, que ce soit sur le spectromètre ou sur la fréquence de résonance du capteur, démontrant la répétabilité des résultats et donc la validité des différentes observations. De plus, ces valeurs sont identiques à celles mesurées avant injection d'ammoniac et d'éthanol.

Signal de l'ammoniac : la variation du signal de l'ammoniac correspondant au pic 17 mesuré par le spectromètre de masse est présentée par la Figure 6.8 avec l'évolution de la fréquence de résonance du capteur.

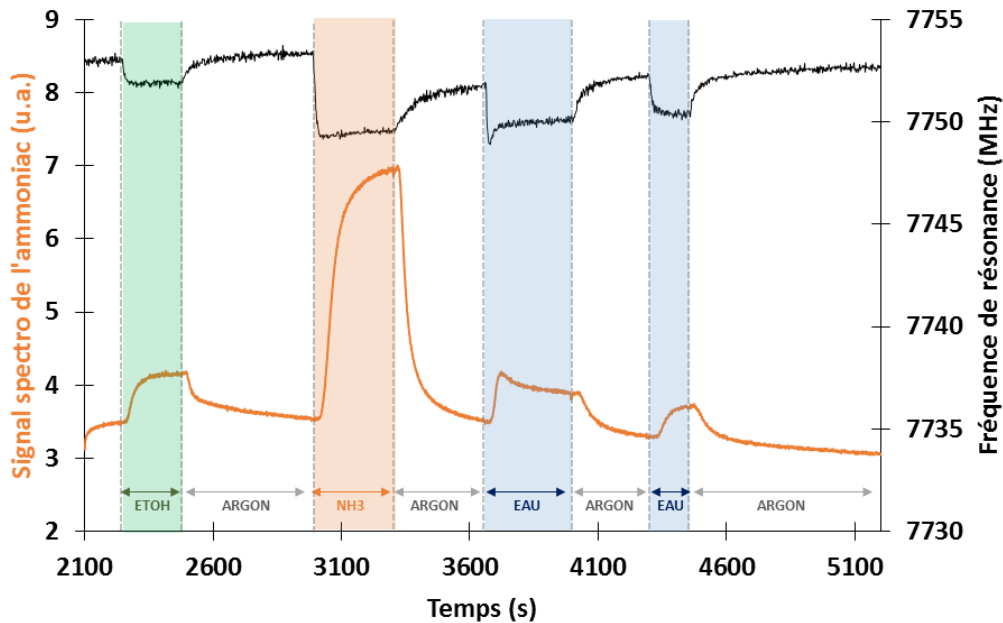


Figure 6.8 Signal spectrométrique de l'ammoniac comparé au signal microondes.

Le signal spectrométrique de l'ammoniac augmente légèrement lors de l'injection d'éthanol à $t = 2250$ s. Puisque l'allure de la variation est comparable à celle du pic de l'éthanol, celle-ci s'explique par l'interférence de l'éthanol avec le pic de ratio masse/charge 17 suivi pour l'ammoniac. Il est de plus impossible que le flux d'éthanol soit pollué par l'ammoniac puisque ce gaz n'a pas encore été utilisé à cet instant de l'expérience. De même, il est impossible que de l'ammoniac se désorbe de la surface du capteur, puisque celui-ci n'y a jamais été exposé et que la diminution de la permittivité relative qui en découlerait conduirait à une hausse de la fréquence de résonance, alors que celle-ci diminue sur cet intervalle.

Lors de l'injection d'ammoniac à $t = 2990$ s, le signal spectrométrique de l'ammoniac augmente fortement. Il diminue à $t = 3310$ s lors de l'interruption de l'injection. L'évolution du signal microondes concorde avec cette observation puisque la fréquence de résonance diminue lors de l'injection, correspondant à une hausse de la permittivité relative de la surface provoquée par l'adsorption de l'ammoniac. Toutefois, une particularité est à noter puisque le signal microondes ne revient pas à sa valeur initiale après injection, à l'inverse du signal spectrométrique de l'ammoniac. Cette constatation met en évidence une proportion non-négligeable de chimisorption non réversible à température ambiante dans l'interaction ammoniac – dioxyde de titane.

Enfin, les variations du signal de l'ammoniac lors des injections d'eau sont dues aux interférences de l'eau avec le pic de ratio masse/charge de 17, puisque leur allure est la même que celle des variations du signal de l'eau lors de ces injections.

Signal de pression : le signal de pression mesuré par le spectromètre est comparé au signal microondes par la Figure 6.9.

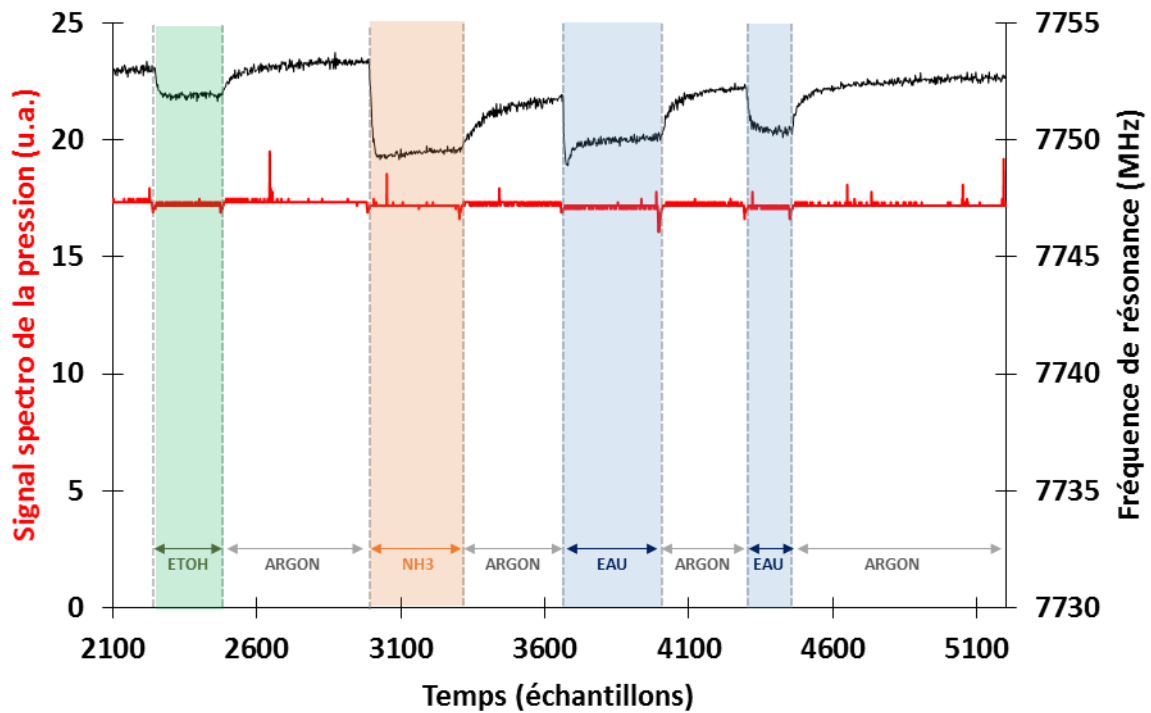


Figure 6.9 Signal spectrométrique de pression comparé au signal microondes.

Aucune variation de pression n'est perceptible lors de l'injection des différents flux dans la cellule. Comme établi précédemment, il n'y a pas de différence de pression entre un flux d'argon pur et un flux d'argon très légèrement pollué. Par conséquent, les réponses du capteur aux différentes expositions en polluant sont dues aux interactions polluants – surface, et non à des effets de pression, ce qui permet de valider le principe de la transduction microonde tel que décrit dans le chapitre 2.

6.1.3. Etude de l'interaction éthanol – dioxyde de titane par NAP-XPS

La caractérisation de l'interaction entre l'éthanol et le matériau sensible a pu être faite par spectroscopie de photoémission induite par rayons X à pression proche de l'ambiante, NAP-XPS. L'équipement a été utilisé au sein de l'université de Prague, en République Tchèque (projet européen ERIC 20157015). L'eau a été écartée de l'expérience de par sa difficulté à désorber, ce qui est problématique pour l'instrument. L'ammoniac a également été écarté de par son côté corrosif. Le matériau sensible lors des mesures par NAP-XPS est le même que celui utilisé lors des expériences de détection de gaz, c'est-à-dire un film composé de TiO_2 P25 qui a été déposé selon le même protocole.

La réalisation d'une spectroscopie de photoémission induite par rayons X en présence d'une phase gazeuse est délicate puisque le libre parcours moyen des photoélectrons est très faible dans une phase gazeuse à une pression de l'ordre du mbar. Par exemple, ce libre parcours moyen est égal à 0,04 cm pour des photoélectrons d'énergie cinétique de 50 eV [SEA79]. Or, la distance habituelle entre la surface analysée et le détecteur est de l'ordre de 0,15 cm. Le principe de la NAP-XPS résout cette problématique en utilisant un système de pompage différentiel permettant de diminuer fortement la pression au niveau du détecteur comparativement à celle présente dans l'enceinte. De plus, les électrons passent par une fenêtre de l'ordre de 0,3 mm située à moins d'1 mm de la surface analysée. Ces dimensions impliquent une surface d'analyse très faible, nécessitant un faisceau X très focalisé, qui ne peut être produit que sur une ligne synchrotron. Le principe détaillé de la NAP-XPS est présenté dans la Figure 6.10.

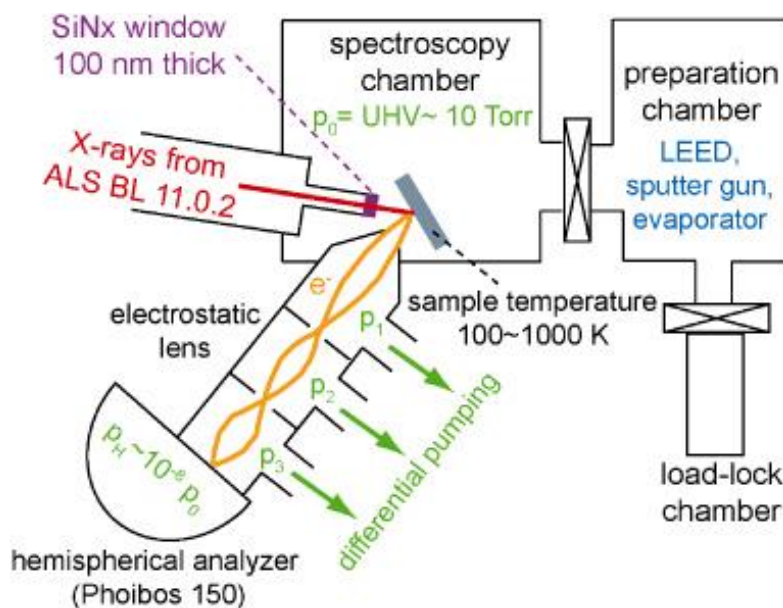


Figure 6.10 Principe de la NAP-XPS [YAM08].

Durant l'exposition à l'éthanol dans la gamme de 0,1 à 5 hPa, le spectre C1s correspondant à l'orbitale 1s du carbone présente cinq composantes (Figure 6.11). La composante à 285,5 eV correspond au carbone de pollution (adventitious carbon). Les deux composantes à 288,1 et 286,6 eV, associées à l'éthanol dans la phase gazeuse, ont la même aire mais des énergies de liaison et des largeurs à mi-hauteur différentes. Les deux composantes à 286,6 et 285,1 eV ont les mêmes caractéristiques que la phase gazeuse, mais décalées vers des plus basses énergies. Le fait que les caractéristiques des composantes associées à la phase gazeuse et celles des composantes associées à la phase adsorbée soient identiques en termes de largeur à mi-hauteur, de ratio d'aires et de différences d'énergie de liaison démontre que la molécule d'éthanol n'a pas réagi chimiquement lors de l'adsorption. Le décalage vers les plus basses énergies des composantes de la phase adsorbée s'explique simplement par une évacuation plus simple des charges positives induites par les processus de photoémission pour la phase adsorbée que pour la phase gazeuse.

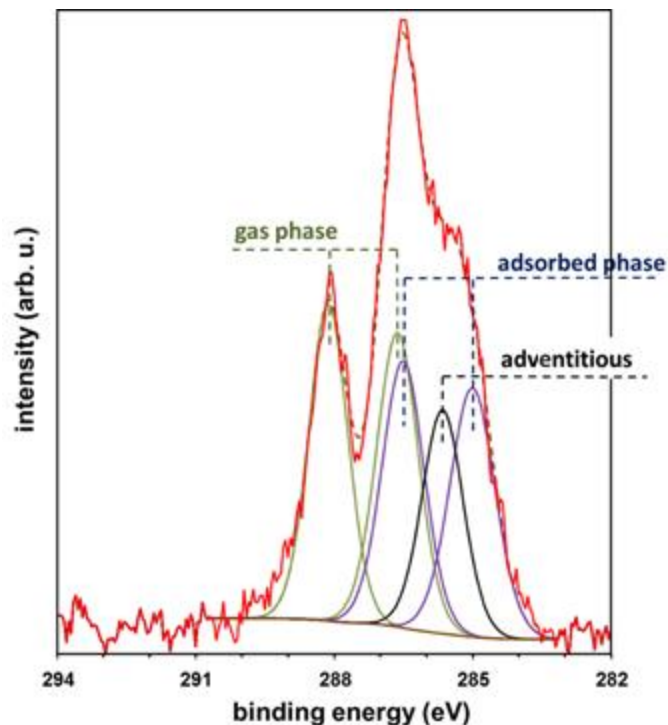


Figure 6.11 Spectre C1s mesuré sur le matériau sensible lors de l'exposition à l'éthanol (1 hPa).

Cette observation démontre que l'adsorption de l'éthanol sur le matériau sensible obéit à un processus de physisorption, puisque la chimisorption n'est pas réversible et induirait une modification de la molécule de l'éthanol. De plus, il a été observé lors des expériences que l'aire des composantes liées à la phase adsorbée diminue linéairement avec la pression partielle d'éthanol appliquée dans l'instrument de mesure. Cette conclusion est cohérente avec l'évolution du signal microondes observée lors de nos expériences, puisque le capteur montrait une bonne réversibilité concernant l'éthanol.

6.1.4. Conclusions sur les mécanismes impliqués dans la transduction microonde

L'utilisation du spectromètre de masse a permis de clarifier l'ensemble des mécanismes physico-chimiques associés à la réponse du capteur, impliquant aussi bien la molécule cible, que son gaz vecteur, ou ses interférents potentiels tels que l'eau ou l'éthanol. Les résultats ont validé le principe de la transduction microonde, puisque seule l'interaction molécule cible – surface sensible est responsable de la variation du signal lors des injections des molécules cibles. Les quatre problématiques définies au début de ce chapitre ont été élucidées :

- **Que se passe-t-il lors de la première mise en contact du capteur avec un flux d'argon ?**

Lors des premiers instants d'exposition à l'argon, l'humidité relative dans la cellule diminue et de l'eau désorbe de la surface du matériau sensible. Ces départs d'eau induisent une baisse de la permittivité relative à la surface du capteur et donc une hausse de la fréquence de résonance.

- **Le processus responsable de la dérive du signal est-il d'origine physico-chimique ?**

Une dérive thermique des appareillages existe par définition. Elle a été étudiée dans le cadre de l'optimisation du banc. Le couplage avec la spectrométrie de masse a démontré que la dérive temporelle est dans notre cas due à une lente diminution de l'humidité relative dans la cellule, qui induit une diminution légère et continue de la permittivité relative à la surface du capteur.

- **L'adsorption des molécules est-elle physique ou chimique ?**

Les interactions éthanol – TiO_2 et eau – TiO_2 relèvent de la physisorption puisqu'on observe une bonne réversibilité du signal microondes pour ces deux molécules. Dans le cas de l'éthanol, ce résultat est renforcé par les analyses en NAP-XPS où aucune modification des molécules d'éthanol n'a été observée. A l'inverse, l'interaction ammoniac – TiO_2 relève majoritairement de la chimisorption puisque le capteur ne présente pas une bonne réversibilité.

- **Existe-t-il des phénomènes de rémanence lors d'une exposition à plusieurs espèces ?**

Les résultats ont montré que l'eau initialement adsorbée à la surface du capteur désorbe progressivement lors des expériences. Toutefois, si le départ d'eau est très significatif au début de l'exposition au gaz vecteur, il devient rapidement très faible au fil de l'expérience. Il se résume à une légère dérive du signal après quelques minutes d'exposition. La présence d'ammoniac semble accélérer ce départ d'eau. De plus, l'amplitude de cette dérive est négligeable par rapport aux

variations de signal microondes observées lors des injections des molécules cibles, y compris lors des injections d'eau.

On observe également des variations ponctuelles de signal qui interviennent de manière aléatoire durant les premiers instants d'une injection de molécule cible. Ces phénomènes de rémanence sont dus à des relargages de gaz emprisonné dans l'électrovanne lors de son utilisation. Ces phénomènes sont négligeables lors des expérimentations puisque leur temps caractéristique est bien plus court que les temps d'exposition.

6.2. Détection d'éthanol, d'eau et d'ammoniac avec une spirale trapézoïdale

Les améliorations du dispositif et du banc de mesure présentées dans les chapitres précédents, ainsi que l'approfondissement de la compréhension de la réponse du capteur rendent possible une étude comparative détaillée du comportement du capteur en présence de différents gaz cibles injectés successivement dans la cellule. Une analyse fine des résultats obtenus lors d'une telle expérience devrait permettre de déterminer s'il existe des différences de comportement entre l'eau, l'éthanol et l'ammoniac sur notre intervalle de mesure (1 à 8 GHz). Ces différences prouveraient que les relaxations apparaissent dans l'intervalle de mesure. Dans ce cas, le capteur serait capable de détecter sélectivement les trois molécules. L'ammoniac étant la cible utilisée pour les travaux précédents, il est logiquement de nouveau retenu pour cette étude. La deuxième molécule cible choisie pour cette étude comparative est l'éthanol, puisqu'il s'agit d'une molécule référence pour les études d'interaction gaz – surface. Enfin, la troisième et dernière espèce cible retenue est l'eau, en tant qu'interfèrent naturel commun à tous les capteurs de gaz.

Après l'évaluation de la répétabilité de la mesure, les résultats obtenus seront soumis aux différents types de traitements (traitement différentiel, cercles de résonance et suivi temporel des fréquences de résonance et des facteurs de qualité) afin de mettre en évidence une éventuelle détection sélective des trois molécules.

6.2.1. Profil de concentration soumis au capteur

Le profil de concentration utilisé pour cette étude est présenté dans la Figure 6.12.

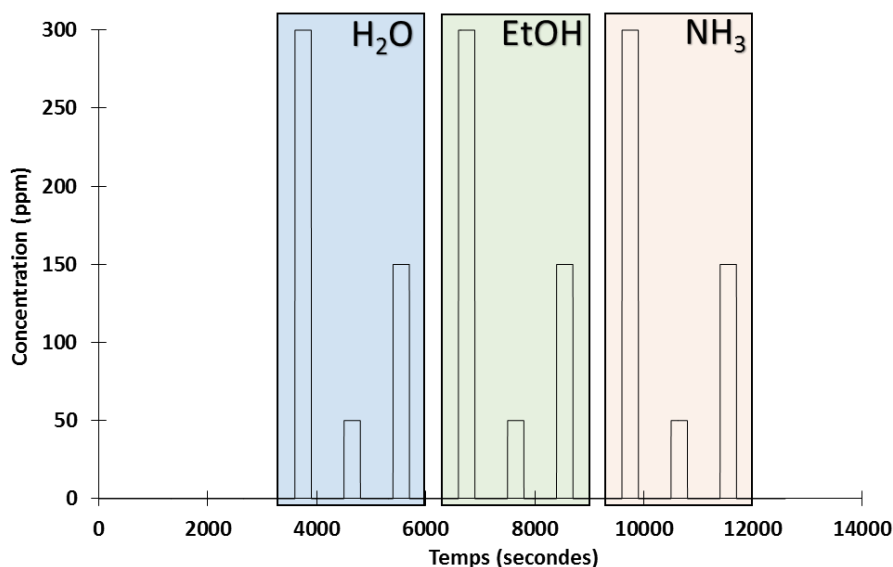


Figure 6.12 Profil de concentration utilisé pour l'étude basée sur l'eau, l'éthanol et l'ammoniac.

L'enjeu est de soumettre successivement les trois molécules cibles au capteur, au sein d'une même expérience. Le couplage entre la transduction microonde et la spectrométrie de masse a montré dans le chapitre précédent que la réponse du capteur est réversible dans le cas de l'eau et de l'éthanol. Par contre, l'interaction ammoniac – dioxyde de titane n'est pas totalement réversible. Par conséquent, l'exposition à l'ammoniac doit intervenir en dernier pour ne pas fausser l'état de surface du matériau sensible lors des expositions à l'eau et à l'éthanol. La comparaison entre les trois molécules se fera pour les mêmes raisons sur leur première injection.

Pour chaque molécule cible, trois concentrations sont soumises au capteur. Les concentrations retenues sont, par ordre d'utilisation, égales à 300 ppm, 50 ppm et 150 ppm. L'intérêt d'utiliser trois concentrations différentes est de s'assurer que la réponse du capteur est cohérente avec la concentration injectée et d'évaluer l'impact potentiel d'une exposition multi-cibles sur la relation réponse – concentration.

Le choix de débiter les injections par la plus forte concentration (300 ppm) s'explique également par la non-réversibilité de l'interaction ammoniac – dioxyde de titane. Effectivement, l'étude comparative entre les trois molécules cibles est d'autant plus pertinente que la réponse du capteur et le ratio signal/bruit associé sont forts. Il est donc nécessaire de travailler avec la concentration la plus élevée, ici égale à 300 ppm.

6.2.2. Répétabilité de la mesure avec trois gaz

Dans le but de valider la répétabilité de la mesure pour des expositions successives à l'eau, l'éthanol et l'ammoniac, le profil de concentration a été soumis aux capteurs à plusieurs reprises sur plusieurs jours. La calibration de l'analyseur de réseau a été refaite entre chaque expérience. De même, l'intervalle de fréquence imposé sur l'analyseur a été resserré entre chaque expérience afin de s'assurer que les réglages du VNA n'influencent pas significativement les résultats obtenus.

La Figure 6.13 présente le suivi temporel d'une fréquence de résonance du capteur pour deux expériences réalisées sur des intervalles de fréquence de 1 à 8 GHz et de 7,7 à 7,8 GHz respectivement. La résonance suivie correspond à la résonance identifiée comme la plus réactive dans le chapitre 3, à savoir celle située vers 7,75 GHz sur le S_{11} . Dans les deux cas, le capteur n'a subi aucune phase de rodage et se trouve dans un état de surface comparable à celui utilisé lors du couplage entre transduction microonde et spectrométrie de masse, vu dans le chapitre précédent.

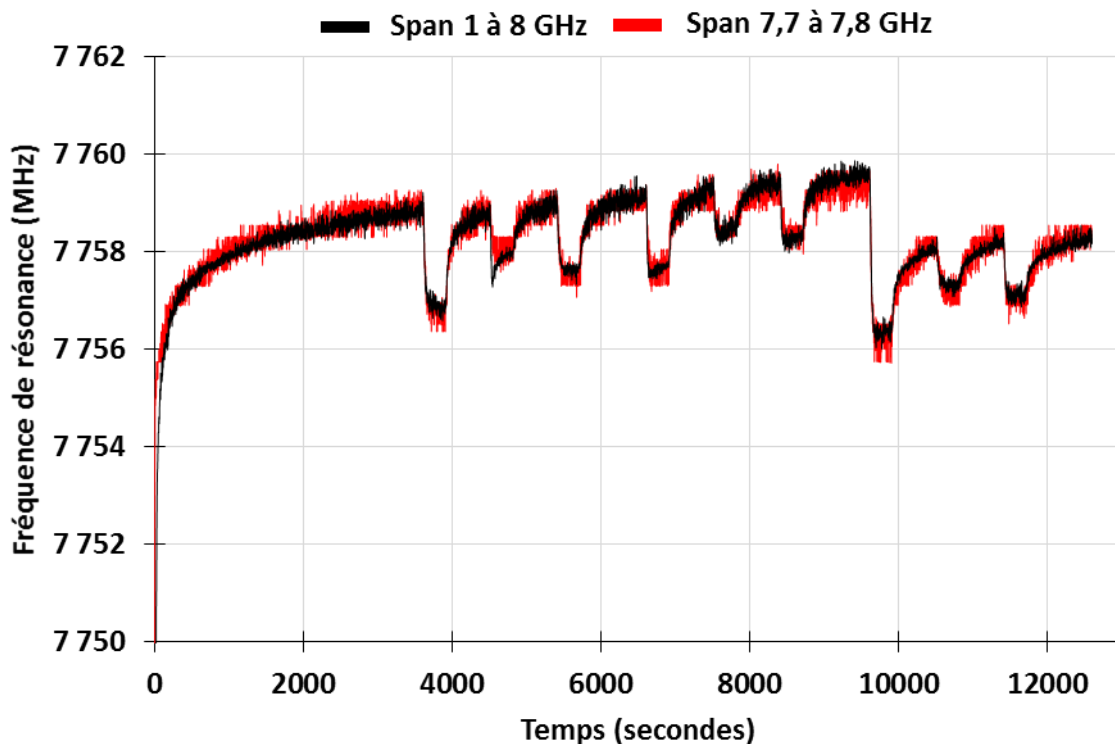


Figure 6.13 Evolution temporelle d'une fréquence de résonance du capteur. En noir : pour une expérience menée de 1 à 8 GHz. En rouge : pour une expérience menée de 7,7 à 7,8 GHz.

L'évolution temporelle des deux signaux est identique, ce qui confirme la répétabilité de la mesure et donc la validité d'une étude comparative entre chaque cible. Plusieurs points intéressants sont à soulever. D'abord, la forte augmentation de la fréquence de résonance en début d'expérience est présente dans les deux cas. Cela coïncide avec la baisse d'humidité relative dans la cellule et la

désorption d'eau de la surface du capteur, identifiées dans le chapitre précédent comme principales causes de cette augmentation. En second lieu, l'expérience menée sur un intervalle de 7,7 à 7,8 GHz ne présente aucun overshoot, alors que l'expérience menée de 1 à 8 GHz en présente un lors de la seconde injection d'eau. Cela confirme le côté aléatoire des pollutions de flux engendrant les overshoots, qui sont dus à des volumes morts de l'électrovanne. L'overshoot n'influence toutefois pas la valeur de fréquence de résonance atteinte à l'équilibre. Enfin, le bruit est significativement plus important pour l'intervalle fréquentiel le plus petit, ce qui peut sembler contre-intuitif à nombre de points égal. Cela s'explique en fait par l'incertitude du VNA sur l'amplitude. Opérer sur un plus petit intervalle pour un même nombre de points revient à rapprocher les points souffrants de cette incertitude et donc à rendre plus imprécise la détermination de la fréquence de résonance avec la routine Scilab-LabView utilisée.

En conclusion, ces résultats démontrent que l'expérience est suffisamment répétable pour que l'analyse multicible soit pertinente, puisque les mêmes injections ont conduit aux mêmes réponses dans les deux expériences.

6.2.3. Traitement des données

Spectres différentiels : les résultats des chapitres précédents ont montré que l'adsorption d'ammoniac n'est pas réversible. Il n'est donc pas pertinent d'utiliser les résultats obtenus après la première exposition à l'ammoniac dans le cadre d'une étude comparative, puisque ceux-ci ne sont valables que pour un état de surface où de l'ammoniac est adsorbé sur le dioxyde de titane. Par conséquent, les injections d'ammoniac à 50 et 150 ppm ne seront pas utilisées dans la suite de ce chapitre et l'étude comparative entre eau, éthanol et ammoniac ne reposera que sur les injections de 300 ppm. À l'inverse, l'adsorption d'eau et d'éthanol est confirmée comme étant réversible. Les spectres différentiels associés à des injections de 300, 50 et 150 ppm d'eau sont donc valides car ils correspondent à un même état de surface pré et post-injection. Ils peuvent donc être utilisés afin de vérifier que le capteur propose une réponse cohérente et liée à la concentration injectée.

Les spectres différentiels ΔS_{11} pour 300, 50 et 150 ppm d'eau sont présentés par la Figure 6.14. Le comportement du capteur est cohérent avec celui observé dans le chapitre 3. De la même façon, la fréquence la plus réactive est située sur la résonance proche de 7,75 GHz, alors que les autres résonances ont un comportement similaire. L'amplitude des courbes serpentines obtenues est proportionnelle à la concentration d'eau injectée, ce qui démontre un comportement cohérent du capteur pour cette molécule cible.

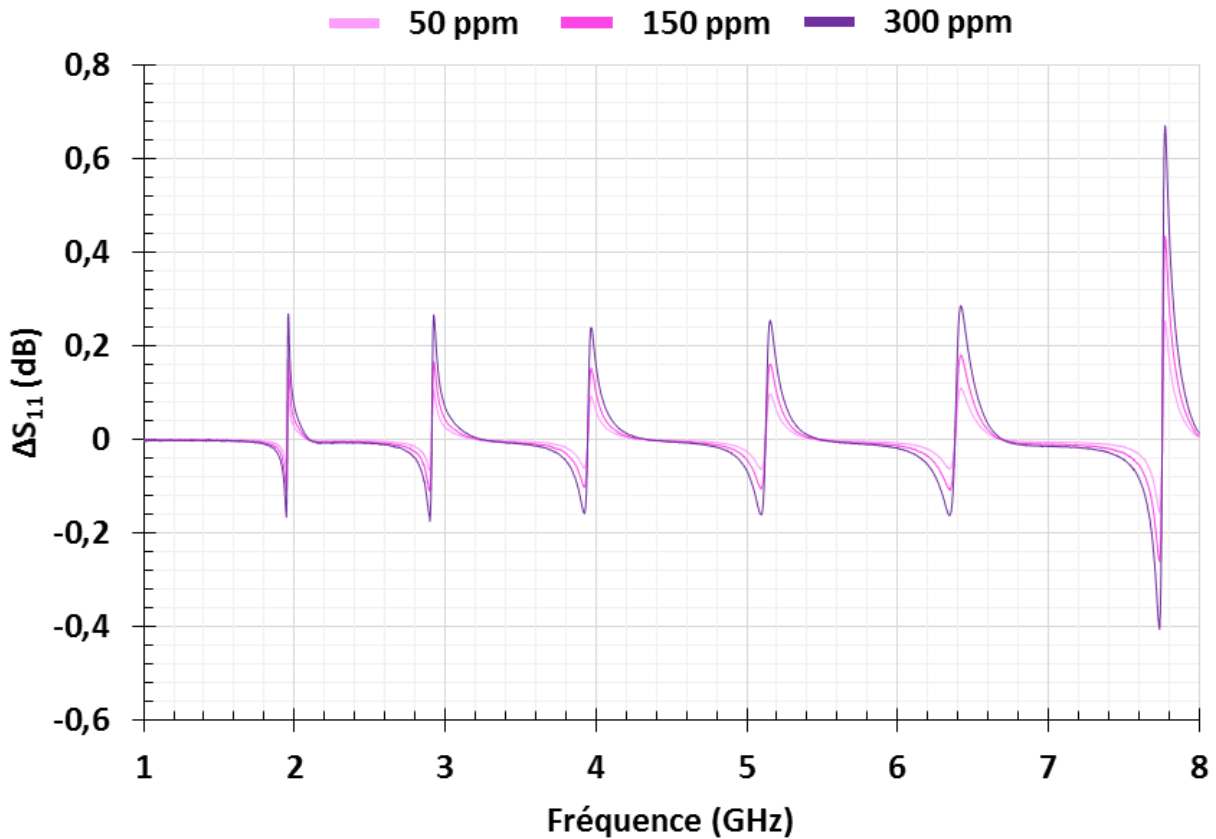


Figure 6.14 Spectres différentiels calculés pour 300, 50 et 150 ppm d'eau.

Les spectres différentiels ΔS_{11} pour 300, 50 et 150 ppm d'éthanol sont présentés dans la Figure 6.15. Là encore, la fréquence la plus réactive est située sur la résonance proche de 7,75 GHz, et les autres résonances ont un comportement similaire. Enfin, l'amplitude des courbes serpentines obtenues est toujours proportionnelle à la concentration d'éthanol injectée.

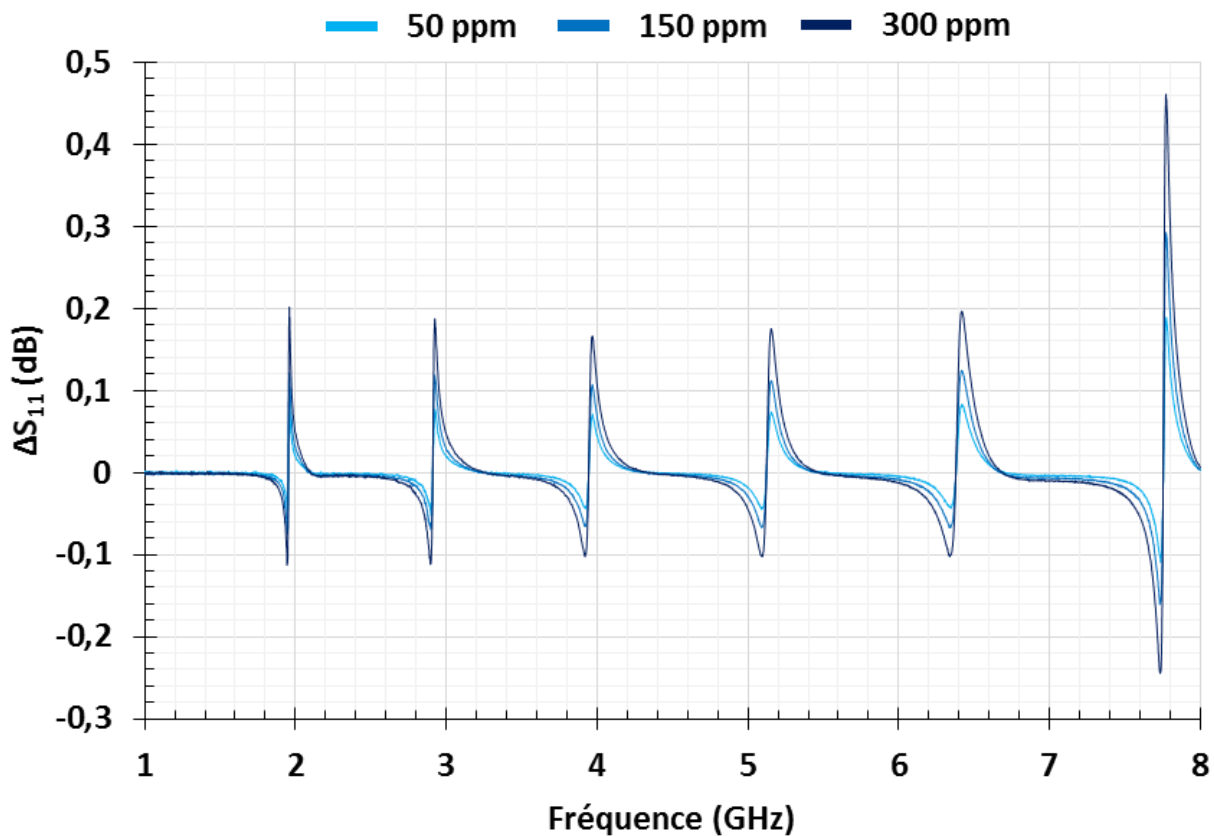


Figure 6.15 Spectres différentiels calculés pour 300, 50 et 150 ppm d'éthanol.

L'étude comparative des spectres différentiels calculés à 300 ppm pour les trois molécules cibles donnent des informations cruciales sur l'aptitude du capteur à discriminer les molécules. Ces trois spectres sont présentés dans la Figure 6.16.

Dans les trois cas, les courbes serpentine sont asymétriques, avec un pic négatif inférieur en valeur absolue au pic positif qu'il précède. Cela correspond à une augmentation de la permittivité relative à la surface du capteur couplée à une légère augmentation des pertes diélectriques. Cette évolution des propriétés diélectriques à la surface du capteur est attendue pour les trois molécules, puisque leur injection conduit à la présence de phases adsorbées dont les permittivités relatives et les pertes diélectriques sont supérieures à celles de l'argon.

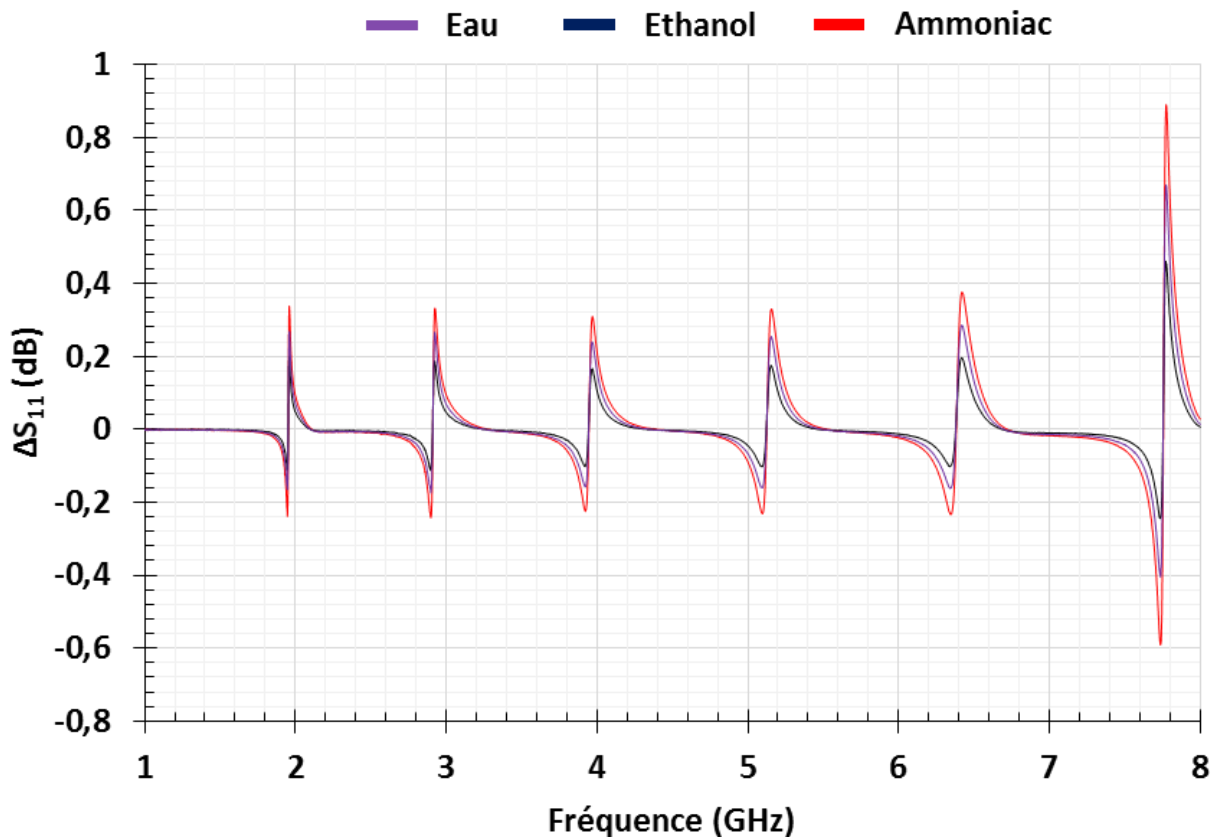


Figure 6.16 Spectres différentiels calculés pour 300 ppm d'eau, d'éthanol et d'ammoniac

Le premier constat concernant les différences entre les spectres différentiels des trois molécules cibles est que la réponse du capteur à l'ammoniac est supérieure à celle de l'eau, elle-même supérieure à celle de l'éthanol. D'un point de vue adsorption, l'envoi d'une même concentration d'eau, d'éthanol ou d'ammoniac n'aboutit pas à la même quantité de molécules adsorbées à la surface. Par conséquent, et puisque nous ne connaissons pas la quantité de molécules adsorbées, le fait que la réponse du capteur soit supérieure pour l'ammoniac ne signifie pas nécessairement que la permittivité de l'ammoniac adsorbé est supérieure à celle des autres molécules. Il est seulement possible d'affirmer que l'injection de 300 ppm d'ammoniac conduit à une variation de permittivité relative supérieure à l'injection de 300 ppm d'eau, elle-même conduisant à une variation de permittivité relative supérieure à l'injection de 300 ppm d'éthanol.

Ce point empêche de conclure quantitativement sur les propriétés diélectriques des phases adsorbées, mais n'empêche pas une analyse qualitative basée sur les allures des variations fréquentielles des réponses mesurées. Pour étudier plus en détails les potentielles différences entre les trois molécules adsorbées, il faut examiner plus en détails les maxima de variations présents sur

les spectres différentiels, correspondant aux extrema des pics négatifs et positifs des courbes serpentine. Ceux-ci sont représentés à gauche sur la Figure 6.17.

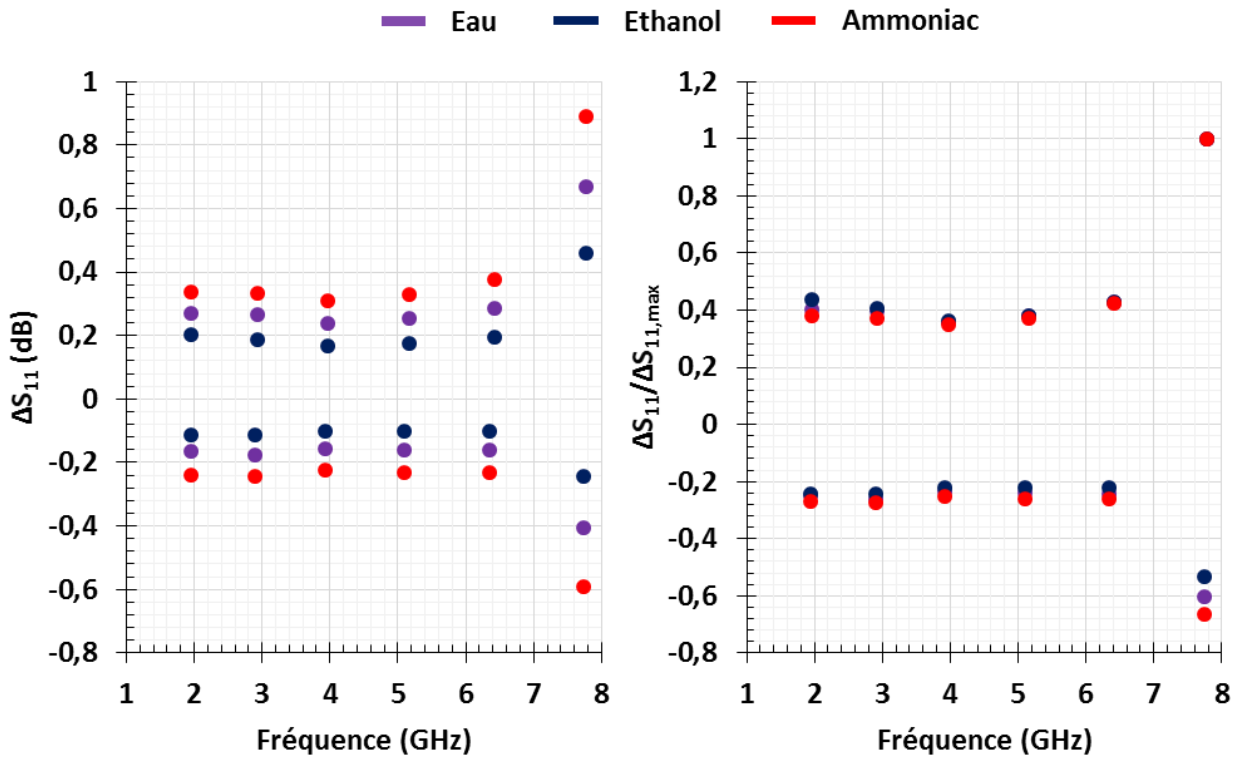


Figure 6.17 Gauche : extrema des différentiels. Droite : normalisation par les maxima de chaque espèce.

Au-delà du constat déjà formulé plus haut concernant les réponses plus importantes pour l'ammoniac que pour les autres molécules, on peut voir que les évolutions fréquentielles des réponses à l'eau, à l'éthanol et à l'ammoniac sont des homothéties les unes des autres. Effectivement, elles partagent la même allure et ne diffèrent que par leur amplitude. Ce constat est confirmé par le graphique de droite sur la Figure 6.17, où les points associés à chaque molécule cibles sont normalisés par leurs maxima respectifs mesurés à 7,75 GHz. La bonne superposition des points confirme que les évolutions fréquentielles sont comparables pour chaque polluant, à l'exception potentielle des points associés à la dernière résonance où la superposition n'est pas atteinte.

En conclusion, dans l'optique d'analyser plus en profondeur les potentielles différences de comportement en fréquence des trois molécules cibles, il est nécessaire d'aller au-delà du simple traitement différentiel et d'analyser séparément chaque résonance, par exemple en traçant des cercles différentiels de résonance.

Cercles de résonance : comme introduits dans le chapitre 3 relatif au traitement des données, les cercles de résonance se distinguent des autres traitements dans le sens où ils exploitent l'intégralité des points définissant une résonance du capteur. Les spectres différentiels utilisés dans le paragraphe précédent reposent sur l'analyse d'une seule variable, comme par exemple l'amplitude d'un paramètre S . À l'inverse, les cercles de résonance utilisent les parties réelles et imaginaires du paramètre S , et décrivent donc la totalité des variables associées à ce paramètre. La spirale trapézoïdale étant conçue pour être une géométrie multirésonante, autorisant une analyse multifréquentielle basée sur ces différentes résonances, les cercles de résonance sont particulièrement adaptés à l'étude comparative entre l'eau, l'éthanol et l'ammoniac.

Les cercles de résonance différentiels associés aux injections de 300 ppm d'eau, d'éthanol et d'ammoniac ont donc été tracés pour chacune des six résonances du S_{11} , situées à 1,95 ; 2,91 ; 3,94 ; 5,11 ; 6,38 et 7,75 GHz. Ils sont présentés dans la Figure 6.18 où chaque graphique représente les cercles des trois molécules cibles pour une résonance donnée.

Ces cercles permettent dans un premier temps de confirmer que l'ammoniac conduit à une réponse plus forte que l'eau, elle-même plus forte que l'éthanol pour toutes les résonances. De plus, cette représentation plus fine de la réponse du capteur à chaque résonance confirme que les différentes molécules cibles conduisent à des réponses dont les évolutions en fréquence sont comparables. Effectivement, pour chaque résonance, les trois cercles associés aux trois molécules sont homothétiques. Par conséquent, les cercles de résonance aboutissent à la même conclusion que l'analyse menée sur les spectres différentiels.

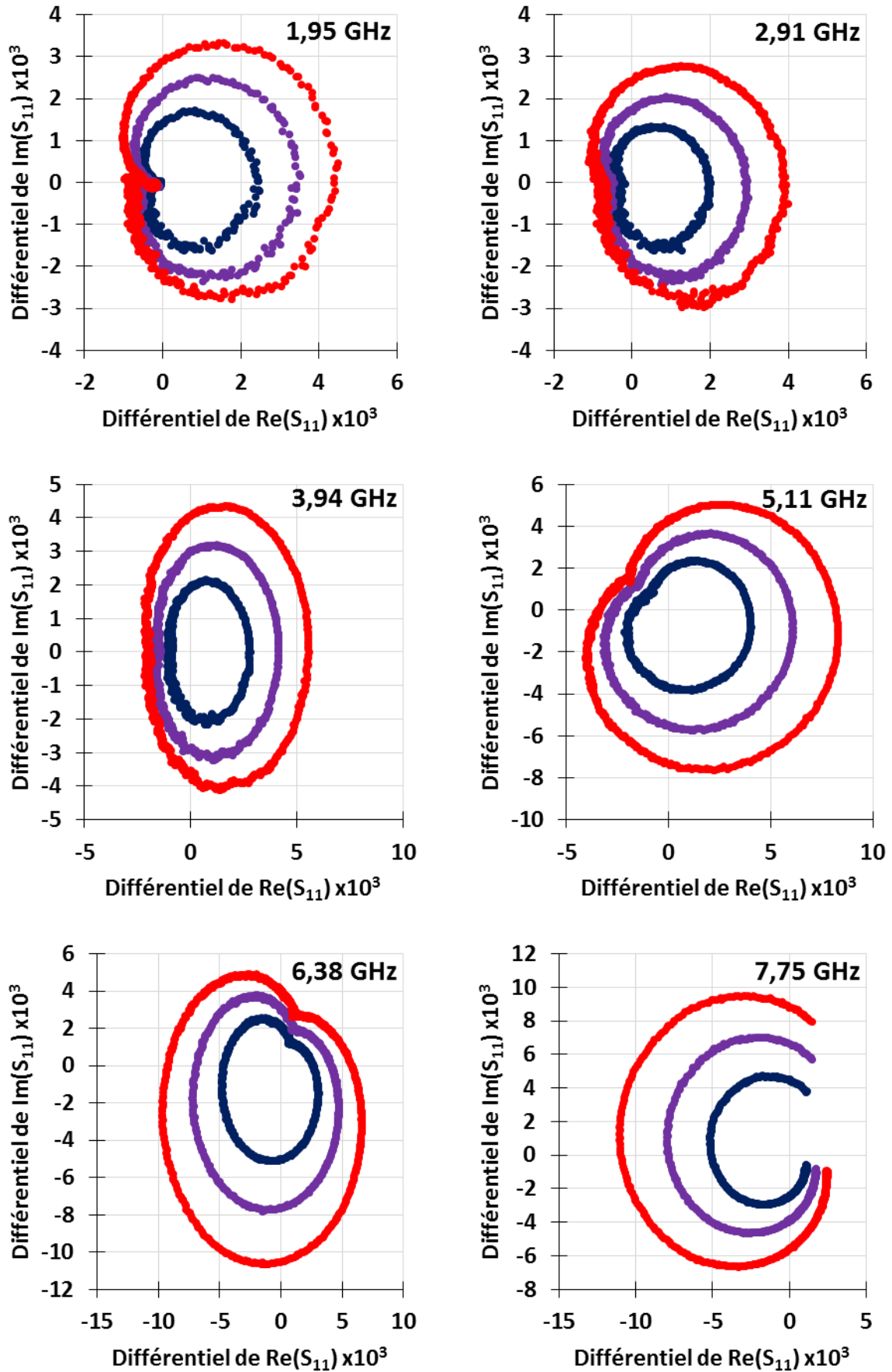


Figure 6.18 Cercles de résonance différentiels tracés à chaque résonance du S_{11} pour 300 ppm d'ammoniac (en rouge), 300 ppm d'eau (en violet) et 300 ppm d'éthanol (en bleu).

Evolution des fréquences de résonance et des facteurs de qualité : le dernier traitement utilisé est le suivi temporel des fréquences de résonance et des facteurs de qualité, tel qu'illustré par la Figure 6.13. Ce traitement a été conduit pour chaque résonance du S_{11} et du S_{21} afin d'en extraire les décalages de fréquence de résonance et les variations de facteur de qualité provoqués par l'injection de 300 ppm d'eau, d'éthanol et d'ammoniac. Ces valeurs de décalage de fréquence de résonance et de variations de facteur de qualité sont mesurées pour chaque résonance à partir de l'équilibre atteint par le capteur lors de l'injection d'une molécule cible, selon les relations suivantes :

$$\Delta f = |f(\text{avec molécule cible}) - f(\text{sans molécule cible})|$$

$$\Delta Q = |Q(\text{avec molécule cible}) - Q(\text{sans molécule cible})|$$

Comme indiqué dans le chapitre 2, les décalages en fréquence de résonance rendent compte des variations de permittivité relative à la surface du capteur, tandis que les variations de facteur de qualité traduisent des variations de pertes diélectriques. Par conséquent, ce traitement permet de dissocier ces deux composantes de la permittivité des molécules adsorbées, contrairement aux cercles de résonance qui les associent.

Les valeurs de Δf et de ΔQ obtenues pour l'eau, l'éthanol et l'ammoniac sont représentées en fonction de la fréquence de résonance auxquelles elles sont associées dans la Figure 6.19.

En ce qui concerne les décalages de fréquence de résonance, on peut constater que leur évolution en fréquence est quasi linéaire dans le cas des trois molécules cibles jusqu'à 6,5 GHz. Une rupture de pente est présente à cette fréquence, puis les décalages augmentent de nouveau. Cette visualisation des résultats aboutit à la même conclusion que celle déjà établie avec les deux précédents traitements : les variations de permittivité relative sont plus importantes dans le cas de l'ammoniac que dans le cas de l'eau, elles-mêmes plus importantes que dans le cas de l'éthanol. À l'inverse, les variations de facteur de qualité sont quasi identiques pour l'eau et l'ammoniac et légèrement inférieures pour l'éthanol. L'égalité entre eau et ammoniac pour les variations de facteur de qualité est une particularité intéressante puisque les décalages en fréquence de résonance étaient nettement supérieurs pour l'ammoniac que pour l'eau. Cette particularité sera analysée dans le paragraphe suivant.

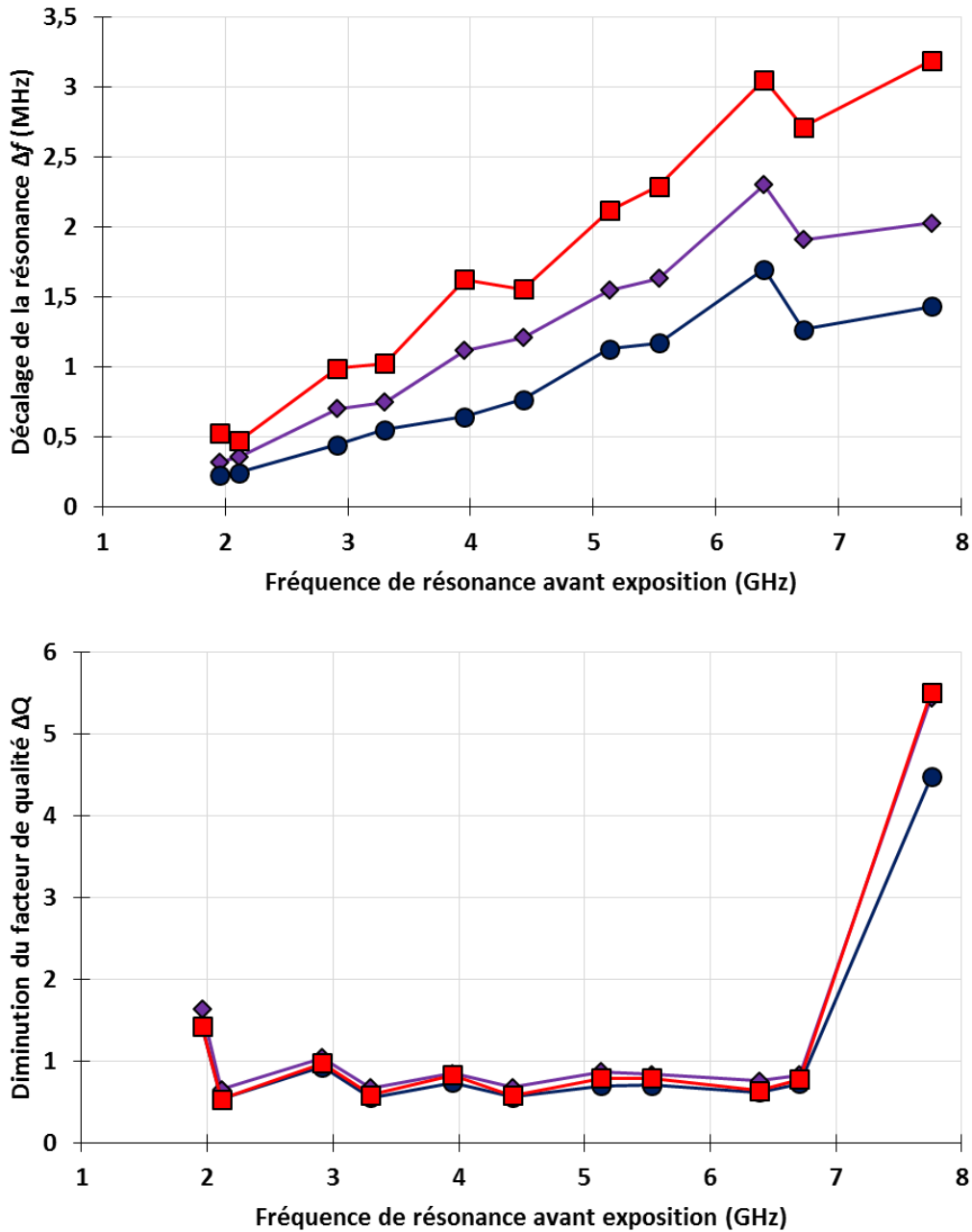


Figure 6.19 Décalage des résonances et variations des facteurs de qualité en présence de 300 ppm d'eau (violet), d'éthanol (bleu) et d'ammoniac (rouge), en fonction de la valeur initiale de la fréquence de résonance.

En ce qui concerne les évolutions fréquentielles des décalages de résonance et des variations de facteur de qualité, ce traitement permet de confirmer qu'elles sont similaires voire identiques pour les trois molécules. Effectivement, les évolutions des décalages de résonance pour les trois molécules cibles ne varient que par leurs amplitudes. Pour les évolutions des variations de facteur de qualité, les amplitudes sont très proches les unes des autres. Ceci est confirmé en traçant les courbes de corrélation eau – ammoniac, éthanol – ammoniac et eau – éthanol pour les deux variables Δf et ΔQ , présentées dans la Figure 6.20. Toutes les courbes obtenues sont assimilables

à des droites, avec un coefficient de détermination suffisamment élevé pour considérer que les différences de comportement fréquentiel entre chaque molécule ne soient pas perceptibles dans les résultats obtenus.

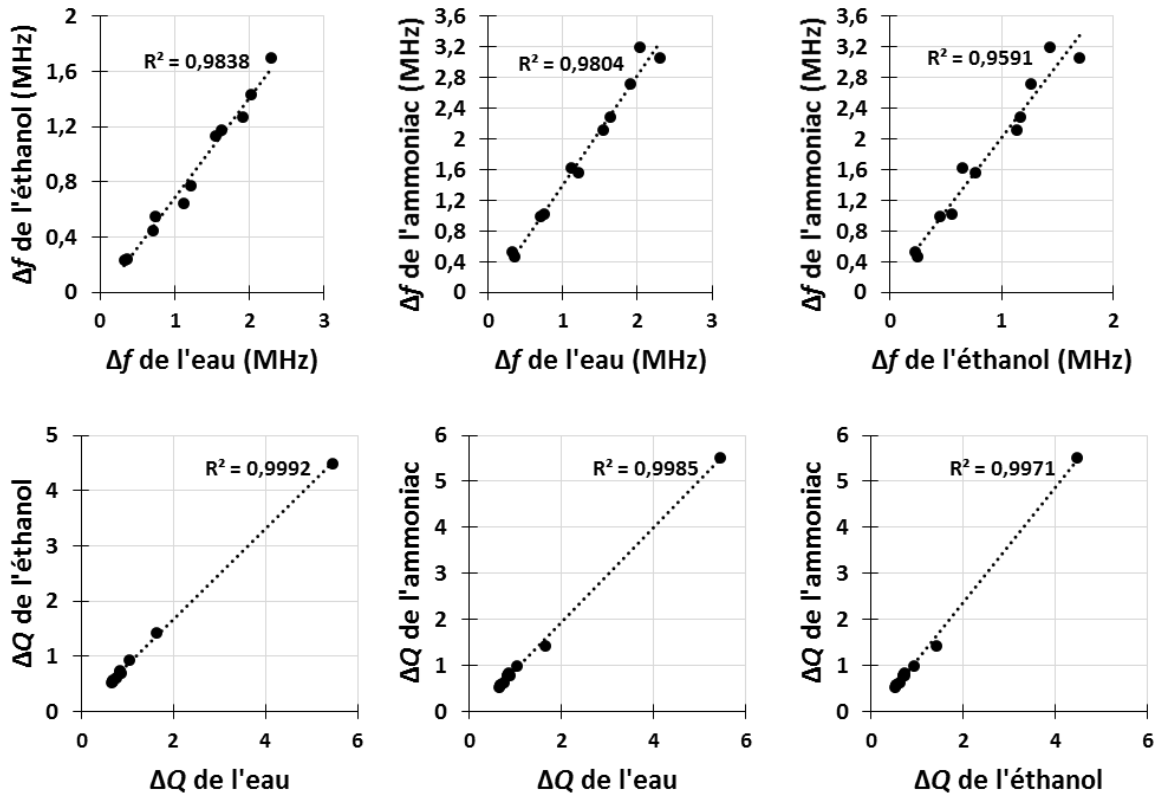


Figure 6.20 Courbes de corrélation éthanol - eau, ammoniac - eau et ammoniac - éthanol pour les décalages en fréquence de résonance et les variations de facteur de qualité.

6.2.4. Interprétation des résultats en termes de propriétés diélectriques des phases adsorbées

Le décalage d'une fréquence de résonance f_i en présence de polluant n'est pas uniquement lié à la variation de permittivité relative $\Delta\epsilon_i$ induite à la surface du capteur par l'adsorption du polluant. Effectivement, ce décalage dépend aussi de la profondeur de pénétration du champ électromagnétique et surtout d'un facteur lié à la résonance elle-même et aux propriétés du circuit qui y sont associées. Ces deux paramètres dépendent de la fréquence, à laquelle ils sont liés par une relation qui n'est pas connue. La relation entre le décalage en fréquence et la variation de

permittivité peut être décrite selon l'équation 1, où K_f représente les composantes inconnues intervenant dans les décalages en fréquence et indépendantes des propriétés de l'adsorbat.

$$\Delta f_i = K_f(\Delta \varepsilon_f) \quad (1)$$

Il en découle l'impossibilité de comparer quantitativement les décalages en fréquence d'une résonance par rapport à une autre. Ainsi, le fait qu'une résonance A subisse un décalage en fréquence plus important qu'une résonance B pour une même exposition à un polluant ne signifie pas nécessairement que la permittivité de l'adsorbat est plus grande à la fréquence f_A qu'à la fréquence f_B . Cela pourrait simplement signifier que la résonance B est plus sensible que la résonance A pour une même sollicitation, ce qui correspond schématiquement à une composante K plus élevée pour f_A que pour f_B (Figure 6.21).

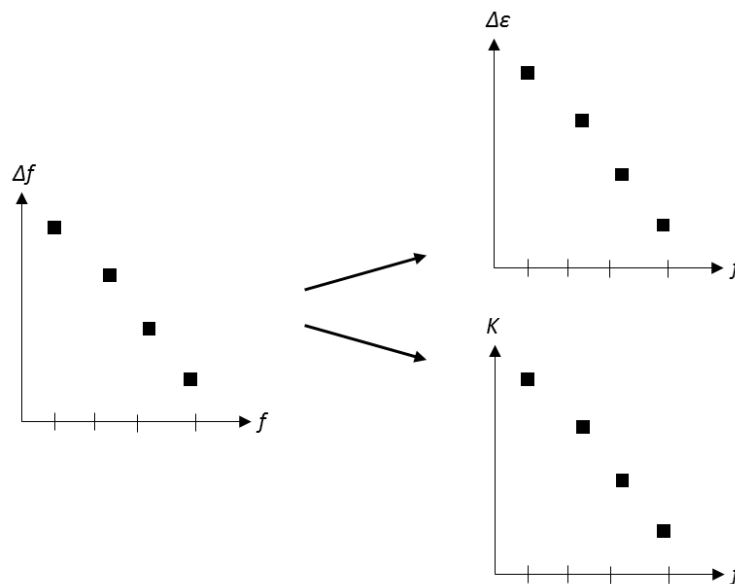


Figure 6.21 Relation entre l'évolution fréquentielle du décalage en fréquence en présence d'un adsorbat, et les évolutions fréquentielles de la permittivité de l'adsorbat et de la sensibilité inhérente au capteur représentée par la composante K .

Par contre, les comparaisons des décalages en fréquence provoqués par différents polluants pour une même résonance restent valides. Ainsi, comme expliqué dans le paragraphe précédent, le fait que l'ammoniac provoque un décalage plus grand que l'eau pour une même résonance signifie obligatoirement que la variation de permittivité provoquée par l'ammoniac adsorbé est plus grande que celle provoquée par l'eau. Toutefois, ce fait n'implique pas nécessairement que la permittivité relative de l'ammoniac adsorbé est plus grande que celle de l'eau adsorbée. En effet, il pourrait tout aussi bien signifier que la quantité adsorbée d'ammoniac est supérieure à celle de l'eau. En

conclusion, les évolutions en fréquence des décalages de résonance provoqués l'eau, l'éthanol et l'ammoniac ne donnent une information sur les propriétés diélectriques des polluants que si elles sont comparées les unes avec les autres.

L'équation (1) implique aussi que si les variations de permittivité $\Delta\epsilon$ en présence de molécules cibles sont constantes sur la gamme de fréquence étudiée, alors l'évolution fréquentielle de la réponse mesurée est contrôlée par la composante K et uniquement par cette composante. Dans le cas des résultats présentés dans la Figure 6.19 pour l'eau, l'éthanol et l'ammoniac, les décalages des résonances augmentent avec la fréquence alors que la permittivité relative d'une molécule n'augmente pas avec la fréquence (cf chapitre 2). C'est donc la sensibilité du capteur, la composante K, qui augmente significativement avec la fréquence. Cette prédominance des paramètres intrinsèques au capteur sur la réponse en présence de gaz est soulignée par la Figure 6.22 où sont représentées les variations de facteur de qualité en présence des trois molécules cibles, ainsi que le facteur de qualité du capteur en l'absence d'exposition.

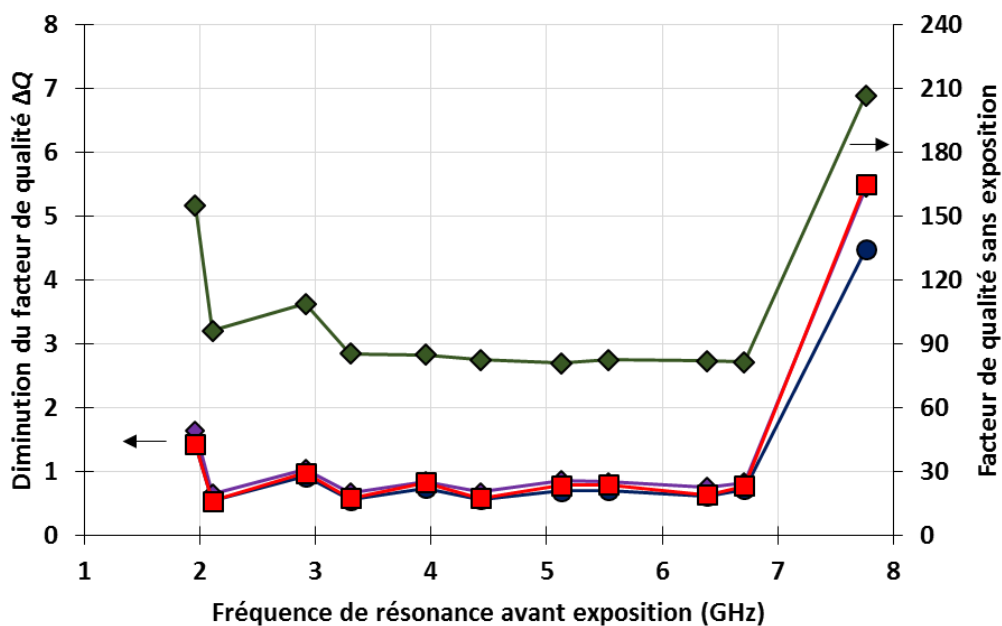


Figure 6.22 Variations du facteur de qualité en présence d'eau (en violet), d'éthanol (en noir), d'ammoniac (en rouge) et facteur de qualité du capteur sans exposition (en vert).

On constate que les séquences sont comparables dans les quatre cas, les variations de facteur de qualité les plus grandes étant observées pour la résonance où le facteur de qualité est initialement le plus grand. Cette observation montre que l'évolution fréquentielle de la réponse du capteur est contrôlée par la composante K et uniquement par cette composante. Cela implique qu'il n'y a pas d'évolution fréquentielle des propriétés diélectriques des trois molécules cibles adsorbées et que les variations de permittivité qu'elles induisent sont constantes sur l'intervalle d'étude.

La forte corrélation entre les décalages en fréquence de l'eau, de l'éthanol et de l'ammoniac démontrée tout au long de ce chapitre va dans le sens de cette conclusion, puisqu'elle signifie que les évolutions fréquentielles de la permittivité relative des trois phases adsorbées issues de leur adsorption sont similaires. Puisque l'eau, l'éthanol et l'ammoniac sont des molécules suffisamment différentes les unes des autres, leurs temps de relaxations respectifs sont différents. Comme expliqué dans le chapitre 2, la forte corrélation entre les trois molécules de 1 à 8 GHz signifie que les relaxations de l'eau, de l'éthanol et de l'ammoniac se situent en dehors de cet intervalle fréquentiel. Au vu des valeurs usuellement rencontrées dans la littérature, les relaxations de l'eau et de l'éthanol interviennent probablement bien avant 1 GHz. En ce qui concerne l'ammoniac, il est plus délicat de conclure (cf chapitre 2). Toutefois, les réponses obtenues en présence d'ammoniac sont très supérieures à celles obtenues en présence d'eau. Le fait que les réponses soient plus importantes pour l'ammoniac pourrait s'expliquer soit par des quantités d'ammoniac adsorbé très supérieures à celles de l'eau, soit par une permittivité relative très supérieure pour l'ammoniac adsorbé que pour l'eau. La permittivité relative statique de l'ammoniac étant nettement plus faible que celle de l'eau, ceci n'est possible que si la relaxation de l'ammoniac se situe au-delà de notre intervalle de mesure (cf chapitre 2).

En ce qui concerne le facteur de qualité, la Figure 6.19 a démontré qu'en plus d'avoir des évolutions fréquentielles similaires, les variations de facteur de qualité pour l'eau, l'éthanol et l'ammoniac sont très proches en termes d'amplitude. Il en découle que les variations de pertes diélectriques sont quasi identiques pour les trois molécules cibles sur l'intervalle fréquentiel. Ceci va dans le sens de l'absence de relaxation diélectrique sur l'intervalle étudié, puisque c'est uniquement en présence d'une telle relaxation que les pertes diélectriques deviennent prépondérantes et diffèrent significativement par rapport à une molécule qui ne relaxe pas aux mêmes fréquences.

6.3. Effet de la surface spécifique

La Figure 6.23 décrit l'évolution du décalage fréquentiel maximum observé pour les six catégories de TiO_2 testés. Ce décalage est mesuré sur le S_{11} pour une exposition à 300 ppm d'ammoniac. On observe une variation conséquente de la réponse maximale en fonction de la surface spécifique. Par conséquent, l'augmentation de la surface spécifique garantit une augmentation de la réponse du capteur. Cette augmentation est très significative au-delà de 100 m^2/g . Les trois polymorphes (anatase, rutile, brookite) ont été testés. Pour une surface spécifique de 200 m^2/g , la réponse du capteur en présence de 300 ppm d'ammoniac s'élève à 42 MHz. Cette réponse est 12 fois plus élevée que celle proposée par le TiO_2 P25. Cela s'explique par les quantités de gaz adsorbé qui sont en relation directe avec la surface spécifique. Pour une forte surface spécifique, on augmente donc le rapport entre la quantité d'adsorbat et la quantité d'adsorbant. D'un point diélectrique, cela se traduit par une importance accrue des propriétés de l'adsorbat. Le capteur est donc plus sensible aux variations de permittivité induites par l'adsorption des molécules cibles. L'anatase semble être la variété présentant la plus grande affinité pour l'ammoniac.

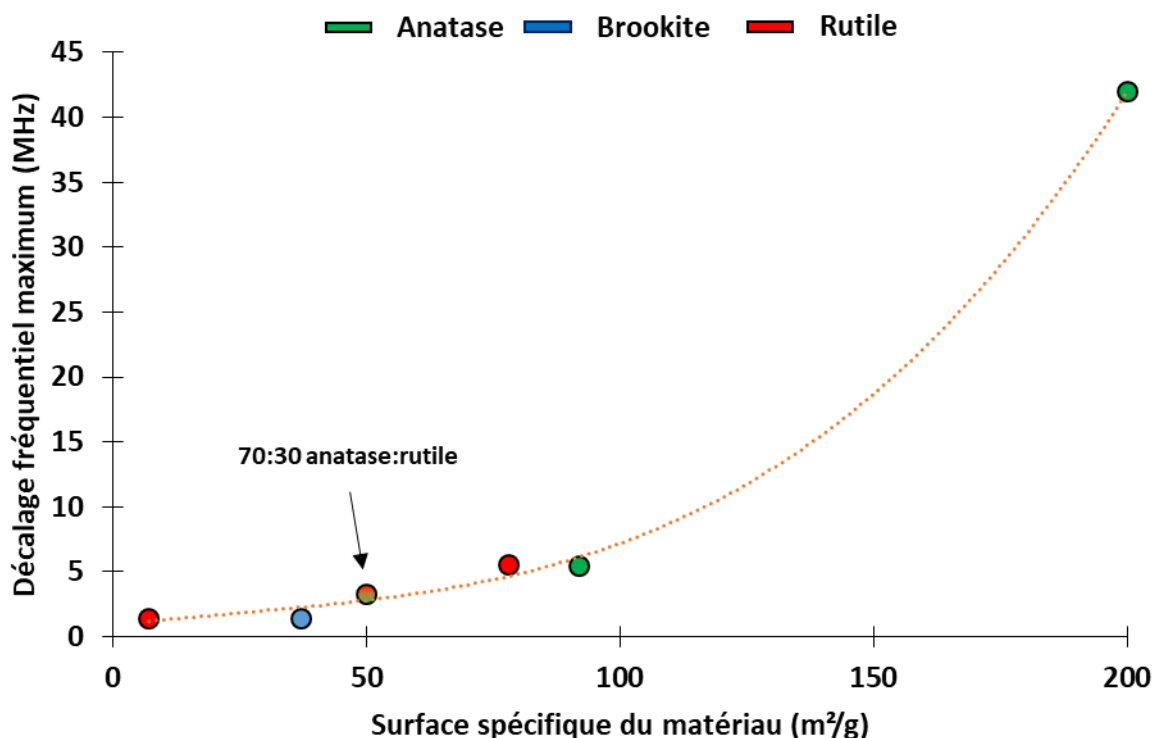


Figure 6.23 Décalage fréquentiel maximum relevé sur le S_{11} pour une exposition à 300 ppm d'ammoniac, en fonction de la surface spécifique du matériau sensible et de sa phase cristallographique.

Toutefois, cette analyse doit prendre en compte le fait que les cristaux d'anatase sont généralement de petite taille. Ils développent donc les plus grandes surfaces spécifiques. Il est donc difficile d'associer l'augmentation observée de sensibilité à la phase cristallographique de l'anatase puisque cette dernière conduit à des surfaces spécifiques plus élevées que celles des autres polymorphes. L'augmentation de sensibilité pourrait donc s'expliquer par le seul effet de la surface spécifique.

La Figure 6.24 compare l'effet de la surface spécifique sur la sensibilité du capteur aux trois cibles testées à 300 ppm. Le comportement pour l'éthanol est similaire à celui observé pour l'ammoniac. Au-dessus de 100 m²/g, la sensibilité du capteur à l'éthanol augmente de manière très significative. La dépendance observée pour la molécule cible eau est quasi linéaire. En dessous de 200 m²/g, l'ammoniac conduit à des réponses plus importantes que pour l'eau. L'eau conduit à des réponses plus importantes que pour l'éthanol. À 200 m²/g, le capteur est moins sensible à l'eau qu'à l'éthanol. Ce comportement particulier de l'eau s'explique probablement par la quantité d'eau résiduelle présente au niveau du matériau sensible tout au long de l'expérience. Pour les plus fortes surfaces spécifiques, cette quantité d'eau résiduelle est probablement très importante, ce qui limite l'adsorption d'eau supplémentaire lors des injections contrôlées d'eau à 300 ppm.

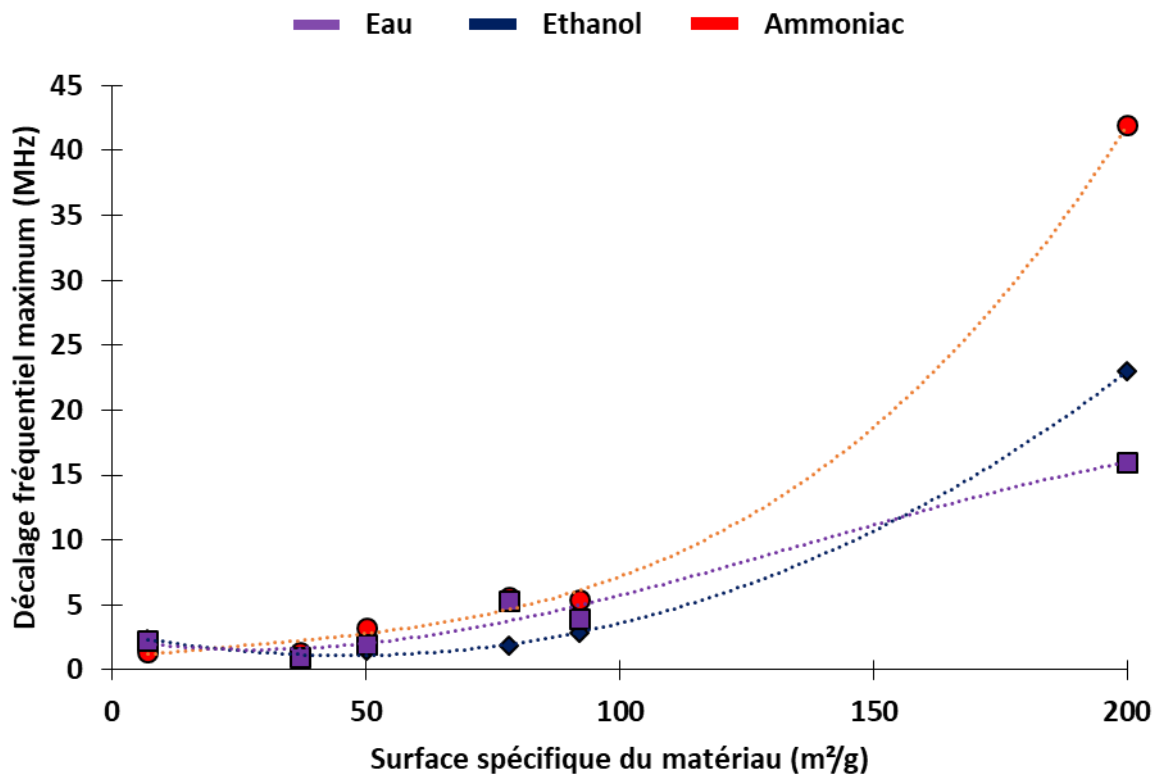


Figure 6.24 Décalage fréquentiel maximum relevé sur le S₁₁ pour une exposition à 300 ppm d'ammoniac, d'éthanol et d'eau en fonction de la surface spécifique du TiO₂.

Comme nous l'avons fait pour la P25 pour les variables Δf et ΔQ , nous avons tracé les courbes de corrélation éthanol – eau, ammoniac – éthanol, et ammoniac – eau pour les maxima de variations de S_{11} observés à chaque résonance du capteur recouvert d'anatase à 200 m²/g. Ces courbes de corrélation sont présentées par la Figure 6.25. Là encore, toutes les courbes obtenues sont des droites, avec un coefficient de détermination élevé. Cela confirme qu'il n'y a pas de différence de comportement entre les trois cibles.

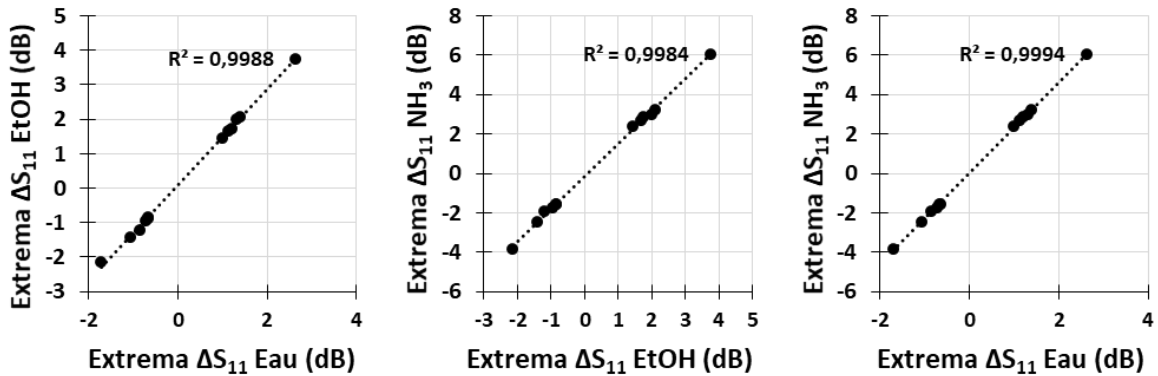


Figure 6.25 Courbes de corrélation eau/ammoniac/éthanol avec le TiO₂ à 200 m²/g.

6.4. Vers une sélectivité apportée par la transduction microonde ?

L'analyse des résultats obtenus avec l'eau, l'éthanol et l'ammoniac ainsi que l'interprétation proposée de ces résultats indiquent que l'intervalle de 1 à 8 GHz retenu pour l'étude ne permet pas d'observer de relaxation diélectrique. La différenciation des trois molécules est donc délicate. En effet, c'est au niveau de ces relaxations que la permittivité relative et les pertes diélectriques évoluent significativement en fonction de la fréquence. Par conséquent, l'absence de relaxation dans notre intervalle d'étude ne permet pas la différenciation entre les molécules. Dans l'optique de discriminer les molécules, il sera nécessaire d'élargir dans un premier temps l'intervalle fréquentiel de travail, afin de déterminer sans ambiguïté à quelles fréquences interviennent les relaxations de l'eau, de l'éthanol et de l'ammoniac adsorbés sur le dioxyde de titane.

En l'absence de relaxation, les résultats montrent que les amplitudes des décalages en fréquence diffèrent d'une molécule à l'autre. Les décalages provoqués par l'ammoniac sont supérieurs à ceux de l'eau, eux-mêmes supérieures à ceux de l'éthanol. Pour les variations de facteur

de qualité, ils sont quasi identiques pour les trois molécules. Les évolutions en fréquence de ces deux paramètres sont quant à elles très comparables pour les trois polluants. Par conséquent, dans la configuration utilisée, une étude multifréquentielle ne permet pas d'obtenir plus d'informations qu'une étude monofréquentielle. Cette configuration n'est donc pas apte à apporter la sélectivité attendue.

Il est donc nécessaire de modifier l'intervalle fréquentiel pour se placer au niveau des relaxations diélectriques des molécules étudiées, et ainsi s'assurer qu'une étude multifréquentielle apporte une information pour chaque fréquence étudiée. C'est uniquement dans une telle configuration que la transduction microonde pourra permettre une sélectivité avec un seul matériau sensible.

Conclusion générale

Conception, réalisation et caractérisation de nouveaux capteurs sensibles et « multivariable » : deux nouvelles générations de capteurs compatibles avec une mesure en réflexion/transmission ont été conçues et développées. La première génération (circuit interdigité) couplée au dioxyde de titane P25, a permis d'obtenir une très forte augmentation de la réponse du capteur. Cette réponse s'élève de 0,07 à 0,17 dB entre 100 et 500 ppm d'ammoniac (2,28 GHz). Ces réponses correspondent à un rapport signal sur bruit s'élevant à 50 pour 500 ppm. Ces valeurs démontrent la sensibilité du dispositif, qui est capable de rendre compte de petites variations de permittivité. Effectivement, nous avons évalué les variations de permittivité effective relative du matériau sensible à $5 \cdot 10^{-4}$ pour 100 ppm d'ammoniac [HAR16].

L'étude de l'impact de la qualité du procédé de fabrication des circuits sur la réponse des capteurs en présence d'ammoniac a démontré que les capteurs fabriqués en salle blanche sont 2,5 fois plus sensibles que leurs homologues sous-traités ou fabriqués au laboratoire. Le capteur sous-traité représente toutefois le meilleur compromis entre coût et performance, puisqu'il permet de détecter de manière significative des concentrations descendant jusqu'à 10 ppm. Sa réponse à 300 ppm d'ammoniac s'élève ainsi à 0,23 dB.

Le circuit interdigité ne permet pas de couvrir la totalité de notre fenêtre fréquentielle de mesure (1 à 8 GHz). Dans le but de couvrir au mieux l'intervalle de mesure, nous avons développé une seconde génération de capteurs, basés sur une spirale trapézoïdale. Cette géométrie apporte onze fréquences d'intérêt exploitables sur l'intervalle de 1 à 8 GHz, régulièrement réparties sur les spectres en réflexion et en transmission. La réponse maximale du capteur en présence de 300 ppm d'ammoniac a augmenté d'un facteur 2 par rapport au circuit interdigité.

Optimisation du matériau sensible : le circuit interdigité a permis de comparer les sensibilités de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et du dioxyde de titane TiO_2 . Les résultats ont démontré que la sensibilité du dioxyde de titane est largement supérieure à celle de l'hématite d'un facteur 20.

L'effet de la morphologie des particules a été étudié avec l'antenne triangulaire et des particules d'hématite synthétisées par nos soins. En dépit d'une faible sensibilité de l'antenne triangulaire, nous avons observé un effet de la morphologie des particules sur la réponse du capteur. Toutefois, la faible amplitude de réponses obtenues ne permet pas d'analyser plus en détails cet effet morphologique.

Conclusion générale

Enfin, l'effet de la surface spécifique sur la sensibilité de nos capteurs a été évalué à l'aide d'une variété d'oxydes de titane commerciaux présentant des surfaces spécifiques très différentes. La sensibilité apparaît comme fortement dépendante de la surface spécifique. Ainsi, le TiO_2 anatase présentant la plus grande surface spécifique ($200 \text{ m}^2/\text{g}$) donne une réponse de 6 dB pour 300 d'ammoniac, ce qui est 13 fois supérieur au TiO_2 référent P25 dont la surface spécifique est plus petite ($50 \text{ m}^2/\text{g}$). Par voie de conséquence, les cristaux d'anatase étant beaucoup plus petits que les cristaux de rutile ou de brookite, ils développent une surface spécifique plus grande, et possède une sensibilité plus forte à l'ammoniac. La Figure 1 montre les courbes de calibrations associées à trois couples circuit – matériau sensible. Pour les trois couples, l'étape de conception du circuit propagatif a été sous-traitée. On constate que la géométrie reposant sur une spirale trapézoïdale est plus sensible que le circuit interdigité. Effectivement, pour un même matériau sensible (TiO_2 P25 à $50 \text{ m}^2/\text{g}$), la limite de détection du capteur est égale à 2 ppm pour le circuit interdigité et 1 ppm pour la spirale trapézoïdale. Cette limite de détection correspond à la concentration d'ammoniac pour une réponse extrapolée égale à la résolution de l'appareil de mesure (0,005 dB pour le VNA ZVB 20). Ces valeurs sont parfaitement compatibles avec la législation française sur les expositions à l'ammoniac, puisque la valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP) s'élève à 20 ppm pour une exposition de courte durée (8h) et 10 ppm pour une exposition sur le long terme. L'introduction d'un matériau sensible à plus forte surface spécifique ($200 \text{ m}^2/\text{g}$) décuple la sensibilité du capteur, et permet d'atteindre une limite de détection théorique inférieure à 300 ppb.

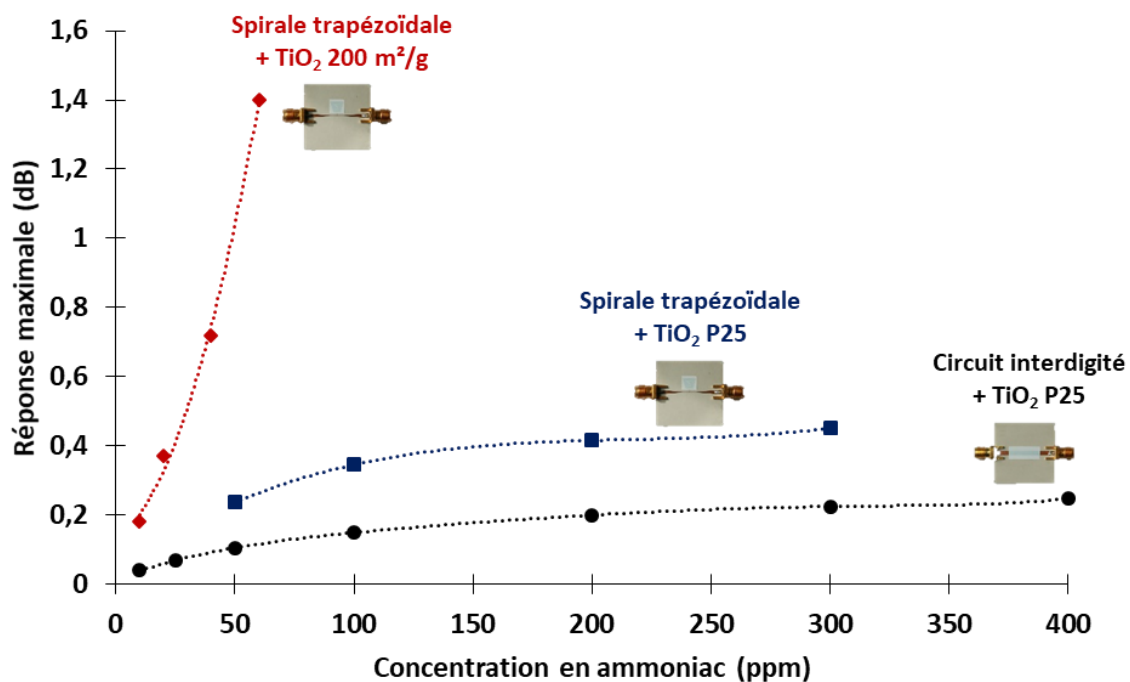


Figure 1 Courbes de calibration de trois technologies basées sur le dioxyde de titane.

La Figure 2 compare les performances des couples capteur – matériau utilisés durant cette thèse. L'axe des ordonnées représente pour 300 ppm d'ammoniac la réponse des capteurs normalisée par la réponse du premier capteur utilisé (antenne triangulaire avec de l'hématite). Entre les premiers résultats basés sur l'antenne triangulaire recouverte d'hématite et les derniers résultats basés sur le résonateur trapézoïdal recouvert de TiO_2 à 200 m^2/g , la réponse maximale du capteur a été multipliée d'un facteur 6000. Ce facteur s'explique à la fois par l'optimisation du circuit et l'optimisation du matériau sensible.

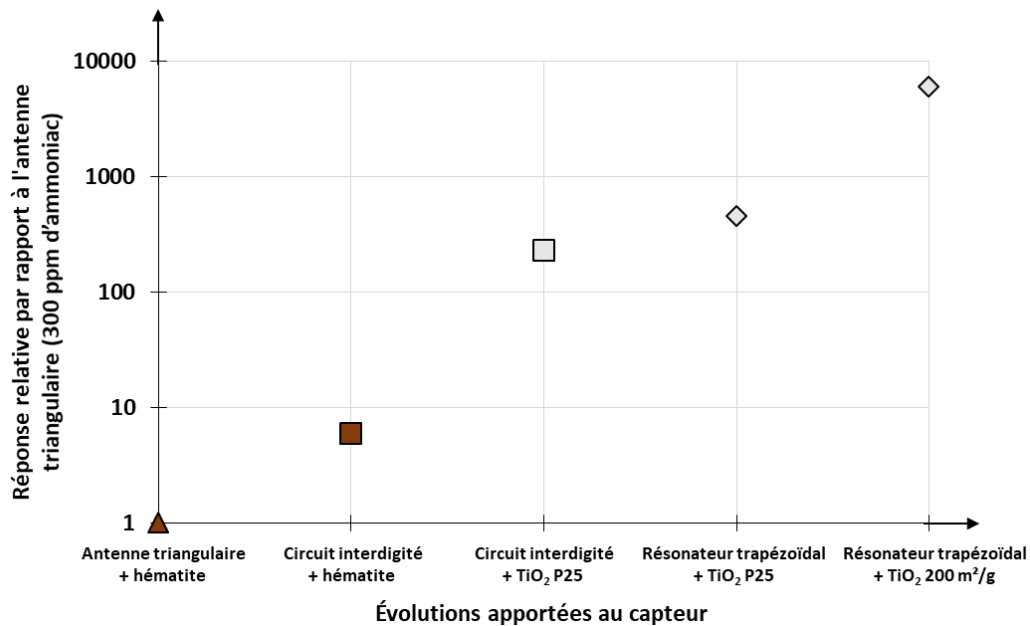


Figure 2 Incidence des choix technologiques sur les réponses maximales obtenues. Triangle : antenne triangulaire ; Carrés : circuit interdigité ; Losanges : Résonateur trapézoïdal. Marron : hématite ; Gris : dioxyde de titane.

Portabilité : l'augmentation conséquente de la sensibilité de notre dispositif permet d'envisager le passage à une version portable, basée sur un analyseur de réseau scalaire ou vectoriel portatif. Ces analyseurs de réseau portables possèdent par définition une résolution, une précision et une stabilité moindres que celles des analyseurs de laboratoire. Ces pertes de résolution et de précision sont compensées par les hausses de sensibilité que nous avons obtenues durant nos travaux. Une autre limitation de ces dispositifs est leur intervalle fréquentiel d'étude relativement réduit par rapport à un équipement de laboratoire. Par exemple, le Mini-VNA Tiny (66 x 66 x 28 mm), issu du domaine des radioamateurs, opère sur un intervalle de 3 GHz. Dans le cas précis de la détection d'éthanol, d'eau ou d'ammoniac avec des matériaux sensibles de type dioxyde de titane, nous avons montré qu'une seule fréquence permet de décrire le comportement du capteur. Dans une optique de portabilité, nous pouvons donc nous permettre de restreindre l'intervalle d'étude.

Conclusion générale

Refonte du banc expérimental : tous les éléments du banc expérimental ont été repensés et rationalisés. La nouvelle gestion des flux gazeux permet d'envoyer successivement trois molécules cibles différentes lors d'une même expérimentation (eau, éthanol, ammoniac). Une nouvelle cellule de mesure a été conçue et fabriquée pour limiter les interactions des capteurs avec l'environnement du laboratoire. Elle permet de limiter les perturbations électromagnétiques ou mécaniques lors des expérimentations. L'interface de contrôle a été intégralement revue pour garantir un contrôle complet de l'acquisition par l'expérimentateur, notamment au niveau des concentrations envoyées à la cellule, ainsi qu'une première visualisation en temps réel des résultats de l'expérience en cours. Enfin, le traitement des données a été entièrement repensé afin de prendre en compte l'aspect spectral apporté par le résonateur trapézoïdal « multivariable ». Le traitement initial portait sur une analyse monofréquentielle des parties réelle et imaginaire du coefficient de réflexion. Les nouveaux traitements ont étendu cette analyse aux variations d'amplitude, de phase, des décalages en fréquence ou de facteur de qualité, et ce sur tout le spectre.

Suivi des espèces gazeuses : l'utilisation du spectromètre de masse a permis de clarifier l'ensemble des mécanismes physico-chimiques associés à la réponse du capteur, impliquant aussi bien la molécule cible, que son gaz vecteur, ou ses interférents potentiels tels que l'eau. Les résultats ont validé le principe de la transduction microonde, puisque seule l'interaction molécule cible – surface sensible est responsable de la variation du signal lors des injections des molécules cibles.

Lors des premiers instants d'exposition à l'argon, l'humidité relative dans la cellule diminue et de l'eau désorbe de la surface du matériau sensible. Ces départs d'eau induisent une baisse de la permittivité relative à la surface du capteur et provoquent donc une hausse de la fréquence de résonance. La dérive temporelle est due à une lente diminution de l'humidité relative dans la cellule, qui induit une diminution légère et continue de la permittivité relative à la surface du capteur. Toutefois, cette dérive n'entrave pas la détection d'ammoniac.

Les interactions éthanol – TiO_2 et eau – TiO_2 relèvent de la physisorption puisqu'on observe une bonne réversibilité du signal microondes pour ces deux molécules. Dans le cas de l'éthanol, ce résultat est renforcé par les analyses en NAP-XPS où aucune modification des molécules d'éthanol n'a été observée. A l'inverse, l'interaction ammoniac – TiO_2 relève majoritairement de la chimisorption puisque le capteur ne présente pas une bonne réversibilité.

Les résultats ont montré que l'eau initialement adsorbée à la surface du capteur désorbe progressivement lors des expériences. Toutefois, si le départ d'eau est très significatif au début de l'exposition au gaz vecteur, il devient rapidement très faible au fil de l'expérience. Il se résume à une légère dérive du signal après quelques minutes d'exposition. De plus, l'amplitude de cette dérive

est négligeable par rapport aux variations de signal microondes observées lors des injections des molécules cibles, y compris lors des injections contrôlées d'eau.

Suivi de cinétiques d'adsorption : les temps de réponse observés pour chaque exposition à des polluants présentés durant ce manuscrit sont relativement faibles. Pour le dioxyde de titane P25, ce temps de réponse est inférieur à la minute quelle que soit la concentration injectée (de 10 à 500 ppm pour l'ammoniac). Ce temps de réponse caractérise la cinétique d'interaction entre les molécules cibles et le matériau sensible. Par conséquent, la transduction microondes peut rendre compte des cinétiques de sorption d'un polluant sur un matériau sensible. Il peut s'agir d'un outil puissant dans le sens où les faibles limites de détection observées (de 300 ppb à 2 ppm) correspondent à des valeurs très faibles par rapport aux techniques de caractérisation usuelles utilisées pour l'adsorption. Effectivement, ces techniques reposent principalement sur une approche thermodynamique basée sur un équilibre entre une pression partielle de gaz injecté et la quantité adsorbée à la surface d'un matériau. La transduction microondes pourrait donc s'avérer être une technique de caractérisation complémentaire aux méthodes thermodynamiques, donnant accès à des données cinétiques pour de très faibles concentrations de gaz.

Sélectivité : nous avons démontré que la relaxation est une zone stratégique pour observer de fortes variations de propriétés. Il existe donc des configurations où l'aspect multifréquentiel procure des variables indépendantes supplémentaires. Ces configurations vont dépendre principalement de la position des relaxations diélectriques des molécules à discriminer, par rapport à l'intervalle fréquentiel utilisé par le capteur.

Pour les molécules cibles gazeuses, la fréquence de relaxation est en dehors de notre intervalle de mesure. Elle descend significativement grâce à l'interaction avec le matériau sensible. Trois cas sont possibles : 1) la fréquence de relaxation n'a pas suffisamment diminué et celle-ci reste en dehors de l'intervalle, 2) la fréquence de relaxation se positionne dans la fenêtre d'observation, 3) la fréquence de relaxation a trop diminué et celle-ci est en dehors de l'intervalle. Seul le cas 2) permet de détecter sélectivement deux molécules cibles. Dans ce cas précis, les évolutions fréquentielles des propriétés diélectriques des deux molécules sont différentes. L'adsorption des deux types de molécules sur un matériau sensible va donc produire des variations de permittivité dont les valeurs et les évolutions fréquentielles seront très différentes. Par conséquent, travailler sur un intervalle fréquentiel multipliera le nombre d'informations indépendantes collectées par le capteur, ce qui permet de discriminer les deux molécules.

En conclusion, l'aspect multifréquentiel apporté par la transduction microonde n'est pas systématiquement un avantage décisif quant à l'amélioration de la sélectivité des capteurs de gaz.

Conclusion générale

Toutefois, il devrait s'avérer efficace pour la discrimination de molécules si leur relaxation apparaît sur l'intervalle fréquentiel sur lequel opère le capteur.

Dans le cas de nos expérimentations, les résultats démontrent que le dioxyde de titane ne relève pas du cas 2). Effectivement, après adsorption sur le dioxyde de titane, les relaxations de l'eau, de l'éthanol et de l'ammoniac adsorbés n'apparaissent pas dans notre intervalle de mesure. Les variables mesurées ne sont donc pas indépendantes. Pour rendre ces variables indépendantes, il est nécessaire de changer de matériau sensible. L'association d'un capteur « multivariable » et de plusieurs matériaux sensibles ayant des affinités différentes vis-à-vis des molécules cibles doit permettre de détecter sélectivement les espèces considérées. Le résonateur trapézoïdal ne répond pas à ce cahier des charges. En effet, toutes ses résonances proviennent d'un seul et même motif qui est recouvert du matériau sensible. L'association d'une fréquence avec un matériau sensible implique que chaque résonance soit associée à un motif indépendant. La Figure 3 présente schématiquement ce concept de capteur doublement « multivariable », dans le sens où il est « multirésonant » et « multimatériaux ». Son mode de fonctionnement s'apparente à un réseau de capteurs intégré dans un circuit unique.

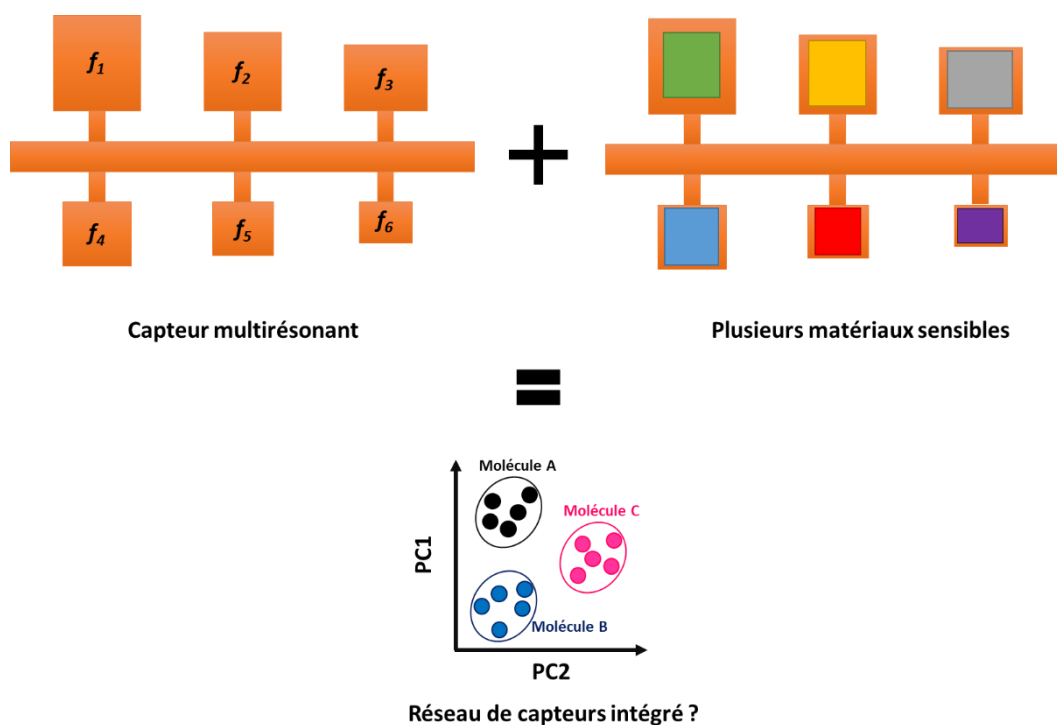


Figure 3 Proposition illustrée du cahier des charges d'un capteur de gaz microondes sélectif.

Concernant les matériaux sensibles, une piste à explorer consiste à utiliser des matériaux fonctionnalisés, afin de les rendre les plus spécifiques possible à des fonctions chimiques.

Conclusion générale

Références

- [ABD14a] A.A. Abduljabar et al., **Real-time measurements of size, speed, and dielectric property of liquid segments using a microwave microfluidic sensor**, IEEE Conference (2014).
- [ABD14b] A.A. Abduljabar et al., **Novel microwave microfluidic sensor using a microstrip split-ring resonator**, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques 62 (2014), 679-688.
- [ABE11] Alan Abelson et al., **Health effects of outdoor air pollution, Approach to counseling patients using the Air Quality Health Index**, Canadian Family Physician 57 (2011), 881-887.
- [AGI07] Agilent, **Network Analyzer Basics – EE142 Fall 07**, 2007.
- [AGR16] D. Agranovich et al., **A microwave sensor for the characterization of bovine milk**, Food Control 63 (2016), 195-200.
- [ALM09] T.P. Almeida et al., **Process map for the hydrothermal synthesis of α -Fe₂O₃ nanorods**, Journal of Physical Chemistry C 113 (2009), 18689-18698.
- [ALO14] D. Aloisio et al., **Development of gas sensors on microstrip disk resonators**, Procedia Engineering 87 (2014), 1083-1086.
- [AMO97] J.M.G. Amores et al., **An FR-IR study of ammonia adsorption and oxidation over anatase-supported metal oxides**, Applied Catalysis B 13 (1997), 45-58.
- [AMP03] S. Ampuero et al., **The electronic nose applied to dairy products : a review**, Sensors and Actuators B 94 (2003), 1-12.
- [ART13] V.G. Artemov et al., **Water and ice dielectric spectra scaling at 0 °C**, Ferroelectrics 466 (2014), 158-165.
- [BAB10] A. Bababjanyan et al., **Real-time noninvasive measurement of glucose concentration using a microwave biosensor**, Journal of Sensors 2010 (2010), 452163.
- [BAH03] I. Bahl et al., **Lumped Elements for RF and Microwave circuits**, Editions Artech House, 2003.
- [BAH77] I.J. Bahl et al., **A designer's guide to microstrip line**, Microwaves 16 (1977), 174-182.
- [BAI13] G. Bailly et al., **Hematite shape-control in simple microwave synthesis : From pseudocube to nanorhombohedaon**, Annales de Chimie – Science des Matériaux 38 (2013), 215-221.
- [BAI14a] G. Bailly et al., Rapport interne de Stage Master 2 (parcours CDM Dijon), **Synthèse de particules d'hématite de morphologies contrôlées**, 2014.

Références

- [BAI14b] J. Bai et al., **Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications**, Chemical Reviews 114 (2014), 10131-10176.
- [BAI16a] G. Bailly et al., **Microwave gas sensing with a Microstrip InterDigital Capacitor: detection of NH₃ with TiO₂ nanoparticles**, Sensors and Actuators B 236 (2016), 554-564.
- [BAI16b] G. Bailly et al., **Microwave gas sensing with hematite: shape effect on ammonia detection using pseudocubic, rhombohedral and spindle-like particles**, ACS Sensors 1 (2016), 656-662.
- [BAI17] G. Bailly et al., **Microwave spiral resonator for microwave-based gas sensing**, IEEE Sensors Letters 1 (2017).
- [BAL12] C.A. Balanis et al., **Advanced Engineering Electromagnetics**, 2nde Edition, Wiley, 2012.
- [BAR07] N. Barsan et al., **Metal oxide-based gas sensor research: How to?**, Sensors and Actuators B 121 (2007), 18-35.
- [BAR11] G. Barochi et al., **Development of microwave gas sensors**, Sensors and Actuators B: Chemical 157 (2011), 374-379.
- [BAR13] Guillaume Barochi, Thèse de doctorat à l'Université de Bourgogne, **Développement d'un capteur de gaz à transduction microonde**, 2013.
- [BAS11] M. Basha et al., **Low-cost, monolithic and integrated whispering gallery mode ring resonator for sensing applications**, Proceedings of the 41st European Microwave Conference (2011).
- [BAS14] T.H. Basey-Fisher et al., **Microwaving blood as a non-destructive technique for haemoglobin measurements on microlitre samples**, Advanced Healthcare Materials 3 (2014), 536-542.
- [BEL00] K. Bellon, Thèse de doctorat à l'Université de Bourgogne, **Elaboration de sols et de poudres nanométriques par hydrolyse forcée microonde. Application aux oxydes de fer (iii) et de zirconium (iv)**, 2000.
- [BER00] C. Bernou et al., **Microwave sensors : a new sensing principle. Application to humidity detection**, Sensors and Actuators B: Chemical 68 (2000), 88-93.
- [BOC10] V. E. Bochenkov et al., **Sensitivity, Selectivity, and Stability of Gas-Sensitive Metal-Oxide Nanostructures**, Chapitre 2 dans *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications*, American Scientific Publishers, 2010.
- [BOT73] C.J. Böttcher et al., **Theory of electric polarization. vol 1: Dielectric in static fields**, Editions Elsevier New York, 1973.

- [BOT78] C.J. Böttcher et al., **Theory of electric polarization. vol 2: Dielectric in time-dependent fields**, Editions Elsevier New York, 1978.
- [BOU02] A. F. Bouwman et al., **A Global Analysis of Acidification and Eutrophication of Terrestrial Ecosystems**, *Water, Air, and Soil Pollution* 141 (2002), 349-382.
- [BOY02] D.A. Boyarskii et al., **Model of dielectric constant of bound water in soil for applications of microwave remote sensing**, *Progress in Electromagnetics Research* 35 (2002), 251-269.
- [BOY13] M.S. Boybay et al., **Microwave sensing and heating of individual droplets in microfluidic devices**, *Lab on a Chip* 13 (2013), 3840-3846.
- [BRA10] A. Bratov et al., **Recent trends in potentiometric sensor arrays – a review**, *Analytica Chimica Acta* 978 (2010), 149-159.
- [BRI02] Peter Brimblecombe et al., **Air Pollution Reviews : Volume 2, The Effects of Air Pollution on the Built Environment**, Université of East Anglia, UK, 2002.
- [BRU02] Bert Brunekreef et al., **Air pollution and health**, *Lancet* 360 (2002), 1233-1242.
- [BRU16] Habilitation à Diriger des Recherches, Jérôme Brunet, Université Blaise Pascal, 2016.
- [CAM87] W.A. Campbell et al., **Outgassing data for spacecraft materials**, NASA Reference Publication 1124, Août 1987.
- [CHA15] A. Chahadih et al., **Microwave/microfluidic sensor fabricated on a flexible kapton substrate for complex permittivity characterization of liquids**, *Sensors and Actuators A: Physical* 229 (2015), 128-135.
- [CHE09] Q. Chen et al., **Detection of biomolecular surface interactions by transit time measurements with a coplanar transmission line probe**, *Sensors and Actuators A: Physical* 152 (2009), 151-159.
- [CHE14] Y.F. Chen et al., **40 GHz RF biosensor based on microwave coplanar waveguide transmission line for cancer cells (HepG2) dielectric characterization**, *Biosensors and Bioelectronics* 61 (2014), 417-421.
- [CHE15a] P. Chen et al., **Correlating the integral sensing properties of zeolites with molecular processes by combining broadband impedance and DRIFT spectroscopy – A new approach for bridging the scale**, *Sensors* 15 (2015), 28915-28941.
- [CHE15b] W.T. Chen et al., **Novel undercoupled radio-frequency (RF) resonant sensor for gaseous ethanol and interferences detection**, *Sensors and Actuators A* 230 (2015), 63-73.
- [CHI07] J.H. Chien et al., **Protein detection using a radio frequency biosensor with amplified gold nanoparticles**, *Applied Physics Letters* 91 (2007), 143901.

Références

- [CHO04] S. Chopra et al., **Gas sensing using carbon nanotube-based resonator**, IEEE Conference (2004).
- [CHO15] H. Choi et al., **Design and In Vitro Interference Test of Microwave Noninvasive Blood Glucose Monitoring Sensor**, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques 63 (2015), 3016-3025.
- [CHR13] T. Chretiennot et al., **A Microwave and Microfluidic Planar Resonator for Efficient and Accurate Complex Permittivity Characterization of Aqueous Solutions**, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques 61 (2013), 972-978.
- [CHR14] T. Chretiennot et al., **Bi-frequency-based microwave liquid sensor for multiple solutes quantification in aqueous solution**, Proceedings of the 44th European Microwave Conference (2014).
- [CIS12] A. Cismaru et al., **The microwave sensing of DNA hybridization using nanotubes decorated with gold nanoislands**, Journal of Applied Physics 111 (2012), 076106.
- [COL41] K.S. Cole et al., **Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics**, The Journal of Chemical Physics 9 (1941), 341-345.
- [DAV05] Cliff I. Davidsan et al., **Airborne Particulate Matter and Human Health : A Review**, Aerosol Science and Technology 39 (2005), 737-749.
- [DEB13] P. Debye et al., **The collected papers of Peter J.W. Debye**, Editions Intersciences Publishers New York, 1913.
- [DIE15] M. Dietrich et al., **Ammonia storage studies on H-ZSM-5 zeolites by microwave cavity perturbation : correlation of dielectric properties with ammonia storage**, Journal of Sensors and Sensor Systems 4 (2015), 263-269.
- [DRA07] M. Dragoman et al., **Carbon nanotubes-based microwave millimeter wave sensors**, Proceedings of the 37th European Microwave Conference (2007).
- [DUB13] D. Dubuc et al., **Microwave-based biosensor for on-chip biological cell analysis**, Analog Integrated Circuits and Signal Processing 77 (2013), 135-142.
- [DUF16] Jordan Dufresne, Rapport interne de Stage Master 2 (parcours EVA Dijon), **Système multi-transductionnel pour la détection des gaz**, 2016.
- [EBR14] A. Ebrahimi et al., **High-sensitivity metamaterial-inspired sensor for microfluidic dielectric characterization**, IEEE Sensors Journal 14 (2014), 1345-1351.
- [EC10] **European Commission report**, SWD(2013) 531 final, Brussels.
- [EEA12] **Air quality in Europe – 2012 report**, European Environment Agency Report (2012), No 4/2012.

- [EEA13] **Air quality in Europe – 2013 report**, European Environment Agency Report (2013), No 9/2013.
- [EEA14] **Air quality in Europe – 2014 report**, European Environment Agency Report (2014), No 5/2014.
- [EEA15] **Air quality in Europe – 2015 report**, European Environment Agency Report (2015), No 5/2015.
- [ELO06] C. Elosua et al., **Volatile organic compound optical fiber sensors : a review**, *Sensors* 6 (2006), 1440-1465.
- [ELS13] D.M. Elsheikh et al., **Rapid detection of blood entero-viruses using microstrip antenna bio-sensor**, *Proceedings of the 43rd European Microwave Conference* (2013).
- [ESC07] M.J. Escorihuela et al., **Influence of bound-water relaxation frequency on soil moisture measurements**, *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 45 (2007), 4067-4076.
- [FEL63] U. Feldman et al., **Dielectric absorption of adsorbed NH₃ in the microwave region**, *Transactions of the Faraday Society* 60 (1964), 440-448.
- [FLI98] G.K. Flingelli et al., **Selective detection of methane in domestic environments using a catalyst sensor system based on Ga₂O₃**, *Sensors and Actuators B: Chemical* 48 (1998), 258-262.
- [FOK15] M. Fok et al., **A novel microwave sensor to detect specific biomarkers in human cerebrospinal fluid and their relationship to cellular ischemia during thoracoabdominal aortic aneurysm repair**, *Journal of medical systems* 39 (2015), 37.
- [FON15] B. de Fonseca et al., **Detection of VOCs by microwave transduction using dealuminated faujasite DAY zeolites as gas sensitive materials**, *Sensors and Actuators B: Chemical* 213 (2015), 558-565.
- [FRI94] D.A. Frickey et al., **Conversions between S, Z, Y, h, ABCD, and T parameters which are valid for complex source and load impedances**, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 2 (1994), 205-211
- [GEN13] G. Gennarelli et al., **A Microwave Resonant Sensor for Concentration Measurements of Liquid Solutions**, *IEEE Sensors Journal* 13 (2013), 1857-1864.
- [GRE10] K. Grenier et al., **Resonant based microwave biosensor for biological cells discrimination**, *IEEE Conference* (2010).
- [GRU36] H.M. Grubb et al., **Liquid ammoniac as a solvent. VI. The dielectric constant of liquid ammoniac**, *Journal of American Chemical Society* 58 (1936), 776-776.
- [GUR08] A. Gurlo et al., **Nanocubes or nanorhombhedra ? Unusual crystal shapes of corundum-type indium oxide**, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), 9209-9213.

Références

- [GUR11] Aleksander Gurlo et al., **Nanosensors : towards morphological control of gas sensing activity. SnO₂, In₂O₃, ZnO and WO₃ case studies**, *Nanoscale* 3 (2011), 154-165.
- [HAA13] N. Haase et al., **Substrate-integrated half-mode resonant near-field sensor for liquid characterization**, *Proceedings of the 43rd European Microwave Conference* (2013).
- [HAD15] K. Haddadu et al., **Sensing of liquid droplets with a scanning near-field microwave microscope**, *Sensors and Actuators A: Physical* 230 (2015), 170-174.
- [HAL85] M.T. Hallikainen et al., **Microwave dielectric behavior of wet soil-Part 1: Empirical models and experimental observations**, *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 23 (1985), 25-34.
- [HAM82] S. Hamada et al., **Formation of monodispersed colloidal cubic haematite particles in ethanol + water solutions**, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1 Physical Chemistry in Condensed Phases* 78 (1982), 2147-2156.
- [HAN09] Xiguang Han et al., **Synthesis of Tin Dioxide Octahedral Nanoparticles with Exposed High-Energy {221} Facets and Enhanced Gas-Sensing Properties**, *Angewandte Chemie International Edition* 48 (2009), 9180-9183.
- [HAR16] A. Harrabi, Rapport interne de post-doctorat (Université de Bourgogne), 2016.
- [HAS73] J. Hasted et al., **Aqueous Dielectrics**, Editions U.K. London:Chapman & Hall, 1973.
- [HIL01] M. Hilhorst et al., **Dielectric relaxation of bound water versus soil matric pressure**, *Soil Science Society of America Journal* 65 (2001), 311-314.
- [HUA09] J. Huang et al., **Gas sensors based on semiconducting metal oxide one-dimensional nanostructures**, *Sensors* 9 (2009), 9903-9924.
- [HUL91] Adam Hulanicki et al., **Chemical Sensors Definitions And Classification**, *Pure & Applied Chemistry* 63 (1991), 1247-1250.
- [HUN06] Image de Dr. Ian Hunt, Université de Calgary, Canada.
- [IAR13] **IARC: Outdoor air pollution a leading environmental cause of cancer deaths**, OMS Press release N° 221 (2013).
- [IRS13] Muhammad Irshad et al., **Molecularly Imprinted Nanomaterials for Sensor Applications**, *Nanomaterials* 3 (2013), 615-637.
- [JAC05] M.Z. Jacobson et al., **Fundamentals of Atmospheric Modeling**, 2nde Edition, Cambridge University Press, 2005.
- [JAF07] N. Jaffrezic-Renault et al., **Biosensors and bio-bar code assays based on biofunctionalized magnetic microbeads**, *Sensors* 7 (2007), 589-64.
- [JAR12] K. Jaruwongrungee et al., **Metamaterial-inspired microfluidic-based sensor for chemical discrimination**, *IEEE Conference* (2012).

- [JI16] J.H. Ji et al., **Fundamental monomeric biomaterial diagnostics by radio frequency signal analysis**, *Biosensors and Bioelectronics* 82 (2016), 255-261.
- [JIN08] Zhihong Jing et al., **Fabrication and Gas-Sensing Properties of Porous ZnO Nanoplates**, *Advanced Materials* 20 (2008), 4547-4551.
- [JOU07] J. Jouhannaud et al., **Développement d'un nouveau capteur de gaz basé sur la détection à large bande micro-onde**, *Comptes rendus de physique* 8 (2007), 456-461.
- [JOU09] J. Jouhannaud, Thèse de doctorat à l'Université de Bourgogne, **Détection des gaz par caractérisation microonde large bande et matériaux sensibles nanométriques**, 2009.
- [KAA06] U. Kaatze et al., **Broadband dielectric spectrometry of liquids and biosystems**, *Measurement Science and Technology* 17 (2006), 17-35.
- [KAA07] U. Kaatze et al., **Reference liquids for the calibration of dielectric sensors and measurement instruments**, *Measurement Science and Technology* 18 (2007), 967-976.
- [KAL97] K. Kalyanasundaram et al., **Photovoltaic performance of injection solar cells and other applications of nanocrystalline oxide layers**, *Journal of Chemical Sciences* 109 (1997), 447-469.
- [KHO89] D. Khol et al., **Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices**, *Sensors and Actuators* (1989), 71-113.
- [KIM06] Y.I. Kim et al., **Biosensors for label free detection based on RF and MEMS technology**, *Sensors and Actuators B: Chemical* 119 (2006), 592-599.
- [KIM08a] Y.H. Kim et al., **A simple and direct biomolecule detection scheme based on a microwave resonator**, *Sensors and Actuators B: Chemical* 130 (2008), 823-828.
- [KIM08b] Y.I. Kim et al., **Development of a LC resonator for label-free biomolecule detection**, *Sensors and Actuators A: Physical* 143 (2008), 279-285.
- [KIM12] S. Kim et al., **Noninvasive in vitro measurement of pig-blood d-glucose by using a microwave cavity sensor**, *Diabetes research and clinical practice* 96 (2012), 379-384.
- [KIM13] S.G. Kim et al., **A highly sensitive and label free biosensing platform for wireless sensor node system**, *Biosensors and Bioelectronics* 50 (2013), 362-367.
- [KIM14a] Hyo-Joong Kim et al., **Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors : Overview**, *Sensors and Actuators B: Chemical* 192 (2014), 607-627.
- [KIM14b] B.H. Kim et al., **A gas sensor using double split-ring resonator coated with conducting polymer at microwave frequencies**, *IEEE Conference* (2014).
- [KIM15] N.Y. Kim et al., **Rapid, sensitive, and reusable detection of glucose by a robust radiofrequency integrated passive device biosensor chip**, *Scientific Reports* 5 (2015), 7807.
- [KOI08] K. Koistinen et al., **The INDEX project : executive summary of a European Union project on indoor air pollutants**, *Allergy* 63 (2008), 810-819.

Références

- [KOR07] G. Korotcenkov et al., **Metal oxides for solid-states gas sensors : What determines our choice ?**, Materials Science and Engineering B 139 (2007), 1-23.
- [KOR08] G. Korotcenkov et al., **The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors**, Materials Science and Engineering: R: Reports 61 (2008), 1-39.
- [KOR13] G. Korotcenkov et al., **Handbook of Gas Sensor Materials Volume 1: Conventional Approaches**, 1ère Edition, Springer-Verlag New York, 2013.
- [LAK25] G. Lakhovsky et al., **Experiments with ultra radio frequencies**, Radio News Magazine, 1925.
- [LAN14] A. Landoulsi et al., **A Microfluidic Sensor Dedicated to Microwave Dielectric Spectroscopy of Liquids Medium and Flowing Colloidal Suspension**, Procedia Engineering 87 (2014), 504-507.
- [LAT04] Agnès Lattuati-Derieux et al., **Identification of volatile organic compounds emitted by a naturally aged book using solid-phase microextraction/gas chromatography/mass spectrometry**, Journal of Chromatography A 1026 (2004), 9-18.
- [LEE08a] K. Lee et al., **Glucose aqueous solution sensing by a near-field microwave microprobe**, Sensors and Actuators A: Physical 148 (2008), 28-32.
- [LEE08b] H.S. Lee et al., **Carbon-nanotube-resonator-based biosensors**, Small 4 (2008), 1723-1727.
- [LEE09] H.J. Lee et al., **DNA sensing based on single element planar double split-ring resonator**, IEEE Conference (2009).
- [LEE10] H.J. Lee et al., **DNA sensing using split-ring resonator alone at microwave regime**, Journal of Applied Physics 108 (2010), 014908.
- [LEE11a] H.J. Lee et al., **A symmetric metamaterial element-based RF biosensor for rapid and label-free detection**, Applied Physics Letters 99 (2011), 163703.
- [LEE11b] H. Lee et al., **Carbon-nanotube loaded antenna-based ammonia gas sensor**, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques 59 (2011), 2665-2673.
- [LEE12] H.J. Lee et al., **A planar split-ring resonator-based microwave biosensor for label-free detection of biomolecules**, Sensors and Actuators B: Chemical 169 (2012), 26-31.
- [LEE13] H.J. Lee et al., **Asymmetric split-ring resonator-based biosensor for detection of label-free stress biomarkers**, Applied Physics Letters 103 (2013), 053702.
- [LEE14a] H.J. Lee et al., **Recent research trends of radio-frequency biosensors for biomolecular detection**, Biosensors and Bioelectronics 61 (2014), 448-459.

- [LEE14b] Y.J. Lee et al., **A reflection type gas sensor using conducting polymer as a variable impedance at microwave frequencies**, IEEE Conference (2014).
- [LEG97] **Loi n° 96-1236 du 30 décembre 1996 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie**.
- [LEW16] A. Lewis et al., **Validate personal air-pollution sensors**, Nature 535 (2016), 29-31.
- [LIU12] Xiao Liu et al., **A Survey on Gas Sensing Technology**, Sensors 12 (2012), 9635-9665.
- [LIU16] Yueli Liu et al., **Highly sensitive and selective ammonia gas sensors based on PbS quantum dots/TiO₂ nanotube arrays at room temperature**, Sensors and Actuators B: Chemical 236 (2016), 529-536.
- [LOH05] M. Löhndorf et al., **Microfabricated high-performance microwave impedance biosensors for detection of aptamer-protein interactions**, Applied Physics Letters 87 (2005), 243902.
- [MAG82] M.F. Iskander et al., **Time- and frequency-domain techniques for measuring the dielectric properties of rocks: a review**, Journal of Microwave Power 18 (1983), 55-74.
- [MAL14] V. Malik et al., **A closer look at the synthesis and formation mechanism of hematite nanocubes**, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 445 (2014), 21-29.
- [MAR53] A.A. Maryott et al., **Table of dielectric constants and electric dipole moments of substances in the gaseous state**, National Bureau of Standards Circular 537 (1953).
- [MAS13] A. Mason et al., **A resonant co-planar sensor at microwave frequencies for biomedical applications**, Sensors and Actuators A: Physical 202 (2013), 170-175.
- [MAS15] E. Masolo et al., **Evaluation of the anatase/rutile phase composition influence of photocatalytic performances of mesoporous TiO₂ powders**, International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015), 14483-14491.
- [MAT06] M. Matsuguchi et al., **Molecular imprinting strategy for solvent molecules and its application for QCM-based VOC vapor sensing**, Sensors and Actuators B: Chemical 113 (2006), 94-99.
- [MAT89] C. Matzler et al., **Review of signature studies for microwave remote sensing of snowpacks**, Advances in Space Research 9 (1989), 253-265.
- [MAZ07] L. Mazeina et al., **Enthalpy of Water Adsorption and Surface Enthalpy of Goethite (α -FeOOH) and Hematite (α -Fe₂O₃)**, Chemistry of Materials 19 (2007), 825-833.
- [MEL02] L.D. Mello et al., **Review of the use of biosensors as analytical tools in the food and drug industries**, Food Chemistry 77 (2002), 237-256.
- [MEN12] Philippe Menini et al., **Du capteur de gaz à oxydes métalliques vers les nez électroniques sans fil**, Habilitation à Diriger des Recherches, 2012.

Références

- [MEY14a] N. Meyne et al., **Accuracy Enhancement of a Split-Ring Resonator Liquid Sensor Using Dielectric Resonator Coupling**, IEEE Conference (2014).
- [MEY14b] N. Meyne et al., **Corrugated Coplanar Transmission-Line Sensor for Broadband Liquid Sample Characterization**, German Microwave Conference (2014).
- [MEY14c] N. Meyne et al., **Quasi-lumped coplanar transmission-line sensors for broadband liquid characterization**, Proceedings of the 44th European Microwave Conference (2014).
- [MIK16] J. Mikolajczyk et al., **Detection of Gaseous Compounds with Different Techniques**, Metrology and Measurement Systems 23 (2016), 205-224.
- [MOR87] T. Morimoto et al., **Dielectric behavior of adsorbed water. Part 1. – Measurement at room temperature on TiO₂**, Journal of Chemical Society Faraday Transactions 1 (1987), 943-956.
- [NAM92] Jacek Namiesnik et al., **Indoor Air Quality (IAQ), Pollutants, Their Sources and Concentration Levels**, Building and Environment 27 (1992), 339-356.
- [NIK09] M. Nikolic-Jaric et al., **Microwave frequency sensor for detection of biological cells in microfluidic channels**, Biomicrofluidics 3 (2009), 034103.
- [OBO08] M. Obol et al., **Wireless sensor using high q resonator of single walled carbon nanotube for liquids**, Proceedings of the 38th European Microwave Conference (2008).
- [OCA95] M. Ocana et al., **The growth mechanism of α -Fe₂O₃ ellipsoidal particles in solution**, Journal of Colloid and Interface Science 171 (1995), 85-91.
- [OHT10] B. Ohtani et al., **What is Degussa (Evonik) P25 ? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test**, Journal of Photochemistry and Photobiology A 216 (2010), 179-182.
- [OMS14] Public health, environmental and social determinants of health (PHE). Page web. http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/en [disponible juillet 2017]
- [ORT13] M. Ortoneda-Pedrola et al., **Real-time sensing of NaCl solution concentration at microwave frequencies using novel Ag patterns printed on flexible substrates**, Journal of Physics: Conference Series 450 (2013), 012016.
- [PAR14a] H. Park et al., **Radio frequency based label-free detection of glucose**, Biosensors and Bioelectronics 54 (2014), 141-145.
- [PAR14b] C. Pardue et al., **Integration of carbon nanotube films with SRRs for air quality sensing applications**, Wireless and Microwave Technology Conference WAMICON, IEEE, 2014.
- [PAR96] G.S. Park et al., **Internal structure analysis of monodispersed pseudocubic hematite particles by electron microscopy**, Journal of Colloid and Interface Science 177 (1996), 198-207.
- [PHI99] Michael Phillips et al., **Variation in volatile organic compounds in the breath of normal humans**, Journal of Chromatography B 729 (1999), 75-88.

- [PIC05] F. Picaud et al., **Gas-induced variation in the dielectric properties of carbon nanotube bundles for selective sensing**, Journal of Applied Physics 97 (2005), 114316.
- [POT16] R.A. Potyrailo et al., **Multivariable sensors for ubiquitous monitoring of gases in the era of internet of things and industrial internet**, Chemical Reviews 116 (2016), 11877-11923.
- [PRI99] P. Přibetich et al., **Quasifractal planar microstrip resonators for microwave circuits**, Microwave and Optical Technology Letters 21 (1999), 433-436.
- [RAU15] D. Rauch et al., **A microwave-based method to monitor the ammonia loading of a vanadia-based SCR catalyst**, Applied Catalysis B: Environmental 165 (2010), 36-42.\$
- [RAW14] V. Rawat et al., **Ultra-fast selective sensing of ethanol and petrol using microwave-rang metamaterial complementary split-ring resonators**, Journal of Applied Physics 116 (2014), 164106.
- [RAW16] V. Rawat et al., **Hazardous materials sensing: An electrical metamaterial approach**, Journal of magnetism and magnetic materials 415 (2016), 77-81.
- [RIS06] T.H. Risby et al., **Current status of clinical breath analysis**, Applied Physics B 85 (2006), 421-426.
- [ROB03] D. Robinson et al., **A review of advances in dielectric and electrical conductivity measurement in soils using time domain reflectometry**, Vadose Zone Journal 2 (2003), 444-475.
- [ROH00] Fiche technique du ZVB 20.
- [ROS13] J. Rossignol et al., **Microwave-based gas sensor with phtalocyanine film at room temperature**, Sensors and Actuators B 189 (2013), 213-216.
- [ROW13] D.J. Rowe et al., **Microfluidic microwave sensor for simultaneous dielectric and magnetic characterization**, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques 61 (2013), 234-243.
- [ROW14] D.J. Rowe et al., **Improved split-ring resonator for microfluidic sensing**, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques 62 (2014), 689-699.
- [RUS14] I.M. Rusni et al., **Aligned-Gap Multiple Split Ring Resonator for Dielectric Sensing Application**, 4th International Conference on Engineering Technology and Technopreneuship (2014).
- [RYD16a] A. Rydosz et al., **A broadband capacitive sensing method for label-free bacterial LPS detection**, Biosensors and Bioelectronics 75 (2016), 328-336.
- [RYD16b] A. Rydosz et al., **Microwave-based sensors with phtalocyanine films for acetone, ethanol and methanol detection**, Sensors and Actuators B 237 (2016), 876-886.

Références

- [RYT08] D. Rytting et al., **ARFTG 50 year network analyzer history**, ARFTG Microwave Measurement Conference, IEEE, 2008.
- [SAL14] M. Salazar-Alvarez et al., **Label free detection of specific protein binding using a microwave sensor**, *Analyst* 139 (2014), 5335-5338.
- [SAR08] K.S. Saravan et al., **Label-free biosensors for the detection and quantification of cardiovascular risk markers**, *Sensor letters* 6 (2008), 1-5.
- [SAR11] Dimosthenis A. Sarigiannis et al., **Exposure to major volatile organic compounds and carbonyls in European indoor environments and associated health risk**, *Environment International* 37 (2011), 743-765.
- [SCH00] M. Schweize-Berberch et al., **Filters for tin dioxide CO gas sensors to pass the UL2034 standard**, *Sensors and Actuators B* 66 (2000), 34-36.
- [SCH07] J. Schade et al., **The Complete Encyclopedia of Medicine & Health**, 1ère Edition, Mars Media/Foreign Media, 2007.
- [SCH14] U. Schwerthoeffer et al., **Highly sensitive microwave resonant near-field sensor for precise aqueous glucose detection in microfluidic medical applications**, IEEE Conference (2014).
- [SCH14] U. Schwerthoeffer et al., **Microwave sensor for precise permittivity characterization of liquids used for aqueous glucose detection in medical applications**, German Microwave Conference (2014).
- [SCH15] Communication personnelle de M. Schultz, Institut de météorologie d'Hambourg, Allemagne.
- [SEA79] M.P. Seah et al., **Quantitative electron ppectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids**, *Surface and Interface Analysis* 1 (1979), 2-11.
- [SEE08] S. Seewattanapon et al., **A dual microstrip resonator for liquid dielectric constant measurement**, IEEE Conference (2008).
- [SHA09] E.N. Shaforost et al., **High sensitivity microwave characterization of organic molecule solutions of nanoliter volume**, *Applied Physics Letters* 94 (2009), 112901.
- [SHA12] J. Shao et al., **Dual-band microwave device for sensing dielectric property changes in microfluidic channels**, *Microwave and optical technology letters* 54 (2012), 2691–2694.
- [SOH14] A. Sohrabi et al., **A novel technique for rapid vapor detection using swelling polymer covered microstrip ring resonator**, IEEE Conference (2014).
- [SOL16] A.C. Sola et al., **Differences in the vapour phase photocatalytic degradation of ammonia and ethanol in the presence of water as a function of TiO₂ characteristics and the presence of O₂**, *Catalysis Today* 266 (2016), 53-61.

- [SPE98] I.F. Spellerberg et al., **Ecological effects of roads and traffic : a literature review**, Global Letters 7 (1998), 317-333.
- [SPI17] L. Spinelle et al., **Review of portable and low-cost sensors for the ambient air monitoring of benzene and other volatile organic compounds**, Sensors 17 (2017), 1520-1550.
- [STA17] K. Staszek et al., **Six-port microwave system for volatile organic compounds detection**, Sensors and Actuators B 245 (2017), 882-894.
- [STU08] D. Stuerger et al., **Microwave – Materials interactions and dielectric properties : from molecules and macromolecules to solids and colloidal suspensions**, dans *Microwaves in organic synthesis Volume 1*, 3ème Edition, Wiley-Verlag Allemagne, 2013.
- [TAO13] Y. Tao et al., **Gas sensors based on α -Fe₂O₃ nanorods, nanotubes and nanocubes**, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 13 (2013), 5654-5660.
- [TIM05] Bjorn Timmer et al., **Ammonia sensors and their applications—a review**, Sensors and Actuators B 107 (2005), 666-677.
- [TIS03] Sylvie Tissot et al., **Seuils de Toxicité Aiguë – Ammoniac (NH₃)**, 2003, Rapport INERIS-DRC-03-47021-ETSC- STi - 03DR035.
- [TOR87] A. Toropainen et al., **Microwave humidity sensor for difficult environmental conditions**, Microwave Conference, IEEE, 1987.
- [TUR87] A.P.F. Turner et al., **Biosensors fundamentals and applications**, Editions Oxford University Press, 1987.
- [WAL15] Dominic J. Wales et al., **Gas sensing using porous materials for automotive applications**, Chemical Society Reviews 44 (2015), 4290-4321.
- [WAN00] Xusheng Wang et al., **Study of WO₃-based sensing materials for NH₃ and NO detection**, Sensors and Actuators B 66 (2000), 74-76.
- [WES09] Charles J. Weschler et al., **Changes in indoor pollutants since the 1950s**, Atmospheric Environment 43 (2009), 153-169.
- [WHO00] **Air Quality Guidelines for Europe, Second Edition**, WHO Regional Publications (2000), European Series, No. 91.
- [WIT13] W. Withayachummankul et al., **Metamaterial-based microfluidic sensor for dielectric characterization**, Sensors and Actuators A: Physical 189 (2013), 233-237.
- [WON14] Chatchawal Wongchoosuk et al., **Electronic nose for toxic gas detection based on photostimulated core–shell nanowires**, RCS Advances 4 (2014), 35084-35088.
- [WYP14] A. Wypych et al., **Dielectric properties and characterization of titanium dioxide obtained by different chemistry methods**, Journal of Nanomaterials 2014 (2014), 124814.

Références

- [YAM08] S. Yamamoto et al., ***In situ* photoelectron spectroscopy studies of water on metals and oxides at ambient conditions**, Journal of Physics: Condensed Matter 20 (2008), 184025.
- [YAN12] C.H. Yang et al., **Development of a multilayered polymeric DNA biosensor using radio frequency technology with gold and magnetic particles**, Biosensors and Bioelectronics 31 (2012), 349-356.
- [YES15] G. Yesiloz et al., **Label-free high-throughput detection and content sensing of individual droplets in microfluidic systems**, Lab on a Chip 15 (2015), 4008-4019.
- [YOO13] H.S. Yoon et al., **Biotin-streptavidin detection with a graphene-oxide supported radio-frequency resonator**, Applied Physics Letters 102 (2013), 193701.
- [YOO16] M. Yoo et al., **Electromagnetic-based ethanol chemical sensor using metamaterial absorber**, Sensors and Actuators B: Chemical 222 (2016), 173-180.
- [YUN14] Z. Yunusa et al., **Gas Sensors : A Review**, Sensors & Transducers 168 (2014), 61-75.
- [ZAR15] M.H. Zarifi et al., **Detection of volatile organic compounds using microwave sensors**, IEEE Sensors Journal 15 (2015), 248-254.
- [ZAR16] M.H. Zarifi et al., **Selective microwave sensors exploiting the interaction of analytes with trap states in TiO₂ nanotube arrays**, Nanoscale 8 (2016), 7466-7473.
- [ZHA14] L.Y. Zhang et al., **Discrimination of colorectal cancer cell lines using microwave biosensors**, Sensors and Actuators A 216 (2014), 405-416.

Bibliographie personnelle

Publications :

1/ G. Bailly et al. **Microstrip Spiral Resonator For Microwave-Based Gas Sensing**. IEEE Sensors Letters 1 (4), 2017.

2/ G. Bailly et al. **Microwave gas sensing with a Microstrip InterDigital Capacitor: detection of NH₃ with TiO₂ nanoparticles**. Sensors and Actuators B: Chemical 236, 2016, 554-564.

3/ G. Bailly et al. **Microwave gas sensing with hematite: shape effect on ammonia detection using pseudocubic, rhombohedral and spindle-like particles**. ACS Sensors 1 (6), 2016, 656-662.

4/ G. Bailly et al. **Hematite shape-control in simple microwave synthesis: From pseudocube to nanorhombhedron**. Annales de chimie 38 (5-6), 2013, 215-221.

5/ J. Rossignol et al. **Microwave microscopy applied to EMC problem: Visualisation of electromagnetic field in the vicinity of electronic circuit and effect of nanomaterial coating**. Advanced Electromagnetics 6 (2), 2017.

Communications en congrès internationaux :

1/ G. Bailly et al. **NAP-XPS Study of Ethanol Adsorption on TiO₂ Surfaces and Its Impact on Microwave-Based Gas Sensors Response**. Proceedings 1 (4), 2017, 416.
Présenté à Eurosensors 2017 à Paris, France.

2/ G. Bailly et al. **Influence of the Design in Microwave-based Gas Sensors: Ammonia Detection with Titania Nanoparticles**. Procedia Engineering 168, 2016, 264-267.
Présenté à Eurosensors 2016 à Budapest, Hongrie.

3/ G. Bailly et al. **Shape-controlled Synthesis of Hematite for Microwave Gas Sensing**. Procedia Engineering 120, 2015, 764-768.
Présenté à Eurosensors 2015 à Freiburg, Allemagne.

4/ G. Bailly et al. **Ammonia gas sensing by microwave transduction : influence of hematite nanorods aspect ratio**.
Présenté à EMRS Spring Meeting 2016 à Lille, France.

5/ G. Bailly et al. **Shape-effect in the photoelectric activity of hematite particles with controlled morphology**.
Présenté à EMRS Spring Meeting 2016 à Lille, France (communication orale).

Bibliographie personnelle