

UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE

UFR Sciences et Techniques

Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB, UMR 6302),

Électrochimie, Matériaux Moléculaires, et Dispositifs (EMMD)

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB, UMR 6303), Département Nanosciences,

Groupe d'Étude et de Recherche sur les Microondes (GERM)

THÈSE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Bourgogne

Discipline : Chimie-Physique

par

Guillaume BAROCHI

11 juillet 2013

Développement d'un capteur de gaz à transduction microonde

Directeur de thèse

Bouvet Marcel

Co-directeur de thèse

Rossignol Jérôme

Jury

Mme Jaffrezic-Renault Nicole, Directeur de Recherches, Université Claude Bernard Lyon I, Rapporteur

M. Pauly Alain, Professeur, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand II, Rapporteur

M. Brunet Jérôme, Maître de Conférences, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand II, Examineur

M. Pijolat Christophe, Professeur, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, Examineur

M. Pribetich Pierre, Professeur, Université de Bourgogne, Examineur

M. Bouvet Marcel, Professeur, Université de Bourgogne, Directeur de thèse

M. Rossignol Jérôme, Maître de Conférences HDR, Université de Bourgogne, Co-directeur de thèse

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration entre l'équipe Électrochimie, Matériaux Moléculaires, et Dispositifs (EMMD), de l'Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB, UMR 6302) et le Groupe d'Étude et de Recherche sur les Microondes (GERM), du département Nanosciences au sein du laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB, UMR 6303), à l'Université de Bourgogne. Je souhaite ici remercier les personnes qui ont participé à l'élaboration de ce travail de thèse.

Je tiens à remercier Monsieur Marcel Bouvet pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et dirigé cette thèse, mais également pour m'avoir apporté son aide lors de ces quatre années et particulièrement lors de la rédaction. Je remercie aussi Monsieur Jérôme Rossignol pour avoir participé à l'encadrement de ces travaux et pour m'avoir fourni les moyens de réaliser le développement des capteurs.

Je souhaiterais également exprimer ma gratitude à Madame Nicole Jaffrezic-Renault et Monsieur Alain Pauly pour avoir accepté d'être rapporteurs et Messieurs Brunet Jérôme, Pijolat Christophe et Pribetich Pierre pour avoir accepté d'être membres du jury.

Je remercie tous mes collègues et amis ayant participé aux développements des capteurs à différentes étapes de fabrication, mais également pour les moments de détente ayant permis le partage de connaissance.

J'exprime enfin ma reconnaissance à mes proches qui m'ont soutenu durant ces quatre années.

Table des matières

Introduction générale	9
1 Capteurs, généralités	11
1.1 Caractéristiques principales des capteurs	13
1.1.1 Caractéristiques du transducteur en fonction du mesurande	14
1.1.2 Caractéristiques métrologiques de la mesure	15
1.1.3 Caractéristiques du capteur en fonction du temps	17
1.1.4 Différents types de capteurs	19
1.2 Interactions gaz-matière	23
1.2.1 Chimisorption	23
1.2.2 Physisorption	24
1.3 Différentes transductions pour capteurs de gaz	25
1.3.1 Capteur optique	25
1.3.2 Capteurs acoustiques	27
1.3.3 Capteurs conductimétriques	28
1.3.4 Mesure par voie microonde	31
1.4 Conclusion	33
2 Des microondes à la transduction microonde	35
2.1 Les microondes	36
2.1.1 Applications industrielles	36
2.1.2 Spectre électromagnétique	37
2.1.3 La propagation des ondes selon Maxwell	38
2.1.4 Guides de propagation	46
2.2 Transduction microonde – caractérisation diélectrique des matériaux	53
2.2.1 Caractérisation diélectrique des matériaux à faible perte	53

2.2.2	Applications étudiées au sein de l'équipe GERM	56
2.3	Conclusion	62
3	Dispositif expérimental	63
3.1	Matériaux pour la détection	65
3.1.1	Les oxydes métalliques	65
3.1.2	Les phtalocyanines	66
3.1.3	Phtalocyanine métallée (PcM)	69
3.2	Mise en forme et conception de l'élément sensible	71
3.2.1	Substrat comme matériau sensible : approche volumique	71
3.2.2	Couche mince sur substrat de verre	73
3.3	Chaîne de mesure	77
3.3.1	Mesure microonde	77
3.3.2	Fluidique	77
3.3.3	Logiciels	79
3.3.4	Traitement de données	82
3.4	Conclusion	87
4	Réponses des dispositifs microondes	89
4.1	Approche volumique	90
4.1.1	Pastille de SnO ₂ équipée d'une microstrip	90
4.1.2	Pastille de SnO ₂ équipée d'une ligne coplanaire	93
4.1.3	Pastille de PcCo équipée d'une ligne coplanaire	95
4.2	Approche surfacique	97
4.2.1	SnO ₂ et TiO ₂ en couche mince sur ligne coplanaire	97
4.2.2	PcCo en couche mince sur ligne coplanaire	100
4.3	Conclusion sur les premiers résultats	104
4.4	Géométries développées	106
4.4.1	Antenne spirale	106
4.4.2	Cas d'une ligne double	108
4.4.3	Cas d'un triangle	111
4.4.4	Cas d'un triangle amélioré	112
4.5	Réponse à l'ammoniac dans l'argon	113
4.5.1	Cas d'une ligne double	114

4.5.2	Cas d'un triangle	116
4.5.3	Cas d'un triangle amélioré	118
4.5.4	Conclusion sur les géométries développées	121
4.6	Étude préliminaire de l'ammoniac dans l'air, pour la ligne triangle amélioré	121
4.7	Comparaison air-argon	124
Conclusion générale		127
Annexes		131
A Détermination des constantes d'une charge exponentielle		131
B Calcul de l'intégrale elliptique de 1er ordre		133
Bibliographie		137

Introduction générale

La pollution atmosphérique est un problème complexe dû à la variété des espèces chimiques rencontrées. Le contrôle de la qualité de l'air revêt donc un intérêt majeur pour la protection de la santé publique et de l'environnement. Les analyseurs actuels sont coûteux et requièrent une maintenance régulière, ce qui ne permet pas de multiplier les sites de mesure. Les capteurs chimiques sont donc amenés à jouer un rôle croissant dans le contrôle de la qualité de l'air. C'est dans ce cadre que se situe ce travail de thèse.

L'objectif est de développer une nouvelle technique de transduction, dans la gamme des fréquences microondes, pour la mesure de polluants atmosphériques dans un système fluide, en utilisant des matériaux moléculaires en couches minces comme matériaux sensibles.

Nous présenterons d'abord les principales caractéristiques d'un capteur et les interactions mises en jeu entre le gaz et le matériau sensible. Ces différentes interactions ont permis le développement de plusieurs technologies, basées sur des mesures conductimétriques, capacimétriques et acoustiques, donc dans le domaine des ondes radio inférieures aux ultras hautes fréquences et également par des mesures optiques, à des fréquences bien supérieures aux microondes. Chaque gamme de fréquences et chaque technique de transduction apportent des informations complémentaires sur le matériau en interaction avec le gaz cible.

La gamme des fréquences microondes possède des propriétés de propagation intéressantes, permettant la création de capteurs à l'échelle macroscopique. La mise au point de la structure microonde du capteur est obtenue à la suite d'une meilleure compréhension de l'interaction dans le matériau sensible des ondes électromagnétiques et de leur propagation.

Les différentes technologies utilisées pour la fabrication des capteurs seront donc présentées, ainsi que le système de mesure fluide développé pour la mesure de polluant, et les techniques de traitement des données, afin d'extraire des mesures les valeurs essentielles pour la détermination de la réponse des capteurs.

Les résultats des différents capteurs étudiés seront alors présentés par leurs réponses à différentes

concentrations d'ammoniac dans l'argon. Nous verrons comment les premières mesures effectuées avec des matériaux, inorganiques ou moléculaires, sous forme de poudre compressée, nous ont amenés à proposer de nouvelles géométries de capteur adaptées à l'utilisation de couches minces. Cette amélioration permettant une meilleure transduction, le capteur est utilisé pour la transduction dans l'air pour la mesure d'ammoniac.

Après analyses des résultats expérimentaux obtenus, nous concluons sur les perspectives de cette étude.

Chapitre 1

Capteurs, généralités

Plan du chapitre

1.1	Caractéristiques principales des capteurs	13
1.1.1	Caractéristiques du transducteur en fonction du mesurande	14
	Sensibilité	14
	Sélectivité	14
	Reproductibilité	15
1.1.2	Caractéristiques métrologiques de la mesure	15
1.1.3	Caractéristiques du capteur en fonction du temps	17
	Temps de réponse et temps de recouvrement	17
	Temps de paralysie	18
	Réversibilité	18
	Température de fonctionnement	19
1.1.4	Différents types de capteurs	19
	Capteurs actifs	19
	Capteurs passifs	22
1.2	Interactions gaz-matière	23
1.2.1	Chimisorption	23
1.2.2	Physisorption	24
1.3	Différentes transductions pour capteurs de gaz	25
1.3.1	Capteur optique	25
	Principe	25
	Dépôt sur lame de verre	25
	Utilisation d'une fibre optique	26

1.3.2	Capteurs acoustiques	27
	Principe	27
	Technique de conductivité par Ondes Acoustiques de Surface	27
1.3.3	Capteurs conductimétriques	28
	Principe	28
	Technique	29
	Transistors à effet de champ (FET pour Field-Effect Transistor)	30
1.3.4	Mesure par voie microonde	31
1.4	Conclusion	33

D'après Ash [1], un capteur est un dispositif qui, soumis à l'action d'un mesurande non électrique, présente une caractéristique de nature électrique (charge, tension, courant, impédance).

Un capteur transforme l'état d'une grandeur physique, chimique ou physicochimique observée, appelé mesurande, en une grandeur exploitable (FIG. 1.1). Ceci est réalisé par un phénomène de conversion grâce à un élément appelé transducteur (ou conditionneur) [1].

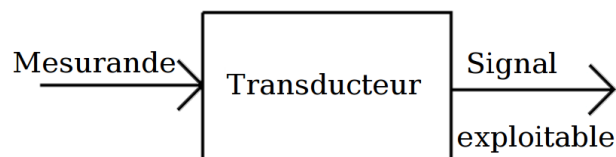


FIG. 1.1 – Principe d'un capteur.

Ce chapitre présente les différentes caractéristiques générales des capteurs définissant la transduction. Cette transduction peut-être directe pour les capteurs actifs, ou indirecte dans les capteurs passifs, utilisant l'intermédiaire d'un élément sensible pour la transduction (§1.1, p13). L'utilisation d'élément sensible impose de s'intéresser aux interactions mises en jeu entre le gaz à détecter et l'élément sensible, afin d'évaluer si l'interaction est du domaine de la chimisorption ou de la physisorption (§1.2, p23). Ces interactions agissent sur les différentes caractéristiques principales des capteurs, comme la réversibilité, la sensibilité, etc. Toutes ces caractéristiques ont permis le développement de plusieurs types de transductions pour les capteurs actuels (§1.3, p25).

1.1 Caractéristiques principales des capteurs

Cette partie a pour vocation de présenter les caractéristiques principales en physique des capteurs, ici, appliquée à la détection des gaz.

Un capteur de gaz répond à deux fonctions principales liées à la détection d'une espèce gazeuse (le mesurande) :

- Il **identifie** l'espèce gazeuse au sein d'un mélange au moyen d'un élément sensible. Le capteur est alors sélectif.
- Il **quantifie** la concentration présente de l'espèce gazeuse.

Les différents systèmes de quantification des espèces gazeuses sont généralement représentés par une concentration molaire et plus rarement par une concentration volumique. Elle s'exprime en pour cent ($^{\circ}/_{o}$, 10^{-2}), en pour mille ($^{\circ}/_{oo}$, 10^{-3}), en partie par million (ppm, 10^{-6}), en partie par milliard (ppb, 10^{-9}), en partie par trillion (ppt, 10^{-12}) ou partie par quadrillion (ppq, 10^{-15}).

1.1.1 Caractéristiques du transducteur en fonction du mesurande

L'évaluation des performances d'un capteur de gaz repose sur différentes caractéristiques et est principalement fondée sur la règle dite des trois S, pour "Sensibilité", "Sélectivité" et "Stabilité". Cependant, ces caractéristiques ne suffisent pas à définir le comportement du capteur, d'où la nécessité de connaître également ses autres caractéristiques métrologiques.

Sensibilité

La sensibilité S d'un capteur ([2, 3, 1]) représente le rapport entre la variation du signal exploitable (ΔR) pour une faible variation du mesurande ($\Delta[\text{gaz}]$), ici, la concentration.

$$S = \frac{\Delta R}{\Delta[\text{gaz}]} \quad (1.1)$$

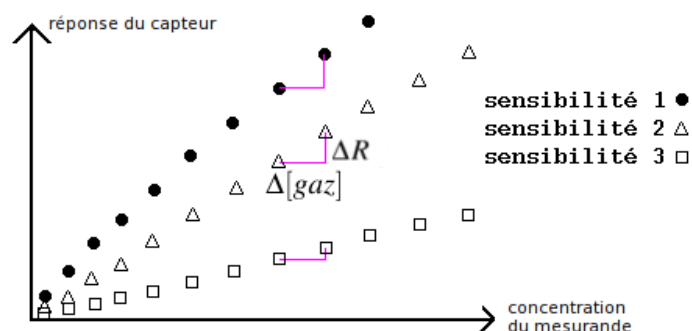


FIG. 1.2 – Sélectivité d'un capteur.

Sélectivité

La sélectivité représente l'aptitude du capteur à ne réagir qu'à une seule espèce chimique parmi plusieurs (FIG. 1.3)[1]. Cette aptitude est la plus délicate du fait de la nature des interactions physico-chimiques mises en jeu dans le procédé de détection [4, 5, 6, 7, 8]. Pour la majorité des capteurs de gaz, la sélectivité n'est pas absolue. Elle dépend du matériau sensible qui lui-même présente une réponse à plusieurs familles d'espèces gazeuses [4, 5, 6, 9, 10]. La sélectivité peut-être obtenue dans un environnement contrôlé en espèces gazeuses. Par exemple, dans le cas d'un capteur réagissant à l'ozone et à l'ammoniac, le capteur paraîtra sélectif à l'ammoniac sur un site de mesure dépourvue d'ozone. Afin d'améliorer la sélectivité, il est possible d'ajouter des filtres pour atténuer la présence d'une espèce [9, 10].

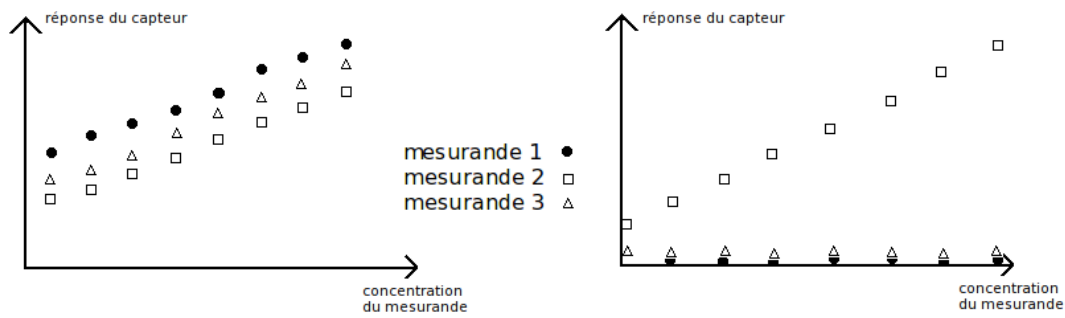


FIG. 1.3 – Évolution de la réponse en fonction de la concentration en mesurandes, pour un capteur non-sélectif (à gauche) et sélectif (à droite).

Reproductibilité

La stabilité de la mesure fait apparaître les différentes erreurs métrologiques. Pour une exposition à une même espèce gazeuse, les valeurs mesurées par le capteur doivent rester constantes pour une concentration fixe, définissant ainsi leur reproductibilité (FIG. 1.4). La non-reproductibilité est due à la variation de température [11, 12, 13, 14, 15, 16, 8], à la luminosité environnante [17, 18], aux champs électromagnétiques environnants [19] et au vieillissement inévitable de la couche sensible [19] qui change les caractéristiques de la transduction. L'étendue des valeurs obtenues expérimentalement représente la dispersion de la mesure englobant ainsi les différents phénomènes évoqués.

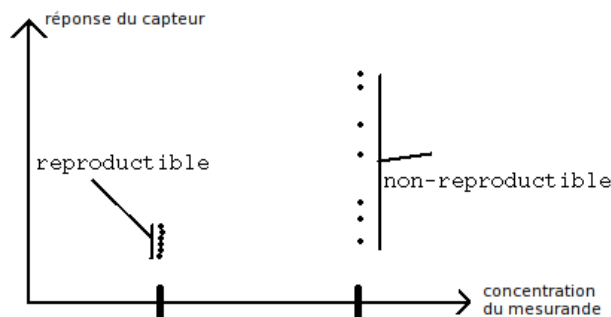


FIG. 1.4 – Reproductibilité d'une mesure.

1.1.2 Caractéristiques métrologiques de la mesure

- **La résolution**, également appelée 'quantum', représente la plus petite variation de concentration du mesurande perceptible par le système, c'est-à-dire une variation du signal exploitable. Elle correspond au rapport entre l'étendue de mesure et le nombre de pas détectables sur cette gamme. Dans le cas d'un convertisseur analogique-numérique (CAN) 8 bits, présentant une gamme de mesure de -5V à +5V, l'étendue de la mesure est donc de 10 V pour un nombre de pas possible de

2^8 , soit 256 pas, la résolution exacte sera alors de 39,0625 mV. Ainsi, les valeurs mesurées par le CAN représentent des multiples de cette résolution.

- **Le seuil de mesure** représente la quantité minimale nécessaire au capteur pour fournir un signal exploitable (FIG. 1.5).

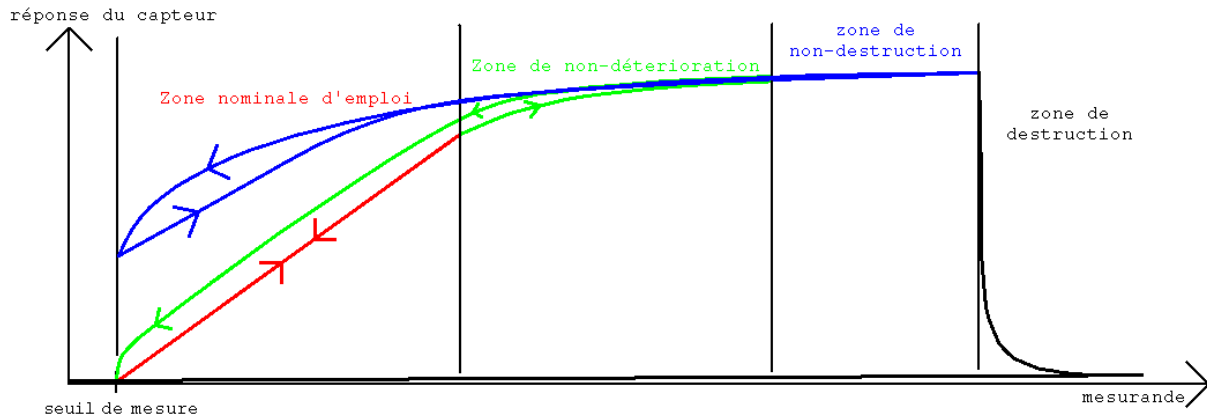


FIG. 1.5 – Représentation des différentes zones d'emploi d'un capteur.

- **L'étendue de la mesure** définit généralement la zone nominale d'emploi du capteur. Les caractéristiques de l'étendue de mesure sont plus larges et définissent plusieurs zones de fonctionnement (FIG. 1.5) :
 - *La zone nominale d'emploi* : la valeur du mesurande ne conduit à aucune modification irréversible du capteur, les évolutions successives positives ou négatives du mesurande donnent les mêmes valeurs de mesure. Cette zone offre une meilleure reproductibilité due à l'absence d'hystérésis.
 - *La zone de non-détérioration* : le mesurande est trop important, impliquant une variation réversible des caractéristiques du capteur, mais engendre un cycle d'hystérésis sur la mesure.
 - *La zone de non-destruction* : au-delà des précédentes zones, des altérations du comportement du capteur sont irréversibles et nécessitent un ré-étalonnage.
 - *La zone de destruction* : les altérations provoquent la destruction de l'élément, le rendant inutilisable.
- **L'incertitude** de la mesure provient des différentes erreurs liées à la mesure. Pour un mesurande donné, les valeurs équivalentes mesurées sur le capteur ne sont pas toutes égales (dispersion). Pour un résultat de mesure x , un couple (x, dx) doit être défini, où dx est l'incertitude sur la mesure.
- **Les erreurs de mesure** représentent un problème majeur lors de la conception d'un capteur, les parasites sont parfois plus importants qu'une réelle variation des signaux d'un capteur due au mesurande. Cela définit le seuil de détection et la résolution ; ces différentes erreurs sont l'erreur

absolue, relative, d'offset, de gain, de linéarité, d'hystérésis et de quantification.

1.1.3 Caractéristiques du capteur en fonction du temps

Un capteur a généralement une réponse spécifique à l'application d'un mesurande. Dans la majeure partie des cas, les variations de signaux sont de type exponentiel, représentant l'évolution d'une charge et sont de la forme :

$$A + B.e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1.2)$$

où A et B représentent respectivement la valeur finale et l'amplitude de l'exponentielle, t est le temps et τ représente la constante de temps, soit le temps que met l'exponentielle pour atteindre 63% de sa valeur maximale ($3\tau=95\%$ et $5\tau=99\%$, Annexe A).

En général, la variation du signal jusqu'à 3τ s'appelle régime transitoire et au-delà régime permanent.

Le temps de réponse correspond à la durée du régime transitoire de la réponse du capteur, la partie statique représente le régime permanent.

Cette cinétique du capteur dépend de plusieurs paramètres, comme la température, l'humidité, la pression atmosphérique, l'épaisseur, la surface spécifique, la concentration du mesurande, etc.

Temps de réponse et temps de recouvrement

Le temps de réponse représente la durée du régime transitoire jusqu'à ce que le signal du capteur atteigne 90% ou 95% de la valeur de stabilisation (FIG. 1.6).

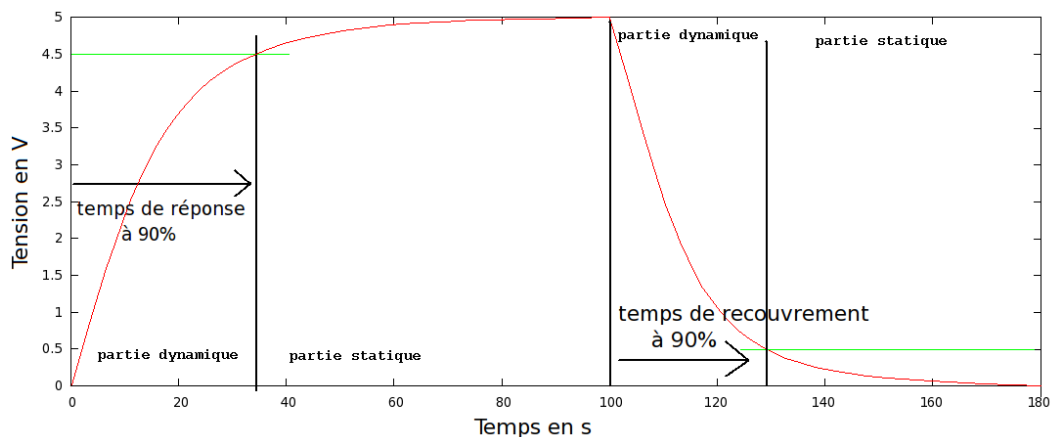


FIG. 1.6 – Représentation des temps de réponse et de recouvrement.

Le temps de recouvrement représente le temps nécessaire au capteur pour revenir à son état d'origine (FIG. 1.6). De manière identique à la définition du temps de réponse, il est associé au retour à la valeur

d'origine du signal du capteur. Ce temps doit être très court si l'on veut effectuer des mesures successives rapides, ou pour éviter une saturation de la réponse du capteur.

Le temps de réponse d'une couche sensible face à un mesurande peut être de plusieurs dizaines de minutes, voire plusieurs heures. Dans la pratique, le temps d'exposition à un mesurande sera d'une durée inférieure au temps de réponse à 90%, pour ne pas saturer l'élément sensible et permettre d'autres mesures ultérieures. Pour assurer un recouvrement total, il est fréquent de choisir un temps de repos égal à quatre fois le temps d'exposition [20]. Ce temps de repos est alors bien supérieur au temps de recouvrement à 90%. Nous privilégierons donc un court temps d'exposition afin d'exécuter des mesures successives rapides.

Temps de paralysie

Le temps de paralysie (FIG. 1.7) représente le décalage temporel entre l'application d'un mesurande et le début de la variation du signal du capteur. Ce temps dépend du système mis en place pour capter le mesurande. Il est lié au temps de résidence du gaz dans le système fluidique.

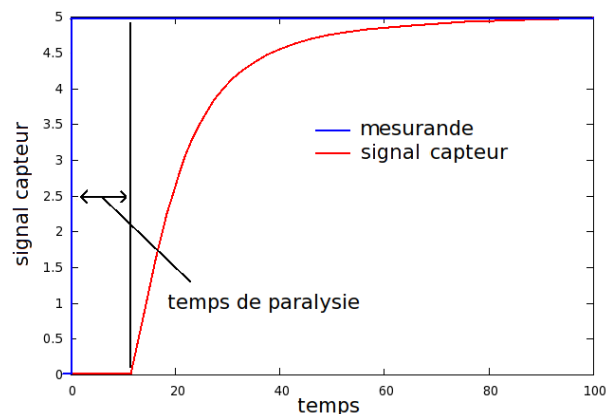


FIG. 1.7 – Représentation du temps de paralysie.

Réversibilité

La réversibilité caractérise le fait que le signal fourni par le transducteur revient à son état initial après exposition à un mesurande.

Le capteur ayant subi plusieurs niveaux successifs d'un mesurande, le retour à l'état initial du capteur n'est pas toujours possible entre chaque présence du mesurande. En fin de mesure, si le seuil initial est atteint après un certain temps de repos, alors le capteur est réversible. Dans le cas contraire, le capteur nécessite un "nettoyage" afin de revenir à son état d'origine. Ce "nettoyage" est obtenu par plusieurs procédés, qui peuvent être combinés. Une technique consiste à chauffer l'élément sensible afin

de désorber au maximum l'élément saturant (adsorbat). On peut également mettre sous vide l'élément sensible afin de forcer l'extraction de l'adsorbat, ou exposer le capteur à un flux ne contenant pas le gaz à analyser.

Température de fonctionnement

La température de fonctionnement joue un rôle très important pour un capteur. De nombreux composants voient leurs caractéristiques varier en fonction de la température. Ils peuvent faire office de capteur thermique, car la mobilité des porteurs de charge et la conductivité varient avec la température ; comme un transistor [21] ou une diode [22].

Pour la détection des gaz, les oxydes métalliques sont largement utilisés, mais, pour de meilleurs résultats, fonctionnent à des températures élevées, entre 200 et 500 °C [8, 12, 13, 14, 15, 16]. Ces températures permettent de désorber les espèces chimiques adsorbées et favorisent la réversibilité du capteur. Un gros travail de recherche fait par Jouhannaud répertorie de multiples oxydes métalliques, avec leur température de fonctionnement optimale [23].

1.1.4 Différents types de capteurs

Les capteurs se classent en deux grandes catégories, les capteurs actifs et les capteurs passifs [1]. La majeure partie des phénomènes de transduction de type électrique permet de concevoir des capteurs de type actif, comme la thermoélectricité, la piézoélectricité, la photoélectricité, etc (§1.1.4, p19). Cependant, les capteurs passifs sont largement utilisés et généralement fondés sur des phénomènes de variation de conductivité (§1.3.3, p28). Les capteurs passifs utilisent également certaines propriétés des capteurs actifs, comme les capteurs à ondes acoustiques, qui exploitent les propriétés piézoélectriques d'un cristal diélectrique (§1.3.2, p27).

Capteurs actifs

Les capteurs actifs fournissent un signal électrique directement exploitable sans source d'énergie, ils peuvent alors être considérés comme des générateurs [1]. Le signal électrique mesurable est directement engendré par le phénomène physique mis en jeu. Plusieurs phénomènes physiques permettent la fabrication de ce type de capteurs :

- **L'effet thermoélectrique** : observé par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck en décembre 1820 [24]. Il remarqua le déplacement de l'aiguille d'une boussole, déviée lorsque deux conducteurs de nature différente sont joints et qu'une différence de température est appliquée à leur jonction (FIG. 1.8), la déviation de l'aiguille de la boussole signifie qu'il y a apparition d'un

champ magnétique et donc présence d'un courant au sein des matériaux. Cet effet fut ensuite repris

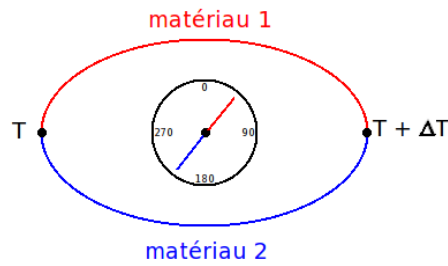


FIG. 1.8 – Schématisation de l'effet Seebeck.

par le physicien Jean-Charles Peltier en 1834 [25]. Il étudia le phénomène inverse, sous la forme de deux conducteurs différents reliés entre eux au moyen d'une soudure, dans lesquels circulent un courant (FIG. 1.9). L'application d'une tension aux bornes de deux conducteurs différents reliés par une soudure engendre un courant dans les matériaux, produisant une source de chaleur et une source de froid sur les soudures entre les matériaux. Ce procédé est largement utilisé et beaucoup d'études sont réalisées sur la production du froid ou du chaud en fonction des différents matériaux ou alliages utilisés pour les deux électrodes du Peltier [26, 27], mais également sur des structures complexes de jonctions dans le domaine de la chirurgie [28, 29].

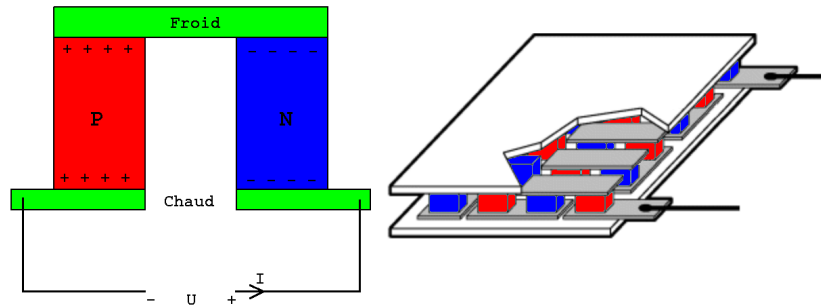


FIG. 1.9 – Principe de l'effet Peltier.

Il a fallu attendre 1851 pour que le physicien britannique William Thomson (connu par la suite sous le nom de Lord Kelvin pour l'unité de mesure de température), après des travaux sur la thermodynamique, mette en évidence l'influence du courant électrique sur le gradient de température au sein d'un matériau conducteur [30].

- **L'effet d'induction électromagnétique :**

D'une manière différente de Seebeck, Hans Christian Ørsted fut surpris en 1820, de voir l'aiguille d'une boussole dévier de son nord magnétique lors du passage d'un courant dans un fil au-dessus de la boussole [31]. Les phénomènes d'induction électromagnétique ont subi d'actives recherches

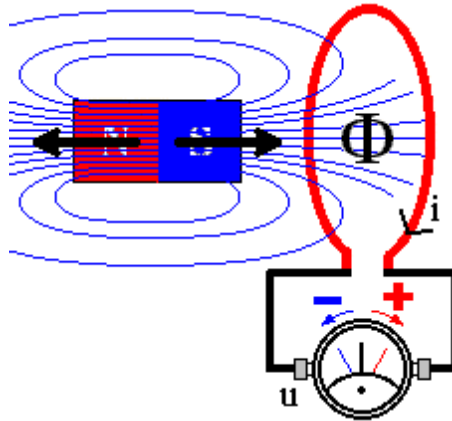


FIG. 1.10 – Principe d'induction électromagnétique.

pendant dix ans, puis ils ont été finalement découverts par Michael Faraday en 1831 [32], expliquant l'effet d'apparition d'un courant électrique dans un métal auquel lui est imposé un champ magnétique (FIG. 1.10).

- **L'effet photovoltaïque** : cet effet fut découvert par A. Becquerel en 1839 [33]. Lors de l'absorption d'un photon dans un matériau semi-conducteur, une charge supplémentaire est générée par l'excitation de ce photon et génère donc un potentiel électrique que l'on récupère par des électrodes (FIG. 1.11).

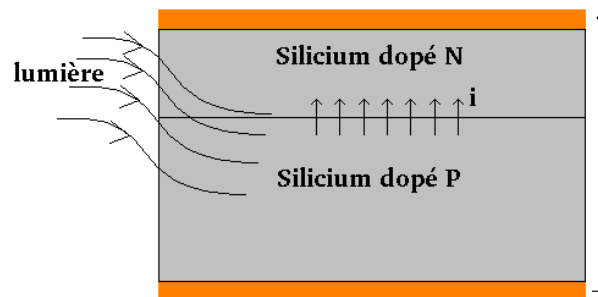


FIG. 1.11 – Effet photovoltaïque sur du silicium dopé.

- **L'effet piézo-électrique** : du grec 'piézein' signifiant presser ou appuyer, fut découvert par les frères Jacques et Pierre Curie en 1880. Il consiste en l'apparition d'un champ électrique sur les deux faces d'un cristal diélectrique, lorsque celui-ci subit une déformation mécanique (pression, chauffage, champ électrique, etc.). Ils sont également les premiers à avoir fait le rapprochement entre l'effet électrique et l'arrangement atomique du matériau, en lien avec sa symétrie. Cet effet est utilisé dans le domaine des capteurs de gaz, avec la technologie à onde acoustique de surface (SAW § :1.3.2, p :27), mais aussi pour la fabrication d'oscillateurs haute fréquence, appelés

couramment quartz. Dans ces deux exemples, l'utilisation est inverse, l'application d'un champ électrique sur un cristal diélectrique provoque une déformation du cristal.

- **L'effet pyroélectrique :**

Ce n'est qu'au XVIII^{ième} siècle, dans le domaine des champs électrostatiques, que des expériences, menées sur la tourmaline par des savants comme F.U.T. Aepinus, T. Bergman, J. Canton, J. Priestley et J.K.W.B. Wilson [34], furent les prémices de la compréhension du phénomène. Aepinus, au cours d'une expérience, fit chauffer un cristal de tourmaline et s'aperçut que lorsque le cristal était chaud, les poussières étaient repoussées par le cristal, alors que lorsque le cristal était froid les poussières étaient attirées vers le cristal. Cette expérience démontre l'existence de charges électrostatiques à la surface du cristal de tourmaline. Il constate que le signe de la charge surfacique dépend de la température du matériau.

Ce n'est qu'à la fin du XIX^{ième} siècle et au début du XX^{ième} siècle, avec le développement d'appareils de mesures comme l'électromètre de A. Becquerel, ou le premier appareil de mesure de charges pyroélectriques de J.M. Gaugain, que la description actuelle de la pyroélectricité fut faite. La pyroélectricité doit son nom à D. Brewster en 1824, pour ses travaux sur le sel de Seignette (sel de Rochelle). Les théories majeures sur la pyroélectricité furent énoncées en 1878 par Lord Kelvin.

Capteurs passifs

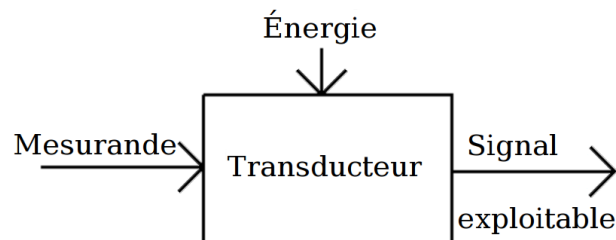


FIG. 1.12 – Principe d'un capteur passif.

Les capteurs passifs sont des capteurs à qui il faut fournir une alimentation pour pouvoir mesurer les variations des propriétés du matériau sensible (FIG. 1.12)[1].

Ils sont généralement constitués d'impédances, desquelles on étudie les variations des propriétés (constante diélectrique ϵ , perméabilité magnétique μ , résistivité ρ , etc) du matériau sensible. Pour ce type de capteur, le mesurande détecté dépend du matériau sensible utilisé et du mode de transduction.

Le schéma synoptique FIG. 1.13 représente les différentes transductions présentes dans l'utilisation des capteurs passifs avec un matériau sensible. Le signal ainsi obtenu dépendra du matériau sensible

utilisé et du gaz en présence, mais aussi de la propriété physique observée par l'appareil de mesure.

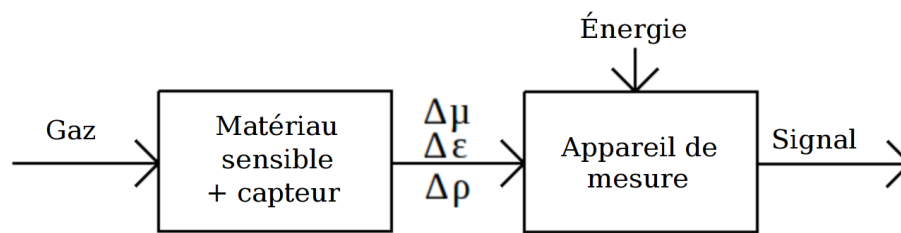


FIG. 1.13 – Représentation synoptique des capteurs passifs existants.

Plusieurs capteurs de gaz passifs basés sur ce principe sont présentés §1.3, p25 pour différentes méthodes de transduction.

1.2 Interactions gaz-matière

1.2.1 Chimisorption

La chimisorption signifie que l'interaction entre le gaz et le matériau provoque une liaison chimique entre ces deux constituants. À cause de la force de la liaison (1 – 100 eV, FIG. 1.14), elle entraîne une modification des caractéristiques du matériau de façon non réversible directement [35, 36, 37]. Une énergie, sous forme de chaleur par exemple, peut être fournie au matériau pour désorber le gaz. Cependant, l'énergie thermique à produire pour casser cette liaison est très importante [36], les capteurs de gaz composés de matériaux inorganiques fonctionnent à des températures entre 300 et 500 °C [8, 12, 13, 14, 15, 16], afin de ne pas laisser le capteur se saturer et de le maintenir dans la zone nominale d'emploi.

La chimisorption décrivant une liaison entre atomes, il est alors difficile de mettre en œuvre un capteur basé sur une chimisorption d'une espèce. L'adsorption cumulée au fil du temps vient changer le rapport de conversion du signal électrique en fonction de la concentration en faisant apparaître un cycle d'hystérésis sur la mesure, ou détruit le capteur en raison de la saturation en surface du matériau sensible.

Les types de liaisons du domaine de la chimisorption sont les suivantes :

- Liaison ionique : basée sur un échange d'électrons entre deux atomes possédant une différence d'électronégativité très grande, comme l'association d'un atome métallique et d'un non métallique. Le partenaire donneur d'électrons va nourrir l'atome receveur jusqu'à ce que ce dernier atteigne la configuration électronique des gaz nobles (respectant la règle de l'octet). Cet échange d'électron crée une force d'attraction entre les deux ions formés.

- Liaison covalente : représente une liaison chimique directionnelle entre atomes. Les électrons des atomes sont mis en commun et distribués suivant l'électronégativité des atomes.
- Liaison métallique : c'est une liaison chimique directionnelle entre atomes métalliques. Les électrons des atomes sont distribués entre les différents atomes et forment un "nuage électronique" délocalisé.

1.2.2 Physisorption

L'effet appelé physisorption signifie que l'interaction provoque des perturbations modifiant les caractéristiques du matériau temporairement, le phénomène est donc réversible. En effet, les interactions principalement mises en jeu dans une physisorption sont les forces de Coulomb et les forces de Van Der Waals (somme des forces de Debye, de Keesom et de dispersion), qui sont de faible énergie (< 1 eV, FIG. 1.14) [37, 38, 39, 40, 41]. Aucune liaison atomique n'étant créée, la modification des caractéristiques du matériau sera donc temporaire [36].

Les différentes interactions mettant en jeu les phénomènes de physisorption sont les suivantes :

- Forces de Coulomb : forces créées entre deux ions chargés.
- Forces de Van der Waals : elles sont composées des forces de London, de Debye et de Keesom :
 - La force de London, ou effet de dispersion, est la force apportant le plus de contribution à la force générale de Van der Waals. Elle existe entre toutes les molécules, atomes ou particules, d'une distance de 2 \AA jusqu'à plus de 10 nm. Elle est directionnelle et peut-être attractive ou répulsive. La force de dispersion apparaît comme des interactions électroniques entre atomes ou molécules. La moyenne temporelle du moment dipolaire d'une molécule non-polaire est considérée comme nulle, cependant, il existe pendant un temps très court, un moment dipolaire engendré par la position des électrons autour de l'atome ou de la molécule pendant ce temps très court. Ce moment dipolaire provoque des attractions et des répulsions sur les molécules voisines, propageant ainsi l'interaction subit (interaction dipôle induit-dipôle induit).
 - La force de Debye, ou effet d'induction, résulte de l'interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit. Deux cas peuvent être envisagés selon que le dipôle induit est produit dans une molécule polaire ou apolaire.
 - La force de Keesom, ou effet d'orientation, correspond à l'interaction entre une molécule avec un moment dipolaire permanent et un dipôle rotatif dont la moyenne angulaire est nulle.
- Liaisons hydrogène
La liaison hydrogène, connue depuis 1920 [42], correspond à l'attraction entre un accepteur de

proton et un donneur de proton, la liaison étant définie par son énergie allant de $2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ en général, mais exceptionnellement jusqu'à 167 kJ.mol^{-1} [43]. Les liaisons hydrogène sont généralement considérées comme les plus fortes des interactions faibles. Par exemple, H_2O et NH_3 sont à la fois donneur et accepteur de protons, ces molécules s'adsorbent donc facilement sur des matériaux pouvant former des liaisons hydrogène.

L'ensemble des interactions considérées sont résumées FIG. 1.14.

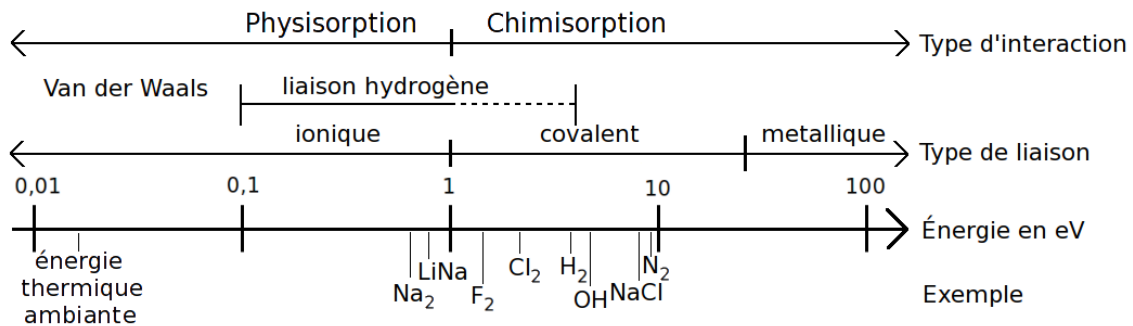


FIG. 1.14 – Représentation des gammes d'énergies pour chaque type d'interactions.

1.3 Différentes transductions pour capteurs de gaz

1.3.1 Capteur optique

Principe

Le principe de la transduction optique est fondé sur l'évolution des caractéristiques d'un matériau soumis à une source de lumière étalonnée, sous l'effet d'un réactif.

Si l'environnement autour du matériau sensible contient un élément réactif à l'élément sensible, des perturbations sur la surface induisent des modifications des propriétés de réflexion et de transmission de ce matériau et modifie donc les caractéristiques de l'onde traversant le matériau. Le spectre émis par la source lumineuse étalonnée se voit donc modifiée lors de l'interaction avec le matériau sensible et dépend des gaz environnants.

Dépôt sur lame de verre

Plusieurs techniques de mesure sont possibles. Une méthode simple consiste à déposer un matériau sensible en couche mince sur un substrat de verre et à mesurer la différence entre le spectre émis et le spectre reçu (FIG. 1.15) [44, 45].

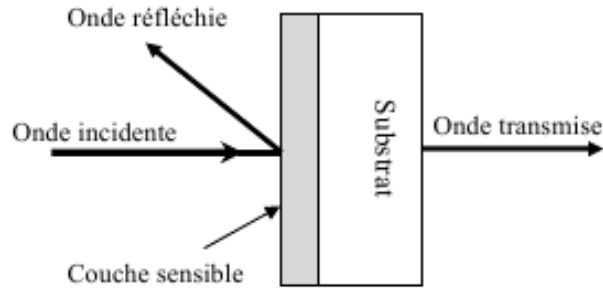


FIG. 1.15 – Schéma de principe d'une mesure optique en transmission et en réflexion [44].

Cette transduction vise à mesurer l'onde réfléchie ainsi que l'onde transmise pour la détermination de la concentration de l'espèce gazeuse à détecter.

Avantages	Inconvénients
2 signaux de mesure	perturbations par la lumière extérieure

TAB. 1.1 – Principaux avantages et inconvénients du capteur optique.

Utilisation d'une fibre optique

Une autre technique montre l'utilisation du matériau sensible comme fibre optique. La fibre optique ayant certaines caractéristiques dépendantes du matériau la composant, le signal transmis dans la fibre se verra influencé par la présence de gaz à proximité de la fibre optique (FIG. 1.16).

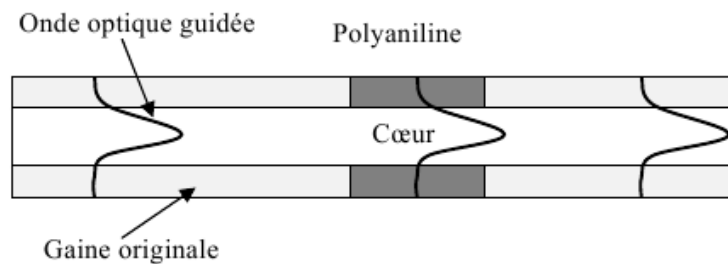


FIG. 1.16 – Schéma d'un capteur à fibre optique à base de polyaniline [44].

Avantages	Inconvénients
pas d'interférences gaz-laser	perturbations par la lumière extérieure

TAB. 1.2 – Principaux avantages et inconvénients des fibres optiques.

1.3.2 Capteurs acoustiques

Principe

Les capteurs acoustiques sont fondés sur les variations de la fréquence de résonance d'un matériau piézoélectrique sous l'effet d'une variation de masse. Selon que l'on considère des ondes de surface (SAW (Surface Acoustic Wave) ou de volume (BAW (Bulk Acoustic Wave))). Ce dispositif a été étudié par Sauerbrey en 1959 [46] et lui a permis d'établir l'équation (1.3) qui met en évidence l'effet de la masse sur la variation de la fréquence de résonance.

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{-2f_0\Delta m_s}{\sqrt{\mu_q\rho_q}} = \frac{-2\Delta m_s}{\rho_q\lambda_0} \quad (1.3)$$

où f_0 est la fréquence de résonance, Δf la variation de fréquence due à l'effet de masse, μ_q module de rigidité élastique transverse du quartz, ρ_q masse volumique du quartz, m_s masse surfacique, Δm_s variation de masse surfacique modélisant l'effet de masse [47].

Technique de conductivité par Ondes Acoustiques de Surface

Une mesure avec une structure de type SAW (Surface Acoustic Wave (Onde Acoustique de Surface)) est également très utilisée dans la détection des gaz. Ils comportent une paire d'électrodes interdigitées ; la première impose un champ électrique au cristal diélectrique, ce qui va provoquer la propagation d'une vibration dans le cristal ; celle-ci dépend de la présence du mesurande qui vient interagir avec la couche de matériau sensible qui recouvre le cristal piézo-électrique (FIG. 1.17). Après avoir subi cette déformation, l'onde rencontre la deuxième électrode qui convertit cette vibration en champ électrique. Ainsi la différence entre l'onde émise et l'onde reçue caractérise le matériau sensible en fonction du mesurande [48, 49, 50, 51, 52, 53, 54].

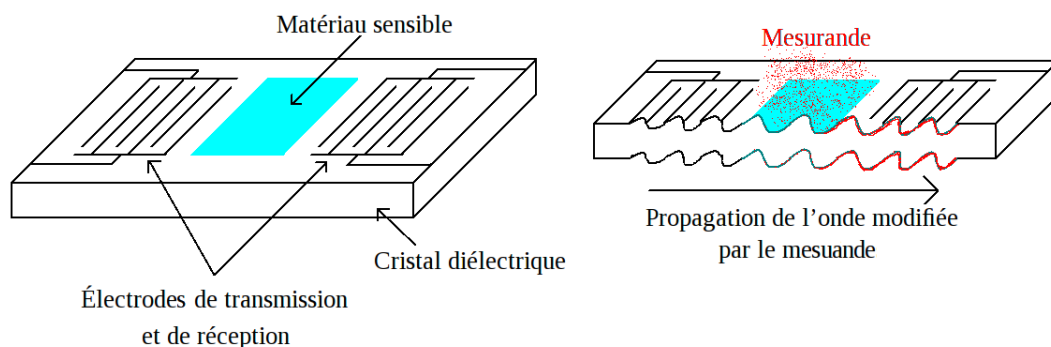


FIG. 1.17 – Schéma descriptif d'un capteur SAW à gauche, et vue en coupe du capteur lors de la propagation d'une onde à droite.

Beaucoup de systèmes utilisent plusieurs SAW en parallèle (FIG. 1.18) afin de pouvoir soustraire une valeur de référence, et ainsi exalter l'effet de l'interaction gaz-matériaux.

Les SAW fonctionnent à des fréquences de résonance qui dépendent de l'écart entre les électrodes, et des propriétés électromagnétiques du matériau [48, 52, 53, 55]. Les fréquences généralement utilisées se situent entre 40 MHz et 120 MHz [48, 50, 51, 52], mais, pour des structures réduites, peuvent être plus élevées, de 400 à 700 MHz [49, 53, 54, 55].

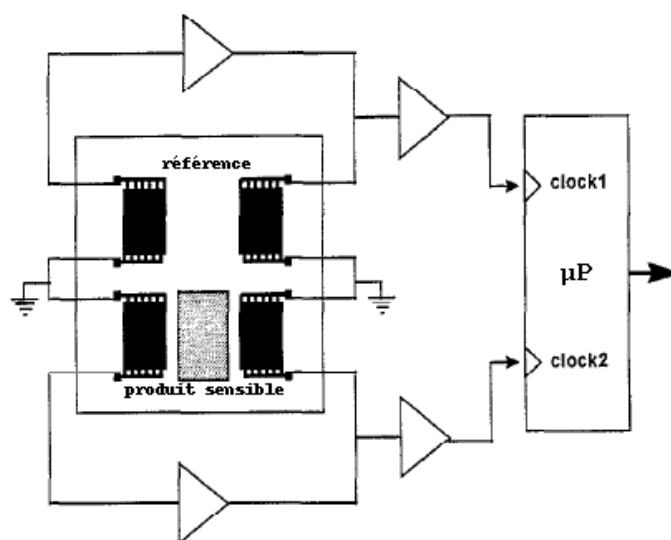


FIG. 1.18 – Principe d'un capteur SAW avec référence [52].

Avantages	Inconvénients
possibilité de présence d'une référence	instabilité thermique
utilisation de n'importe quel produit sensible	sensible aux vibrations

TAB. 1.3 – Principaux avantages et inconvénients d'utilisation de SAW.

1.3.3 Capteurs conductimétriques

Principe

Le capteur conductimétrique est fondé sur l'évolution des caractéristiques de conduction électrique d'un matériau sensible en présence d'une espèce cible. Cette évolution n'est visible que lorsque l'on applique un champ électrique sur le matériau et que l'on étudie l'évolution du courant en fonction du temps (FIG. 1.19).

Technique

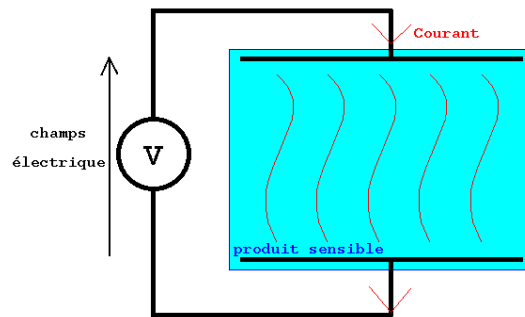


FIG. 1.19 – Principe de base d’un capteur conductimétrique.

La mesure la plus courante concerne les résistors dans lesquels un matériau sensible est déposé entre deux électrodes [15, 56]. L’application d’un champ électrique entre les deux électrodes provoque le passage du courant dans le matériau sensible, dont les caractéristiques dépendent du mesurande.

Pour ce système, en général la loi d’Ohm s’applique :

$$I = \frac{U}{R} \text{ et } R = \rho \frac{l}{S} \quad (1.4)$$

où I est en ampère, U en volt, R en Ω , ρ est la conductivité du matériau sensible en $\Omega.m$, l est la longueur entre les électrodes en m , S la surface en regard en m^2 et R en Ω .

La mesure du courant nous informe sur les variations de conductivité du matériau, provoquer par la présence de gaz.

Avantages	Inconvénients
simple de mise en œuvre	très grande résistance équivalente
utilisation de n’importe quel produit	produit trop épais => insensibilité
conducteur ou semi-conducteur	produit trop fin => hypersensibilité

TAB. 1.4 – Principaux avantages et inconvénients du résistor.

Afin d’améliorer le passage du courant, il est important de réduire la distance entre les électrodes, mais cela réduit la surface de détection sensible du capteur. La solution est donc l’utilisation d’électrodes interdigitées représentées FIG. 1.20. Largement utilisées avec plusieurs types de matériaux [14, 57, 58, 59, 60, 61], ces électrodes permettent de bénéficier de la surface souhaitée, d’une diminution de la résistance équivalente de la structure et donc d’un courant plus élevé pour une même tension.

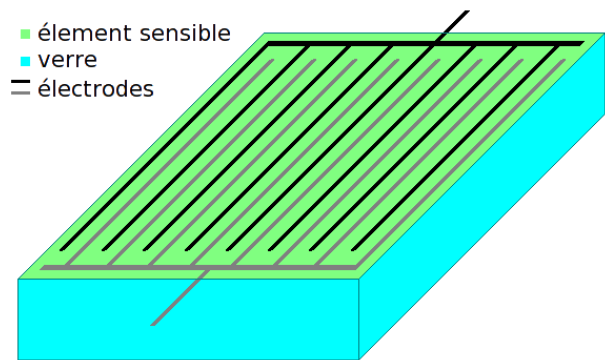


FIG. 1.20 – Schéma d'électrodes interdigitées avec produit sensible.

Avantages	Inconvénients
courant plus élevé pour une même épaisseur	produit trop épais => insensibilité
meilleur rapport signal sur bruit	produit trop fin => hypersensibilité
utilisation de produit conducteur ou semi-conducteur	champ disruptif plus facilement atteint
surface de détection de la taille souhaitée	

TAB. 1.5 – Principaux avantages et inconvénients des électrodes interdigitées.

Transistors à effet de champ (FET pour Field-Effect Transistor)

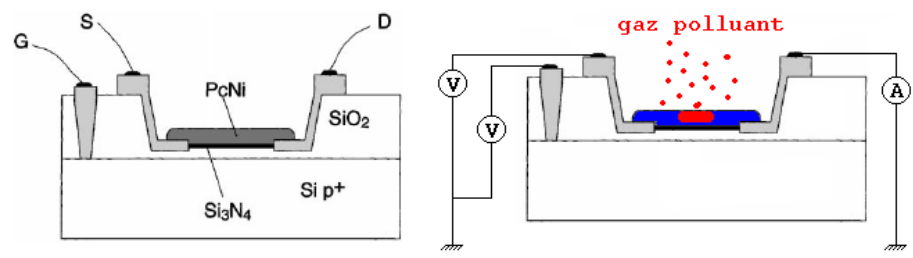


FIG. 1.21 – Vue de coupe d'un transistor à effet de champ utilisé comme détecteur d'ozone à base de phtalocyanine de nickel à gauche [62]. Principe de mesure à droite.

Les transistors à effet de champ, avec du silicium comme semi-conducteur, ont été utilisés comme capteur de gaz. Dans ce cas, la grille est recouverte d'un matériau sensible. L'absorption d'un gaz avec ce matériau entraîne une modification du potentiel de grille et donc une variation de courant source-drain du transistor [62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69]. Depuis quelques années, des capteurs conductimétriques ont été conçus sur le principe des transistors à effet de champ où le semi-conducteur est un matériau sensible. En particulier, des matériaux moléculaires peuvent ainsi être utilisés [65, 66], comme les phtalocyanines métallées [62, 63, 64] (FIG. 1.21), la polyaniline [67], ou des nano-tubes de carbone [68, 69].

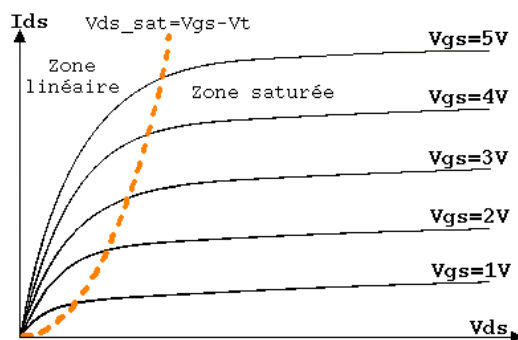


FIG. 1.22 – Caractéristique électrique d’un transistor FET.

Le capteur fonctionne dans la zone de saturation du transistor (FIG. 1.22), cela permet d’utiliser une zone où le courant est quasi-stable à partir du moment où une tension minimum d’alimentation du transistor est respectée.

Si le transistor est configuré convenablement, alors le courant ne dépendra que de la variation de la conductivité du matériau sensible en fonction de la nature et de la concentration du mesurande.

Avantages	Inconvénients
<p>courant stable dans la zone de saturation</p> <p>utilisation d’une faible quantité de produit</p> <p>grâce à l’amplification du courant</p>	<p>surface de détection faible</p>

TAB. 1.6 – Principaux avantages et inconvénients de l’utilisation de transistors à effet de champ.

1.3.4 Mesure par voie microonde

Le principe de la transduction microonde élaboré à Dijon repose sur la variation des propriétés diélectriques d’un matériau sensible soumis à une excitation électromagnétique en hyperfréquence en présence de gaz. La permittivité diélectrique d’un matériau est une grandeur complexe ($\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$) qui, dans la gamme des microondes, présente une forte variation (FIG. 1.23).

Toute interaction avec un gaz conduit à une variation de la permittivité sur une faible épaisseur du matériau sensible. Dans ces conditions, selon une géométrie assurant le passage d’une onde électromagnétique en hyperfréquence à travers cette couche de matériau, l’onde transmise sur le matériau, ainsi que l’onde réfléchie, sont modifiées, atténuées et/ou déphasées.

Avec une géométrie de structure propagatrice adaptée au domaine des microondes, les dimensions sont optimisées afin que l’influence de cette interaction matériau sensible-gaz entraîne une variation

significative de l'onde réfléchiée et/ou de l'onde transmise à travers ce matériau (FIG. 1.24).

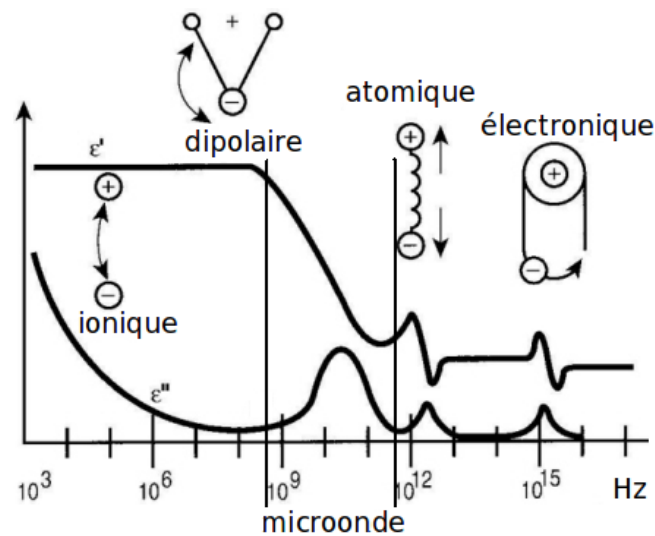


FIG. 1.23 – Évolution de la permittivité $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ en fonction de la fréquence [70].

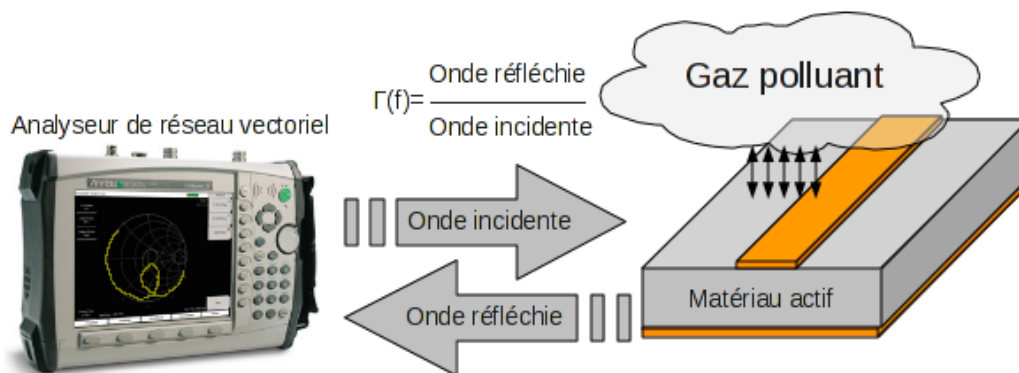


FIG. 1.24 – Dispositif de mesure.

La mesure est représentée par le rapport Γ de l'onde réfléchiée sur l'onde incidente, appelé coefficient de réflexion [11, 19]. Γ traduit les déformations que l'onde incidente a subies en se propageant la structure microonde.

La présence d'un mesurande, aux contacts du matériau sensible, fait varier la permittivité du diélectrique et donc l'impédance mesurée, dans toute la gamme de fréquences utilisées, de 1 à 8 GHz. Le capteur présenté FIG. 1.25 se compose d'un connecteur N dans lequel le matériau sensible joue le rôle de l'isolant. Le conducteur extérieur est parsemé d'orifices visant à favoriser l'interaction du gaz avec le matériau sensible. La faisabilité de cette technique de transduction a été mise en lumière durant le doctorat de Julien Jouhannaud [71]. Il s'agissait de mesurer l'influence de la présence de vapeurs de gaz en mode statique sur le coefficient de réflexion à l'entrée du capteur.

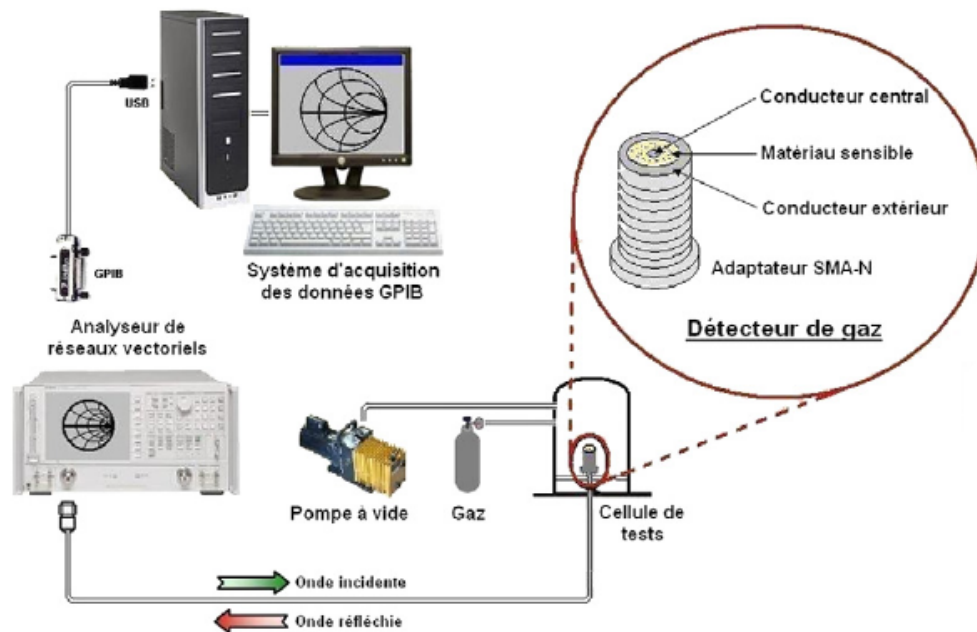


FIG. 1.25 – Capteur microonde capacimétrique et son banc de test mis au point par Julien Jouhannaud [71].

Avantages	Inconvénients
facile à mettre en œuvre réponse directe du capteur	grand volume de matériau sensible absorption très longue due à l'épaisseur

TAB. 1.7 – Principaux avantages et inconvénients du système.

1.4 Conclusion

La littérature est abondante dans le domaine des capteurs de gaz, mais la transduction microonde reste méconnue. Ceci s'explique par le nécessaire couplage fort entre l'électronique hyperfréquence et la chimie des matériaux. C'est l'objet de cette thèse que d'apporter un développement complémentaire à la transduction microonde. Dans le chapitre suivant, nous présentons les microondes et la transduction microonde.

Chapitre 2

Des microondes à la transduction microonde

Plan du chapitre

2.1 Les microondes	36
2.1.1 Applications industrielles	36
2.1.2 Spectre électromagnétique	37
2.1.3 La propagation des ondes selon Maxwell	38
2.1.4 Guides de propagation	46
Microstrip	49
CPW (Co-Planar Waveguide)	50
Autres structures	52
2.2 Transduction microonde – caractérisation diélectrique des matériaux	53
2.2.1 Caractérisation diélectrique des matériaux à faible perte	53
Mesure par guide d'onde	53
Mesure par élément résonant	54
2.2.2 Applications étudiées au sein de l'équipe GERM	56
Détection de défauts dans les matériaux composites	56
Microscopie microonde	58
Mesure de polluants	61
2.3 Conclusion	62

Ce chapitre donne une présentation des microondes et leurs applications. Après discussion sur l'évolution de la permittivité dans cette gamme de fréquences selon Ramo, l'étude de la propagation des ondes identifie les paramètres caractéristiques régissant cette propagation. Elle a également permis de définir différents systèmes de guide d'onde. Ils sont définis par leurs équations mettant en avant une dépendance aux paramètres caractéristiques du matériau environnant. Ainsi une variation des caractéristiques du matériau provoque une variation de la propagation de l'onde transmise et réfléchie.

2.1 Les microondes

2.1.1 Applications industrielles

Dans le monde de l'industrie, les microondes sont principalement utilisées dans trois domaines. Le premier est celui des télécommunications [19], avec les satellites, les RFID (Radio Frequency Identification) (FIG. 2.1), et autres antennes, développées depuis plus de 100 ans, grâce aux études de Tesla sur la transmission de signaux électriques sans fil [72, 73, 74], jusqu'aux technologies actuelles. Le deuxième domaine d'utilisation concerne le chauffage par microondes [19], avec comme utilisation la plus commune, les fours microondes utilisés dans le grand public, mais aussi pour les procédés de synthèse chimique [19, 75, 76, 77, 78]. Un domaine aussi largement étudié est la circuiterie haute fréquence,

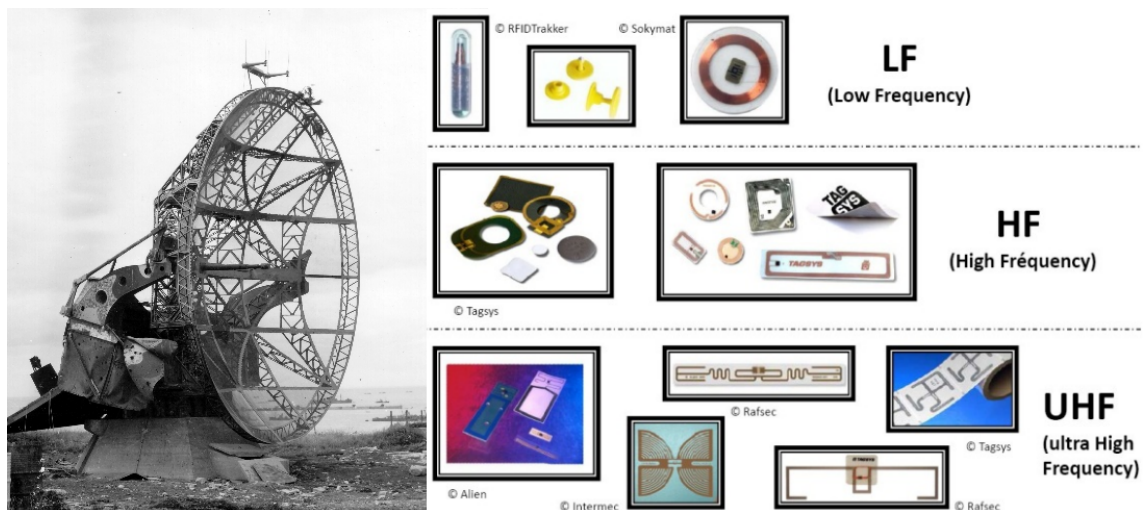


FIG. 2.1 – Radar utilisé durant la seconde guerre mondiale (à gauche) et exemples de tags RFID (à droite).

comme les radars, les filtres UHF (Ultra Haute Fréquence), mais également pour les blindages des structures sensibles aux bruits environnants.

Ces différentes applications, notamment dans les procédés de synthèse chimique, permettent de

mettre en évidence les interactions entre la matière et les ondes. Une mesure de l'évolution de cette onde, de son absorption par la matière, rend compte de l'évolution du procédé. Ce principe va être utilisé ici pour la mesure des polluants atmosphériques.

2.1.2 Spectre électromagnétique

Les microondes ne sont qu'une partie du spectre électromagnétique et représentent les longueurs d'onde de 1 m à 0,1 mm, soit 300 MHz à 300 GHz (FIG. 2.2). Dans cette gamme de fréquences, il est

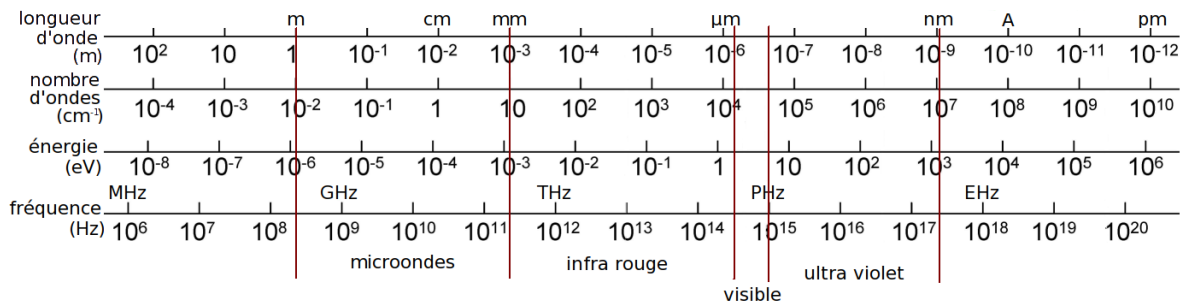


FIG. 2.2 – Spectre électromagnétique.

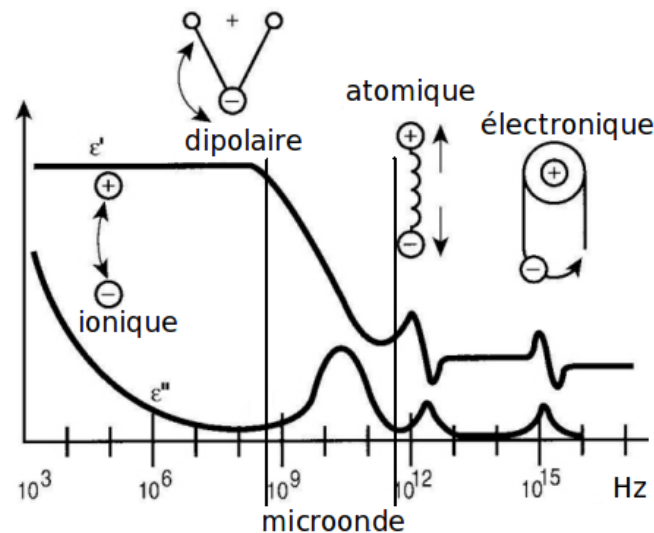


FIG. 2.3 – Évolution de la permittivité $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ en fonction de la fréquence [70].

intéressant de voir que la permittivité subit des variations importantes et différentes pour les parties réelle et imaginaire de la permittivité. L'étude menée par Ramo et al. [70] montre l'évolution de la permittivité en fonction de la fréquence, pour un matériau diélectrique hypothétique (FIG. 2.3). Ils rapportent la permittivité à la polarisabilité du matériau et montrent que la polarisabilité d'une molécule dépend de la somme de trois termes représentant les contributions électronique, ionique et du moment dipolaire

permanent.

De manière synthétique, les comportements électrique et magnétique à l'échelle macroscopique d'un matériau non conducteur est décrit au moyen de deux grandeurs, la permittivité diélectrique ϵ et la perméabilité magnétique μ . Tandis que la permittivité décrit le comportement du matériau soumis à un champ électrique, la perméabilité traduit le comportement, sur le même matériau, soumis à un champ magnétique. Dans le cas des matériaux conducteurs, la propagation de l'onde est localisée dans ces matériaux et dépend principalement de la conductivité σ . Cette propagation est également influencée par les propriétés des matériaux diélectriques environnants.

La polarisation macroscopique décrit le processus de déplacement limité des charges libres. Elle peut être rencontrée dans les diélectriques liquides et solides, surtout ceux ayant une structure non-homogène ou amorphe. La polarisation s'établit lentement, selon le type de matériau et des conditions de mesure (température, hygrométrie, etc). Le courant de déplacement qui l'accompagne, lorsqu'une tension est appliquée, peut être observé pendant quelques millisecondes jusqu'à des centaines d'heures. La polarisation macroscopique dans les diélectriques solides résulte de l'accumulation des ions au voisinage des électrodes. Dans les diélectriques solides, le mouvement des charges est limité par la présence de pièges ou de barrière de potentiel. Ces deux phénomènes résultent de la non-homogénéité du matériau.

2.1.3 La propagation des ondes selon Maxwell

La circuiterie microonde est fondée sur les équations définies par James Clerk Maxwell en 1865, qui lui ont permis de mettre au point 20 équations à 20 inconnues, régissant la propagation des ondes électromagnétiques [79]. Ces équations ont été réalisées sur la base de plusieurs travaux, d'Ampère, Coulomb, Faraday, Franklin, Gauss, Helmholtz, Neumann, Ørsted, Thomson, Weber, notamment. Ce n'est que vers les années 1900 que Heaviside [80] et Gibbs [81] permettent de réduire l'écriture des équations de Maxwell sous la forme connue de nos jours, grâce à l'écriture du quaternion de Hamilton [82], $i^2 = j^2 = k^2 = ijk = -1$, représentant les complexes en trois dimensions et permettant d'introduire une dérivée partielle tridimensionnelle sans partie scalaire, l'opérateur quaternion : $\vec{\nabla} = \frac{\partial}{\partial x_i} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial x_k} \vec{k}$.

Nous avons rassemblé dans le tableau TAB. 2.1, les différents paramètres pris en compte dans les équations de Maxwell, avec leur notation actuelle et les unités correspondantes.

En général, les équations de Maxwell sont représentées par la divergence ($\vec{\nabla} \bullet$) et le rotationnel ($\vec{\nabla} \times$) du vecteur d'excitation électrique (\vec{E}) et magnétique (\vec{B}). Ces équations sont obtenues par plusieurs équations et relations citées ci-dessous, utilisant les différentes variables résumées dans le tableau 2.1 :

Équation de Maxwell-Ampère :

Descriptions	Notations	unités
Vecteur potentiel magnétique	$\vec{A} \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \\ A_z \end{pmatrix}$	$\frac{Vs}{m}$
Vecteur d'excitation magnétique	$\vec{B} \begin{pmatrix} B_x \\ B_y \\ B_z \end{pmatrix}$	T ou $\frac{Vs}{m^2}$
Vecteur d'induction magnétique	$\vec{H} \begin{pmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{pmatrix}$	$\frac{A}{m}$
Vecteur d'excitation électrique	$\vec{E} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$	$\frac{V}{m}$
Vecteur d'induction électrique	$\vec{D} \begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix}$	$\frac{As}{m^2}$
Vecteur densité de courant	$\vec{j} \begin{pmatrix} j_x \\ j_y \\ j_z \end{pmatrix}$	$\frac{A}{m^2}$
Vecteur densité totale de courant	$\vec{J} \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{pmatrix}$	$\frac{A}{m^2}$
Vecteur vitesse du conducteur mobile	$\vec{v} \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix}$	$\frac{m}{s}$
Force de Lorentz	$\vec{F} \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix}$	N
Densité volumique de charges libres	ρ	$\frac{C}{m^3}$
Potentiel électrique	ϕ	V
Permittivité diélectrique	ϵ	$\frac{As}{Vm}$ ou $\frac{F}{m}$
Perméabilité magnétique	μ	$\frac{Vs}{Am}$ ou $\frac{H}{m}$
Conductivité électrique	σ	$\frac{A}{Vm}$ ou $\frac{1}{\Omega m}$

TAB. 2.1 – Variables utilisées pour les équations de Maxwell.

Cette équation met en évidence la relation entre le vecteur d'induction électrique (\vec{D}), le vecteur densité de courant (\vec{j}) et le vecteur densité totale de courant (\vec{J}), composé des deux.

$$\vec{J} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.1)$$

Relation entre excitation et induction magnétiques :

Cette relation relie le vecteur d'excitation magnétique (\vec{B}) et le vecteur d'induction magnétique (\vec{H}) en fonction de la perméabilité magnétique. Cette équation met en évidence la perturbation de la perméabilité sur l'induction magnétique.

$$\mu \vec{H} = \vec{\nabla} \times \vec{A} = \vec{B} \quad (2.2)$$

Relation entre la densité de courant et l'induction magnétique :

Cette relation permet d'exprimer le vecteur d'induction magnétique (\vec{H}) en fonction de la densité totale de courant (\vec{J}) :

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J} \quad (2.3)$$

Relation entre excitation et induction électriques :

Cette relation relie le vecteur d'excitation électrique (\vec{E}) et le vecteur d'induction électrique (\vec{D}) en fonction de la permittivité diélectrique. Cette équation met en évidence la perturbation de la permittivité sur l'induction électrique.

$$\epsilon \vec{E} = \vec{D} \quad (2.4)$$

L'équation 2.1 et les relations 2.2, 2.3 et 2.4 permettent d'exprimer le $\vec{\nabla} \times \vec{B}$:

$$\begin{aligned} \vec{J} &= \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \\ \downarrow & \quad \downarrow \quad \downarrow \\ \vec{\nabla} \times \vec{H} &= \vec{j} + \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \\ \downarrow & \quad \downarrow \quad \downarrow \\ \vec{\nabla} \times \vec{B} &= \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Équation de Maxwell-Gauss :

Cette équation relie la quantité de charges électriques libres (ρ) en chaque point et le vecteur d'induction électrique (\vec{D}) à proximité.

$$-\rho = \vec{\nabla} \cdot \vec{D} \quad (2.6)$$

Il est important de noter que comme $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$, alors les charges électriques libres sont directement liées à la permittivité. C'est ce qui explique l'effet capacitif. Ainsi la capacité présente entre les lignes de nos capteurs permet de mettre en évidence la permittivité du matériau sensible traversé par les lignes de champ électrique.

Cette équation 2.6 à été associée à la relation 2.4, permettant d'exprimer directement $\vec{\nabla} \cdot \vec{E}$:

$$\begin{aligned} -\rho &= \vec{\nabla} \cdot \vec{D} \\ \downarrow & \quad \downarrow \\ -\rho &= \vec{\nabla} \cdot \epsilon_0 \vec{E} \\ \downarrow & \quad \downarrow \\ -\frac{\rho}{\epsilon_0} &= \vec{\nabla} \cdot \vec{E} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Les équations $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = -\frac{\rho}{\epsilon_0}$ et $\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$ représentent le lien entre le champ électromagnétique et les charges fixes ou mobiles.

Lois de l'induction de Faraday :

La première loi est l'équation de Maxwell-Faraday, qui exprime directement le rapport entre le vecteur d'excitation électrique (\vec{E}) et le vecteur d'excitation magnétique (\vec{B}) :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.8)$$

La deuxième loi est la conservation du flux magnétique, qui est un paramètre intrinsèque du champ magnétique :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.9)$$

Ces lois, associées à la relation 2.2, permettent de définir le vecteur d'excitation électrique (\vec{E}), en fonction du vecteur potentiel magnétique (\vec{A}) :

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \downarrow & \quad \downarrow \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\vec{\nabla} \times \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \\ \downarrow & \quad \downarrow \\ \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Ainsi le champ $\vec{E} + \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = 0$ est à circulation conservative. Il existe alors une fonction scalaire, appelée potentiel électrique (φ), telle que :

$$\vec{E} + \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = -\vec{\nabla} \varphi \quad (2.11)$$

L'application de la force de Lorentz permet d'introduire le mouvement du conducteur :

$$\vec{F} = q \left(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B} \right) \quad (2.12)$$

Ce qui permet d'introduire un facteur supplémentaire dans le vecteur d'excitation électrique (\vec{E}) dans un corps en mouvement, comme étant le résultat du déplacement (\vec{v}) du corps dans le vecteur d'induction magnétique (\vec{B}), la variation du vecteur potentiel magnétique (\vec{A}) et la variation du potentiel électrique (φ) de part et d'autre du champ.

$$\vec{E} = \vec{v} \times \vec{B} - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \vec{\nabla} \varphi \quad (2.13)$$

Deux autres lois sont également définies. La loi d'Ohm généralisée et la loi de conservation de la charge.

Loi d'Ohm généralisée :

Cette loi donne la relation entre le vecteur densité de courant (\vec{j}) et le vecteur d'excitation électrique (\vec{E}) qu'il produit.

$$\sigma \vec{E} = \vec{j} \quad (2.14)$$

Cette loi met en évidence la déformation de l'onde par la conductivité du matériau qu'elle traverse.

Loi de conservation de la charge :

Cette équation exprime la relation entre l'augmentation, ou la diminution, de charge électrique libre (ρ) et le vecteur densité totale de courant (\vec{J}) à proximité.

$$-\frac{\partial \rho}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \vec{J} \quad (2.15)$$

La conservation de la charge n'apparaît pas directement, mais on remarque que comme $\vec{J} = \vec{\nabla} \times \vec{H}$, alors l'équation devient $\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{H}$, et comme $\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \times = 0$, alors $-\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$. Donc la charge se conserve avec le temps.

Les équations 2.1 à 2.15 définissent le passage d'une onde dans un matériau ; lorsque l'onde a traversé le matériau, alors elle est déformée, correspondant à une signature de ce matériau. L'onde dépend donc des caractéristiques du matériau, la perméabilité magnétique μ , la permittivité diélectrique ϵ et la conductivité σ , comme décrit dans les équations 2.2, 2.4 et 2.14, respectivement : $\boxed{\mu \vec{H} = \vec{B}}$, $\boxed{\epsilon \vec{E} = \vec{D}}$ et $\boxed{\sigma \vec{E} = \vec{j}}$.

Les différentes équations de Maxwell, représentées par la divergence ($\vec{\nabla} \bullet$) et le rotationnel ($\vec{\nabla} \times$) du vecteur d'excitation électrique (\vec{E}) et magnétique (\vec{B}), sont résumées ci-dessous :

$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$	Équation de Maxwell-Faraday	(2.16)
$\vec{\nabla} \bullet \vec{B} = 0$	Équation de conservation du flux magnétique	
$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$	Équation de Maxwell-Ampère	
$\vec{\nabla} \bullet \vec{E} = -\frac{\rho}{\epsilon_0}$	Équation de Maxwell-Gauss	

La résolution de ces équations dans le vide, donc sans charge ni densité de courant, permet de mettre à jour les équations de propagation d'une onde selon un axe et par rapport au temps. Par exemple si

$$\vec{E} = \begin{cases} E_x = 0 \\ E_y = E \\ E_z = 0 \end{cases} \text{ et } \vec{B} = \begin{cases} B_x = 0 \\ B_y = 0 \\ B_z = B \end{cases} \text{ alors}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\partial \vec{E}}{\partial y} = 0$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = \frac{\partial \vec{B}}{\partial y} = 0$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = \begin{vmatrix} -\frac{\partial \vec{E}}{\partial z} \\ 0 \\ \frac{\partial \vec{E}}{\partial x} \end{vmatrix} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \Rightarrow \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{\partial \vec{E}}{\partial x} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \end{vmatrix} \quad (2.17)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \begin{vmatrix} \frac{\partial \vec{B}}{\partial y} \\ \frac{\partial \vec{B}}{\partial x} \\ 0 \end{vmatrix} = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \Rightarrow \begin{vmatrix} 0 \\ -\frac{\partial \vec{B}}{\partial x} = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \\ 0 \end{vmatrix}$$

Ces équations montrent que l'onde ne dépend ni de y ni de z et se propage selon x et t . La mise en relation de ces deux résultats permet de définir chacune des parties en fonction de x et t .

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial x^2} \frac{1}{\epsilon_0 \mu_0}$$

$$\frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial x^2} \frac{1}{\epsilon_0 \mu_0} \quad (2.18)$$

Ces équations représentent les équations différentielles caractéristiques pour une onde se propageant sur l'axe x de la forme : $\frac{\partial^2 \vec{\xi}}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \vec{\xi}}{\partial x^2} v^2$ où v est la vitesse de propagation de l'onde.

Supposant dans les structures mises en jeu dans le domaine des microondes une propagation d'un champ électromagnétique quasi T.E.M. (Transverse ElectroMagnetic), il est possible d'avoir une approche de type circuiterie.

Lorsque la longueur de la ligne est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde λ , la tension et le courant varient le long de la ligne. La longueur d'onde λ est égale à :

$$\lambda = \frac{c}{f \sqrt{\epsilon_{eff}}} \quad (2.19)$$

Pour étudier ces variations, le guide de propagation est représenté par une infinité de tronçons, de taille inférieure à $\lambda/10$ (FIG. 2.4). Chaque tronçon représente un système RLCG dont chaque élément est associé à une caractéristique des matériaux :

- la résistance R à σ du conducteur

- l'inductance L à μ autour du conducteur
- la capacité C à ϵ autour du conducteur
- la résistance G à σ autour du conducteur, représentant les pertes dans le diélectrique

La propagation de l'onde dépend de tous ces éléments [83, 11, 70, 84, 85].

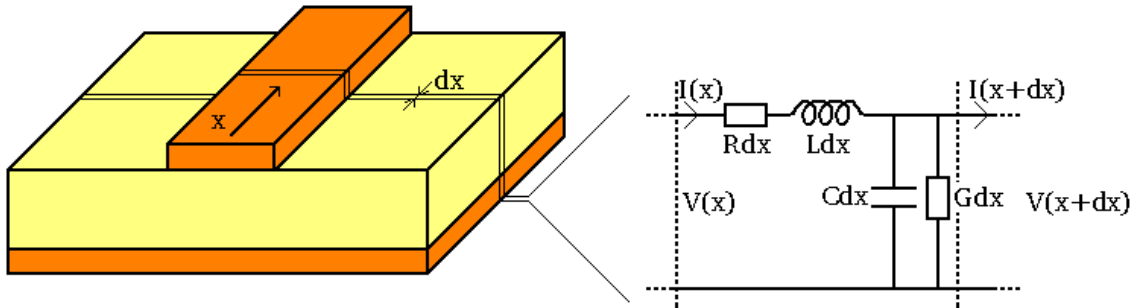


FIG. 2.4 – Représentation d'un tronçon de ligne avec les éléments RLCG.

Cette approche permet de calculer la tension et le courant en tout point de la ligne, d'une distance x de l'origine et à l'instant t :

$$\frac{\partial V(x,t)}{\partial x} = -L \frac{\partial I(x,t)}{\partial t} - RI(x,t) \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial I(x,t)}{\partial x} = -C \frac{\partial V(x,t)}{\partial t} - GV(x,t) \quad (2.21)$$

Le développement des équations 2.20 et 2.21 permet d'obtenir les équations des télégraphistes :

$$\frac{\partial^2 V(x,t)}{\partial x^2} = LC \frac{\partial^2 V(x,t)}{\partial t^2} + (RC + LG) \frac{\partial V(x,t)}{\partial t} + RGV(x,t) \quad (2.22)$$

$$\frac{\partial^2 I(x,t)}{\partial x^2} = LC \frac{\partial^2 I(x,t)}{\partial t^2} + (RC + LG) \frac{\partial I(x,t)}{\partial t} + RGI(x,t) \quad (2.23)$$

Dans le cas de l'étude d'une fréquence, le signal incident est de forme sinusoïdale, avec $\bar{v} = V(x)e^{j\omega t}$ et $\bar{i} = I(x)e^{j\omega t}$, ainsi les équations 2.20, 2.21, 2.22 et 2.23 deviennent :

$$\frac{\partial V(x,t)}{\partial x} = -(R + jL\omega)\bar{i} \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial I(x,t)}{\partial x} = -(G + jC\omega)\bar{v} \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial^2 V(x,t)}{\partial x^2} = (R + jL\omega)(G + jC\omega)\bar{v} \quad (2.26)$$

$$\frac{\partial^2 I(x,t)}{\partial x^2} = (R + jL\omega)(G + jC\omega)\bar{i} \quad (2.27)$$

Les équations 2.26 et 2.27 font apparaître la constante de propagation $\gamma = \sqrt{(R + jL\omega)(G + jC\omega)}$ permettant une simplification pour avoir :

$$\frac{\partial^2 V(x,t)}{\partial x^2} = \gamma^2 \bar{v} \quad (2.28)$$

et

$$\frac{\partial^2 I(x,t)}{\partial x^2} = \gamma^2 \bar{i} \quad (2.29)$$

La résolution de maxwell permet de définir γ en fonction de μ , ϵ et σ :

$$\gamma = \sqrt{(R + jL\omega)(G + jC\omega)} = \sqrt{j\omega\mu(\sigma + j\omega\epsilon)} \quad (2.30)$$

Comme γ est de nature complexe, il peut être présenté sous la forme $\alpha + j\beta$, où α et β peuvent être exprimés en fonction des éléments RLGC, ou en fonction des caractéristiques des matériaux μ , ϵ , σ et en fonction de la pulsation $\omega = 2\pi f$, avec f la fréquence de l'onde.

$$\begin{aligned} \alpha &= \omega\sqrt{\mu\epsilon} \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{\sigma^2}{\epsilon^2\omega^2}} - 1 \right)} = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{(R^2 + L^2\omega^2)(G^2 + C^2\omega^2)} + (RG - LC\omega^2) \right)} \\ \beta &= \omega\sqrt{\mu\epsilon} \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{\sigma^2}{\epsilon^2\omega^2}} + 1 \right)} = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{(R^2 + L^2\omega^2)(G^2 + C^2\omega^2)} - (RG - LC\omega^2) \right)} \end{aligned} \quad (2.31)$$

La résolution des équations 2.28 et 2.29 fait apparaître deux couples (tension, courant) associés à l'onde incidente (V_i, I_i) et l'onde réfléchie (V_r, I_r) sur la ligne :

$$V(x) = V_i e^{-\gamma x} + V_r e^{\gamma x} \quad (2.32)$$

et

$$I(x) = I_i e^{-\gamma x} + I_r e^{\gamma x} \quad (2.33)$$

Les équations 2.32 et 2.33 mettent en évidence la dépendance de l'onde avec la constante de propagation γ , la distance parcourue et le sens de propagation.

Pour nos capteurs, les ondes incidente et réfléchie sont mesurées par un analyseur de réseau vectoriel, pour donner le coefficient de réflexion $\Gamma(f)$ représentant les caractéristiques du capteur en fonction de la fréquence.

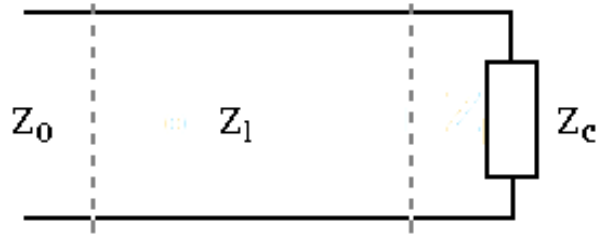


FIG. 2.5 – Représentation d’une ligne de transmission. Z_0 représente l’impédance du générateur, Z_l l’impédance caractéristique de la ligne et Z_c l’impédance de la charge.

Le coefficient de réflexion est lié aux impédances du système, présenté FIG. 2.5. L’impédance Z_0 est imposée par le générateur et vaut 50Ω . L’impédance caractéristique en tout point s’exprime en fonction des paramètres RLCG :

$$Z_l = \sqrt{\frac{R + jL\omega}{G + jC\omega}} \quad (2.34)$$

La ligne de transmission utilisée est une ligne coaxiale de 50Ω fonctionnant jusqu’à 18 GHz . Lors d’une mesure ses caractéristiques sont fixes. Ainsi la mesure du coefficient de réflexion correspond à la mesure de la charge, correspondant aux paramètres RLCG du capteur et donc aux paramètres μ , ε et σ du capteur à un instant t .

L’équation 2.35 du coefficient de réflexion montre l’importance de choisir une valeur initiale de l’impédance de charge égale à l’impédance de ligne, afin que la réflexion soit totale ($\Gamma = 0$). La manipulation de cette équation donne l’impédance de la charge en fonction de l’impédance de ligne et du coefficient de réflexion Γ vu par l’analyseur. Comme Z_l est fixe, les variations de Γ correspondent à la variation de Z_c .

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{Z_c - Z_l}{Z_c + Z_l} \\ Z_c &= Z_l \frac{1 + \Gamma}{1 - \Gamma} \end{aligned} \quad (2.35)$$

Les mesures de variations de la charge représentent directement les variations des propriétés de la circuiterie. Si un seul des matériaux présents dans la circuiterie voit ses caractéristiques varier en fonction du temps alors la mesure de la variation correspondra directement à celle du matériau.

2.1.4 Guides de propagation

L’exploitation des hautes fréquences implique l’utilisation de guides de propagation, permettant de "contrôler" l’évolution spatiale de l’onde d’une manière bien connue, afin d’obtenir des structures

comme des filtres, des coupleurs, des résonateurs, des antennes, etc. Chaque structure dépend de sa géométrie, mais également du métal et du diélectrique qui la composent.

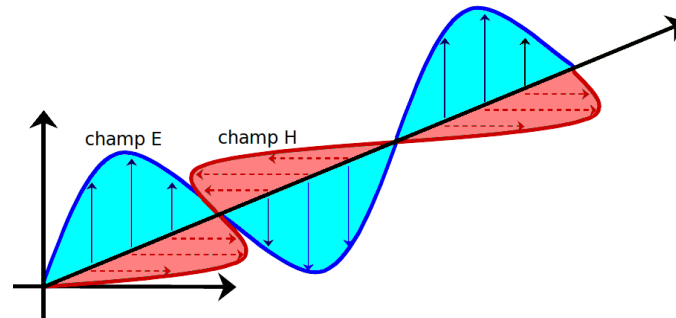


FIG. 2.6 – Propagation d’une onde électromagnétique en espace libre.

La propagation des ondes en espace libre (FIG. 2.6) est la base de l’étude de la propagation des ondes. L’apparition de la réflexion sur les métaux a permis de définir la propagation en espace réduit, soit un guide d’onde (FIG. 2.7), contrôlé par des parois métalliques jouant le rôle de réflecteur. Pour des raisons expérimentales, nous limiterons nos études à la gamme de fréquences de 1 à 10 GHz. Nous avons choisi d’utiliser les lignes microruban et les guides d’onde coplanaires, plus adaptés aux dépôts de matériaux sensibles par les techniques usuelles. La ligne microruban ou microstrip est à la base de l’électronique actuelle. Sa structure planaire permet par exemple le montage de composants en surface. Elle est composée d’une ligne de propagation déposée sur un diélectrique équipé d’un plan de masse.

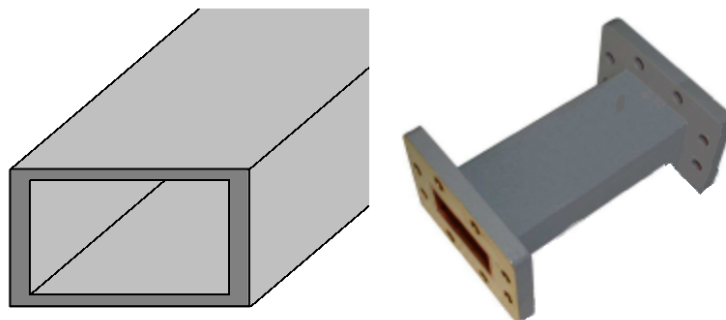


FIG. 2.7 – Représentation et image d’un guide d’onde.

Un guide d’onde coplanaire possède l’avantage par rapport à la ligne microruban d’être moins dispersif. Dans ce dispositif, un autre plan de masse est disposé de part et d’autre de la ligne. Ce procédé permet de protéger la ligne des éventuelles perturbations électromagnétiques des lignes environnantes (diaphonie).

Les équations des structures hautes fréquences font généralement apparaître ϵ_{eff} , correspondant à

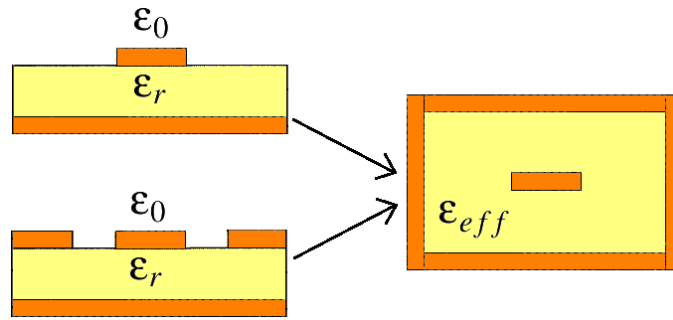


FIG. 2.8 – Représentation de la permittivité effective à droite par rapport aux structure de base à gauche. ϵ_r est la permittivité du substrat, ϵ_0 est la permittivité de l'air et ϵ_{eff} la permittivité effective du milieu théorique linéaire, homogène et isotrope.

la permittivité effective du milieu. Cette permittivité correspond à un système linéaire, homogène et isotrope (LHI), sans séparation en domaines, avec des constantes diélectriques différentes (FIG. 2.8). À partir de chaque dispositif, il est possible de se ramener à son système LHI équivalent, caractérisé par un ϵ_{eff} qui permet le calcul de son impédance.

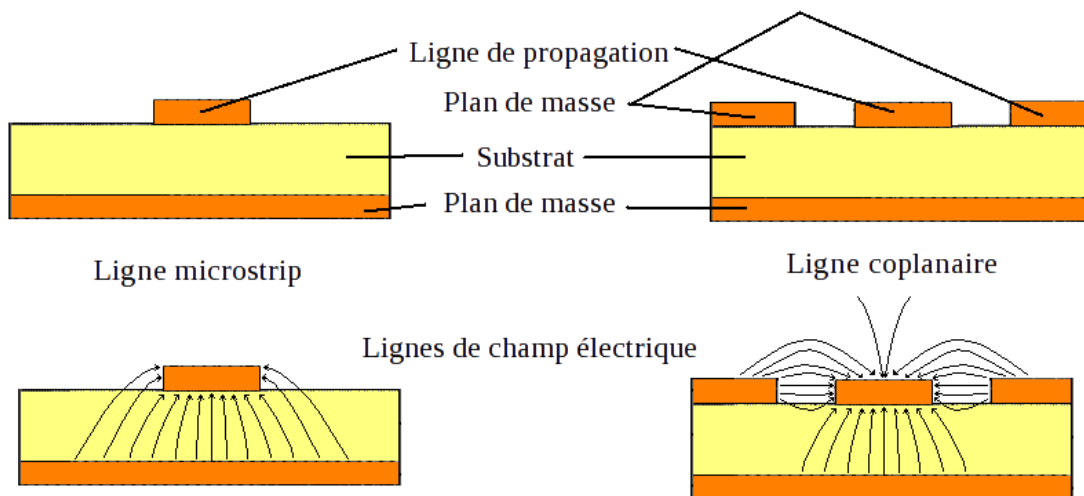


FIG. 2.9 – Vue de coupe d'une ligne microstrip (à gauche) et d'une ligne coplanaire (à droite); en haut, les différents éléments les composant, en bas, représentations des lignes de champ électrique.

Si le substrat est composé de plusieurs matériaux, la mesure correspond donc à l'ensemble des matériaux présents [86, 87, 88, 89]. Le calcul de la permittivité ϵ_r du matériau sensible dépend de la structure géométrique de la circuiterie. La relation entre ϵ_{eff} et ϵ_r doit être déterminée pour chaque structure. Les équations permettent de caractériser les différentes structures de propagation guidée utilisées dans le domaine des microondes et de représenter les lignes de champ \vec{E} et \vec{H} électromagnétique autour de

la circuiterie pour déterminer la zone où l'onde est la plus présente (FIG. 2.9). En général, les lignes de champ sont déterminées par simulation. Les équations de Maxwell sont définies dans l'espace, prenant en compte les propriétés des matériaux, vide, air, verre, cuivre, etc...

Microstrip

La ligne microstrip est une des lignes les plus étudiées, principalement pour la création de circuits électroniques hautes fréquences. Elle est composée d'une ligne de propagation et d'un plan de masse situé de part et d'autre d'un isolant. La vue en coupe d'une ligne microstrip est représentée FIG. 2.10. L'impédance caractéristique de la ligne Z_l (en Ω) de cette structure peut s'exprimer en fonction des paramètres géométriques de la ligne et de la permittivité effective du milieu (équ 2.36).

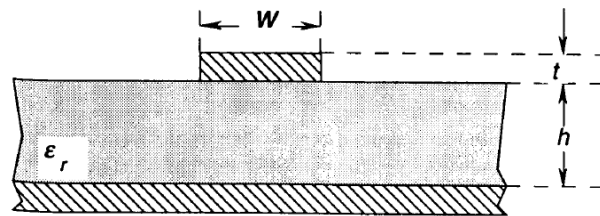


FIG. 2.10 – Ligne de propagation de type microstrip. W est la largeur de la ligne de propagation, h la hauteur du substrat, t l'épaisseur du cuivre et ϵ_r la permittivité relative du substrat. [85]

Les équations sont tirées du livre "Transmission Line Design Handbook"(page 93–95) par Wadell [85].

$$Z_l = \frac{30\sqrt{2}}{\sqrt{\epsilon_{eff} + 1}} \ln \left\{ 1 + \frac{4h}{w'} \left[\frac{14 + \frac{8}{\epsilon_{eff}}}{11} \frac{4h}{w'} + \sqrt{\left(\frac{14 + \frac{8}{\epsilon_{eff}}}{11} \right)^2 \left(\frac{4h}{w'} \right)^2 + \frac{1 + \frac{1}{\epsilon_{eff}}}{2} \pi^2} \right] \right\} \text{ en } \Omega \quad (2.36)$$

où ϵ_{eff} vaut :

Pour $\frac{w}{h} \leq 1$:

$$\epsilon_{eff} = \frac{\epsilon_r + 1}{2} + \frac{\epsilon_r - 1}{2} \left[\left(1 + \frac{12h}{w} \right)^{-0.5} + 0.004 \left(1 - \frac{w}{h} \right)^2 \right] \quad (2.37a)$$

Pour $\frac{w}{h} \geq 1$:

$$\epsilon_{eff} = \frac{\epsilon_r + 1}{2} + \frac{\epsilon_r - 1}{2} \left(1 + \frac{12h}{w} \right)^{-0.5} \quad (2.37b)$$

et w' vaut :

$$w' = w + \Delta w = w + \frac{t}{\pi} \left(\frac{1 + \frac{1}{\epsilon_r}}{2} \right) \ln \left[4e \left(\left(\frac{t}{h} \right)^2 + \left(\frac{\frac{1}{\pi}}{\frac{w}{t} + 1.1} \right)^2 \right)^{-0.5} \right] \quad (2.38a)$$

w' est une largeur fictive qui permet de prendre en compte la courbure des lignes de champ sur les bords du conducteur, venant de son épaisseur.

CPW (Co-Planar Waveguide)

Une évolution de la ligne microstrip utilisée est la ligne coplanaire (angl. co-planar waveguide), car l'ajout de plan de masse de chaque côté de la ligne de propagation permet de protéger la ligne d'une éventuelle diaphonie. La vue en coupe d'une ligne coplanaire avec plan de masse est représentée FIG. 2.11. Les équations associées à cette structure (équ 2.39 et 2.40), tirées du livre "Transmission Line Design Handbook" par Wadell (page 79) [85], permettent d'exprimer, comme précédemment, Z_l et ϵ_{eff} .

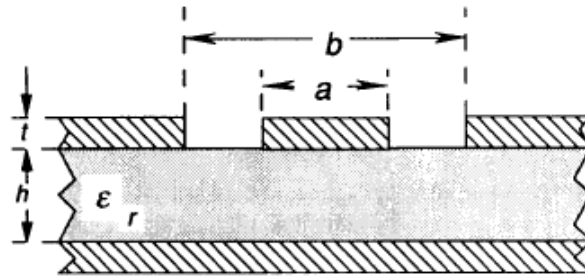


FIG. 2.11 – Guide d'onde coplanaire avec plan de masse. a est la largeur de la ligne de propagation, b la largeur dans laquelle la ligne de propagation est centrée, h la hauteur du substrat, t l'épaisseur du conducteur, généralement du cuivre et ϵ_r la permittivité relative du substrat [85].

$$Z_l = \frac{60 \pi}{\sqrt{\epsilon_{eff}}} \frac{1}{\frac{K(k)}{K(k')} + \frac{K(k_1)}{K(k'_1)}} \quad (2.39)$$

où la fonction $K()$ est une intégrale elliptique (Annexe B) avec les paramètres suivants :

$$k = \frac{a}{b} \quad (2.40a)$$

$$k' = \sqrt{1 - k^2} \quad (2.40b)$$

$$k_1 = \frac{\tanh\left(\frac{\pi a}{4h}\right)}{\tanh\left(\frac{\pi b}{4h}\right)} \quad (2.40c)$$

$$k'_1 = \sqrt{1 - k_1^2} \quad (2.40d)$$

$$\epsilon_{eff} = \frac{1 + \epsilon_r \frac{K(k') K(k_1)}{K(k) K(k'_1)}}{1 + \frac{K(k') K(k_1)}{K(k) K(k'_1)}} \quad (2.40e)$$

Ici, le conducteur est considéré comme parfait, donc l'épaisseur "t" ne rentre pas en compte dans les formules. Pour que les équations soient justes, il faut également $h \gg b$ [90]. $K(k)$ est une intégrale elliptique de premier ordre dont le calcul est expliqué en Annexe B, tel que publié par Miller [91] sur la base d'Abramowitz et Sidhu [92, 93].

Les équations prenant en compte l'épaisseur h (sans conditions) nous sont fournies par le logiciel open-source Qucs [94]. Les informations fournies dans le "Technical Papers" donnent d'autres équations pour la ligne coplanaire, équivalentes aux équations 2.39 et 2.40 mais qui, pour prendre en compte la hauteur, ne modifient que la permittivité effective, afin d'adapter le modèle aux cas où l'inégalité $h \gg b$ n'est pas vérifiée.

Dans les équations fournies par Qucs (2.41 et 2.42), nous avons changé volontairement le k en r pour ne pas confondre avec les équations précédentes, sauf le $K()$ qui est l'intégrale elliptique dont le calcul est expliqué en Annexe B. Ici l'intégrale $K()$ n'est pas calculée par une méthode numérique, mais est directement approximée par le calcul du rapport $\frac{K(r)}{K'(r)}$, avec des conditions sur r .

$$Z_l = \frac{60 \pi}{\sqrt{\epsilon_{eff}}} \frac{1}{\frac{K(r_1)}{K'(r_1)} + \frac{K(r_3)}{K'(r_3)}} \quad (2.41)$$

où

$$r_1 = \frac{a}{b} \quad (2.42a)$$

$$\frac{K(r)}{K'(r)} = \frac{\pi}{\ln \left(2 \frac{1 + \sqrt{r'}}{1 - \sqrt{r'}} \right)} \quad \text{quand } 0 < r < \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (2.42b)$$

$$\frac{K(r)}{K'(r)} = \frac{\ln \left(2 \frac{1 + \sqrt{r}}{1 - \sqrt{r}} \right)}{\pi} \quad \text{quand } \frac{1}{\sqrt{2}} < r < 1 \quad (2.42c)$$

$$r' = \sqrt{1 - r^2} \quad (2.42d)$$

$$\epsilon_{eff} = 1 + q \cdot (\epsilon_r - 1) \quad (2.42e)$$

$$q = \frac{\frac{K(r_3)}{K'(r_3)}}{\frac{K(r_1)}{K'(r_1)} + \frac{K(r_3)}{K'(r_3)}} \quad (2.42f)$$

$$r_3 = \frac{\tanh \left(\frac{\pi a}{4h} \right)}{\tanh \left(\frac{\pi b}{4h} \right)} \quad (2.42g)$$

Prenons par exemple une ligne où : $a = 1,5 \text{ mm}$, $b = 4,5 \text{ mm}$, $h = 1,1 \text{ mm}$ et $\epsilon_r = 6$

Wadell	Qucs
$\epsilon_{eff} = 4.18$	$\epsilon_{eff} = 4.19$
$Z_l = 52.31 \Omega$	$Z_l = 52.15 \Omega$

TAB. 2.2 – Calcul des paramètres de ligne avec deux méthodes.

Les paramètres ϵ_{eff} et Z_l calculés par les deux méthodes sont très proches les uns des autres (écarts d'environ 1 et 3 %) (TAB.2.2). La prise en compte de la hauteur sans condition n'interfère pas avec le calcul de la ligne et permet d'avoir une valeur assez proche de l'équation avec conditions.

Autres structures

La circuiterie microne a amené à beaucoup d'études sur les lignes de transmission, comme l'effet de proximité d'une autre ligne, l'effet d'un coude à 90° , arrondi ou tronqué, l'effet de changement de largeur de ligne ou de différents types de séparation, mais aussi l'effet de via à travers le substrat et de différentes géométries de patch carré, rond, triangle, portion de disque, fractale (FIG. 2.12).

L'étude de ces géométries a permis l'amélioration des circuiteries comme les lignes de transmission, les filtres, les coupleurs, etc.

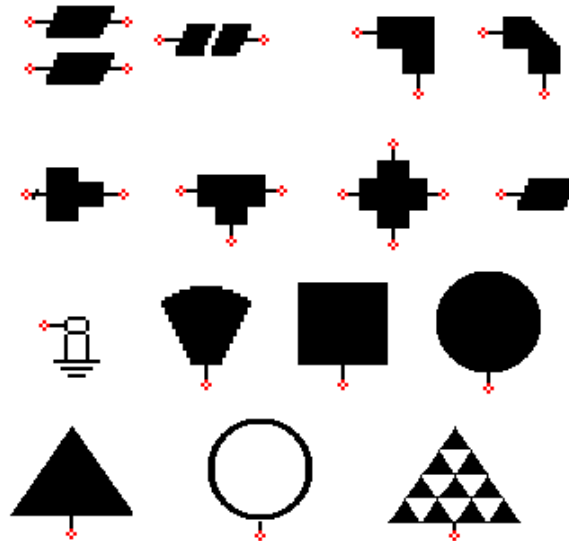


FIG. 2.12 – Différentes géométries étudiées dans le domaine des microondes.

L'étude de la directivité de l'émission de chaque structure a amené à la création d'antennes basées sur ces géométries. Dans notre cas, ces géométries sont utilisées comme capteurs.

2.2 Transduction microonde – caractérisation diélectrique des matériaux

Lorsqu'une onde traverse un matériau, elle voit ses caractéristiques (module, phase) modifiées. La récupération de cette onde permet ainsi de caractériser le matériau avec lequel l'onde a interagi.

2.2.1 Caractérisation diélectrique des matériaux à faible perte

Toute onde se propageant dans un matériau voit ses caractéristiques modifiées. La connaissance de ces modifications permet d'accéder aux propriétés du matériau utilisé. Les différentes techniques sont basées sur une structure connue dont les caractéristiques sont maîtrisées, comme les microstrips, lignes coplanaires, anneaux résonants, etc. Une mesure 'à vide' de la structure est généralement réalisée, qui est utilisée comme référence. Une seconde mesure, en présence d'un élément perturbateur (ex. : matériau additionnel ou gaz à détecter), nous permet, par différence, de quantifier cette perturbation.

Mesure par guide d'onde

La mesure des caractéristiques d'un matériau par guide d'onde (FIG. 2.13) s'effectue en plaçant le matériau au sein du guide, ou au bout du guide ; le même principe est utilisé pour la mesure avec ligne coaxiale. Cette mesure est dite par réflexion-transmission. L'onde traversant le guide se voit ainsi

modifiée par le matériau et lors de l'analyse de cette onde, on peut déterminer les variations provoquées par le matériau et ainsi déterminer ses caractéristiques [19].

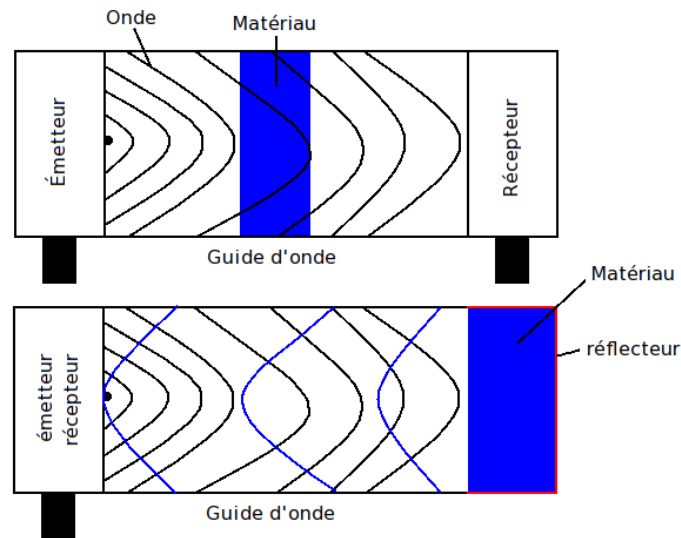


FIG. 2.13 – Principe de mesure par guide d'onde, sans et avec réflecteur.

Mesure par élément résonant

Certaines structures bien connues permettent de mesurer les caractéristiques diélectriques d'un matériau. L'utilisation d'un élément résonant comme un anneau (FIG. 2.14), où les longueurs d'onde de résonances sont clairement définies comme étant des sous-multiples du périmètre moyen de cet anneau (n dans (2.43b)) [83, 95, 96, 97], permet de mesurer une variation de ses propriétés. En effet, la géométrie de l'anneau étant fixe, la mesure du spectre permet de définir la permittivité ϵ_{eff} du dispositif et donc la permittivité ϵ_r du substrat.

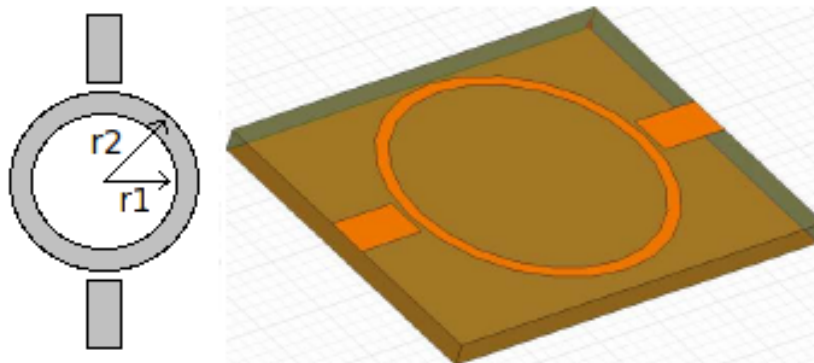


FIG. 2.14 – Mesure avec un anneau résonant.

$$effet\ de\ peau < \frac{r_2 - r_1}{r_2 + r_1} < 5\% \quad (2.43a)$$

$$f_n = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_{eff}}} \frac{n}{\pi(r_1 + r_2)} \quad (2.43b)$$

$$\epsilon_{eff} = \frac{\epsilon_r + 1}{2} + \frac{\epsilon_r - 1}{2} \left[\left(1 + 12 \frac{h}{r_2 - r_1} \right)^{-0.5} + 0,04 \left(1 - \frac{r_2 - r_1}{h} \right)^2 \right] \quad (2.43c)$$

où f est la fréquence en Hz, n est le numéro du rang de la fréquence ($n = 1$ pour la fondamentale), c la vitesse de la lumière dans le vide, ϵ_{eff} la permittivité effective, ϵ_r la permittivité du matériau, r_1 et r_2 les diamètres intérieur et extérieur de l'anneau (en m). et où l'effet de peau est égale à $2 \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu \sigma}}$ avec σ et μ étant la conductivité et la perméabilité magnétique du conducteur.

Des équations 2.43 se déduit l'équation 2.44 qui permet de calculer la permittivité du substrat par rapport aux fréquences de résonance mesurées avec un analyseur de réseau vectoriel, du numéro de rang de la fréquence et de la géométrie de l'anneau.

$$\epsilon_r = \frac{2 \left(\frac{nc}{f_n \pi (r_1 + r_2)} \right)^2 \left(1 + \frac{12h}{r_2 - r_1} \right)^{-0,5} + 0,04 \left(1 - \frac{r_2 - r_1}{h} \right)^2 - 1}{\left(1 + \frac{12h}{r_2 - r_1} \right)^{-0,5} + 0,04 \left(1 - \frac{r_2 - r_1}{h} \right)^2 + 1} \quad (2.44)$$

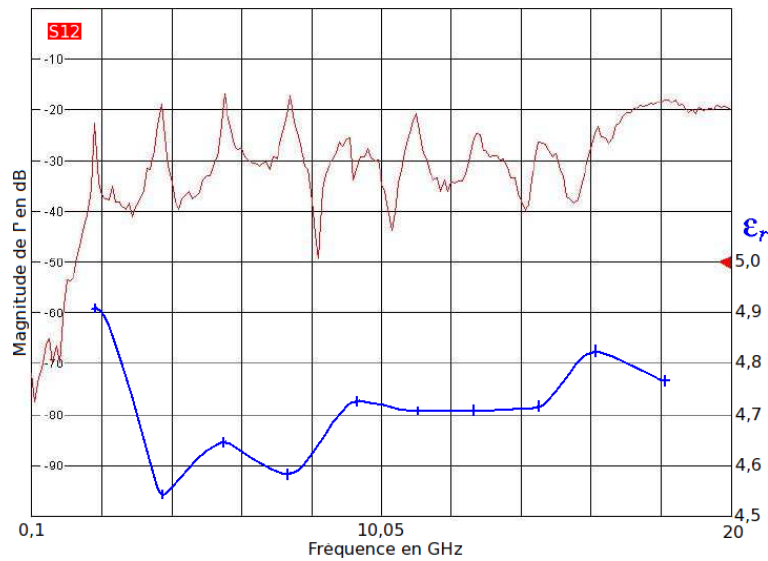


FIG. 2.15 – Magnitude de Γ (en dB) mesurée, en fonction de la fréquence (en GHz), pour un résonateur à anneau, et permittivité calculée du matériau.

À titre d'exemple, nous présentons le spectre que nous avons obtenu avec un anneau résonant équipé sur un substrat de type FR4 (FIG. 2.15). Ce type de substrat est fourni par le constructeur comme ayant une permittivité entre 4,4 et 4,8. Les différentes résonances observées sur le spectre permettent de

calculer une permittivité allant de 4,55 à 4,91 entre 1 et 10 GHz, avec une valeur moyenne de 4,72 (TAB. 2.3).

Numéro de la résonance	Fréquence en GHz	ϵ_r calculé
1	1,78	4,91
2	3,68	4,55
3	5,47	4,65
4	7,34	4,58
5	9,06	4,74
6	10,91	4,71

TAB. 2.3 – Calcul de la permittivité pour la mesure de l’anneau résonant (FIG. 2.15).

2.2.2 Applications étudiées au sein de l’équipe GERM

Sur la base des paragraphes précédents, les microondes ont été appliquées à la détection de défauts dans les matériaux composites, la microscopie microonde et la mesure de polluants.

Détection de défauts dans les matériaux composites

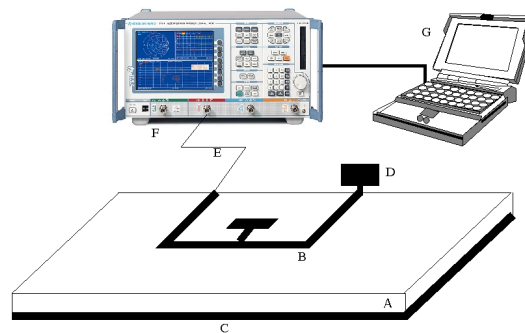


FIG. 2.16 – Principe de mesure de matériau composite [98]. (A : matériau composite, B : ligne microstrip, C : plan de masse, D : charge (amélioration de la réflexion), E : câble coaxial, F : analyseur de réseau vectoriel, G : système d’acquisition des données)

L’utilisation de techniques de mesure des propriétés diélectriques permet la mesure de défauts dans les matériaux composites (FIG. 2.16). En effet, une rupture de fibre, un délaminage ou une décohésion fibre-matrice (FIG. 2.17) provoquera une variation de la permittivité et donc modifiera les propriétés de l’onde transmise dans le matériau.

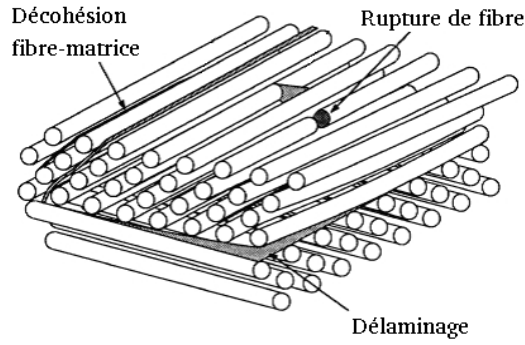


FIG. 2.17 – Différents défauts présent dans les matériaux composite.

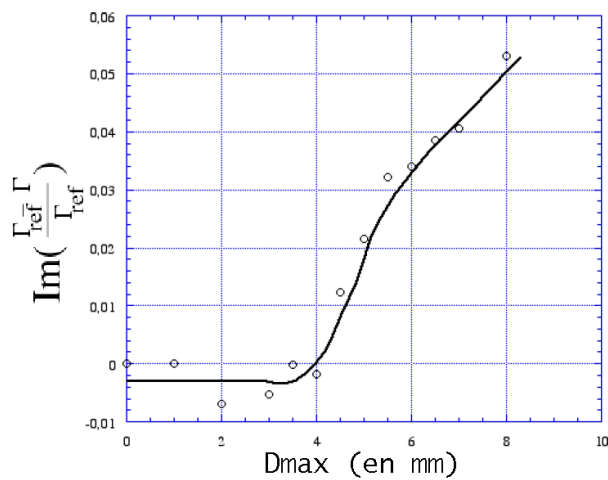


FIG. 2.18 – Détection des ruptures de fibres dans le matériau composite. Partie imaginaire du coefficient $\frac{\Gamma - \Gamma_{REF}}{\Gamma_{REF}}$ en fonction de la flexion maximum atteinte [99].

Dans le cadre d’une collaboration industriel entre l’École des Mines de Paris et le GERM, les mesures de J. Rossignol et A. Thionnet [98, 99, 100] ont montré la variation d’une structure résonante placée sur le matériau composite (FIG. 2.18). La présence de fibres avec des orientations différentes, prévues pour la solidité de la structure complète du réservoir, provoque également une anisotropie dans le matériau. Des mesures avec l’élément résonant placé avec des angles différents par rapport aux fibres, traduit l’anisotropie du matériau par un décalage en fréquence (FIG. 2.19 gauche).

La mesure que nous avons obtenue avec un anneau résonant (§2.2.1, p54) a permis la mesure dans le sens des fibres, à 45° et 90° (FIG. 2.19 droite) et a permis de déterminer que la permittivité effective dans le sens des fibres est de 49, alors qu’à 45 et 90°, elle est respectivement de 11,5 et 11.

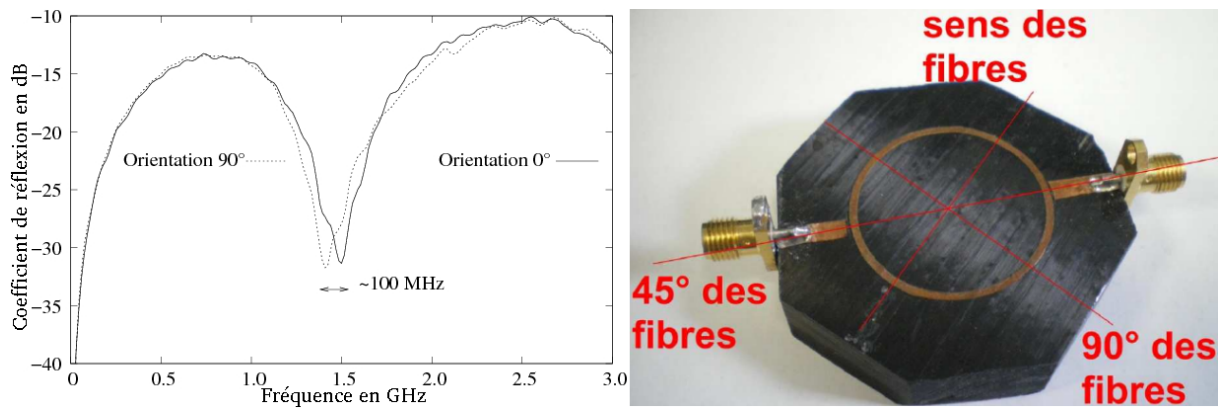


FIG. 2.19 – Mesure de l’anisotropie d’un matériau ; gauche : signal réfléchi en fonction de la fréquence à différentes orientations ; droite : schéma de la structure.

Microscopie microonde

Dans le cadre d’une collaboration entre l’équipe OSNC et le GERM [101], l’étude de la microscopie microonde a été réalisée en utilisant un élément résonant qui se verra perturbé en fonction de la présence proche, mais sans contact, d’une surface, en utilisant la réflexion de l’onde sur la surface métallique (FIG. 2.20) [102].

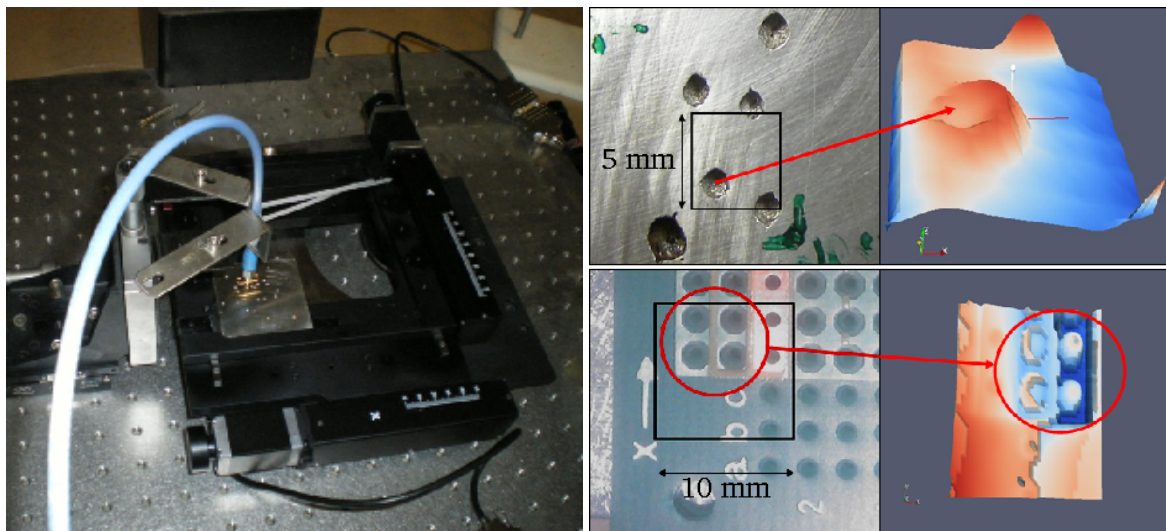


FIG. 2.20 – Système de microscopie microonde à gauche et résultats à droite.

La réflexion de l’onde dépend du métal utilisé et exploite une particularité des ondes qui est l’effet de peau. En effet, l’équation 2.45 exprime la dépendance de l’épaisseur de pénétration de l’onde dans le conducteur, en fonction des propriétés du matériau.

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \sigma \mu}} \quad (2.45)$$

où δ est l'épaisseur de peau en m, f la fréquence en Hz, σ la conductivité en $S.m^{-1}$, μ la perméabilité magnétique en $H.m^{-1}$.

L'évolution de cette épaisseur est représentée FIG. 2.21, pour des fréquences allant de 200 MHz à 10 GHz, pour plusieurs métaux.

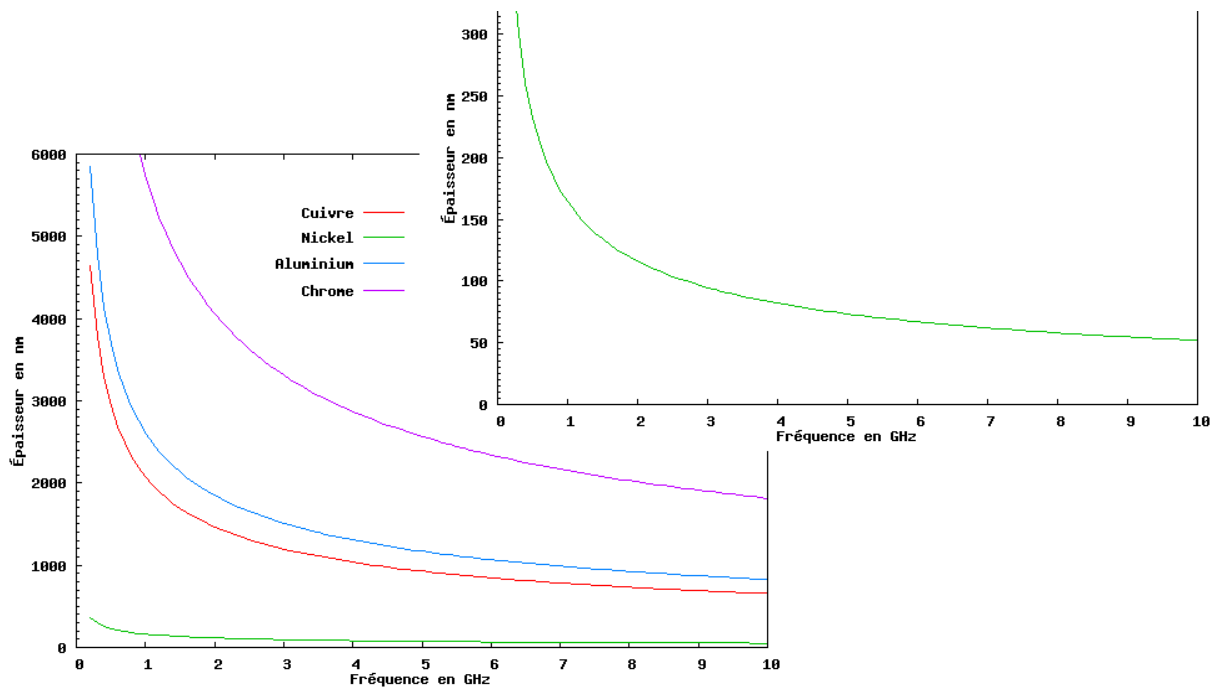


FIG. 2.21 – Épaisseur de peau en fonction de la fréquence, pour le nickel, le cuivre, l'aluminium et le chrome avec un agrandissement pour le nickel.

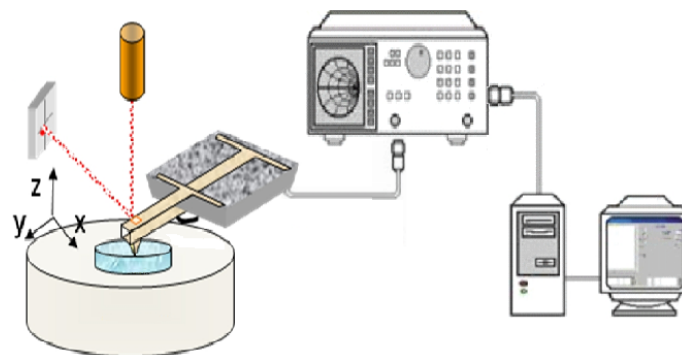


FIG. 2.22 – Microscope à force atomique (AFM) couplé au microscope microonde.

L'équipe GERM de l'ICB a développé un système d'imagerie microonde à l'aide d'une table traçante micrométrique sur laquelle est posé l'échantillon à analyser, positionné sous le capteur microonde. Ce

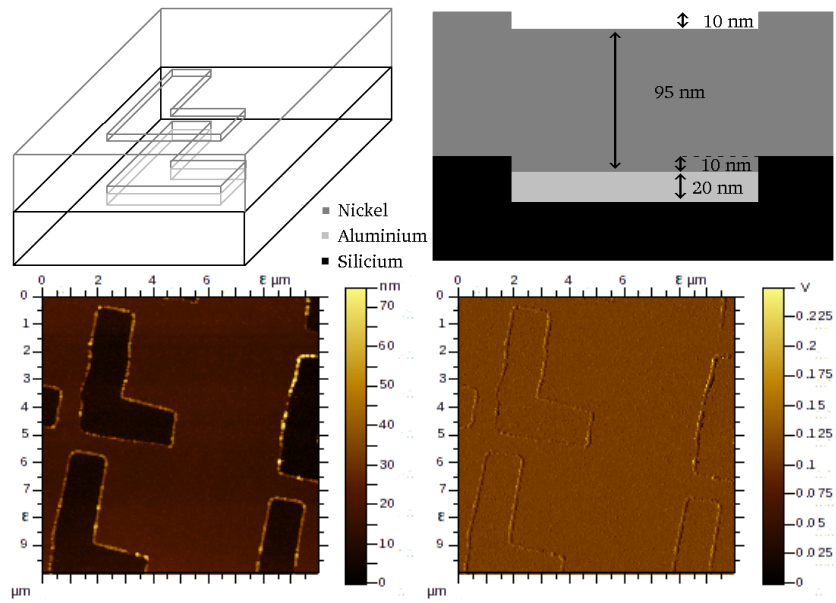


FIG. 2.23 – Plot d'aluminium en L incorporé dans du silicium et recouvert par du nickel en haut, avec analyse de surface par AFM en bas.

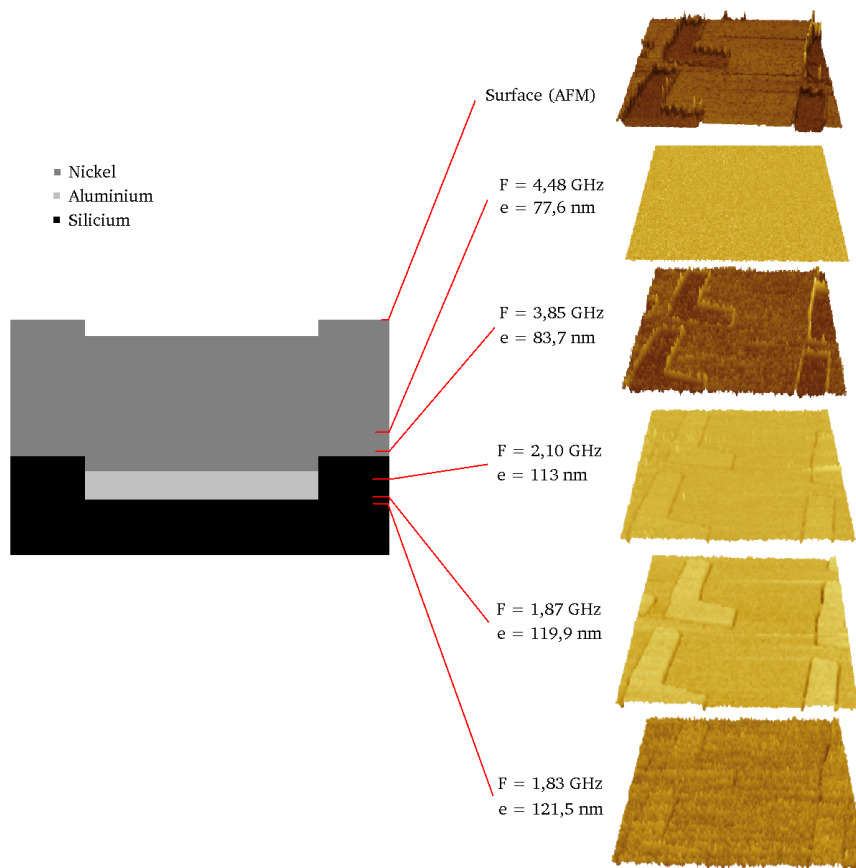


FIG. 2.24 – Topographie de l'échantillon pour plusieurs fréquences.

système a déjà permis d'obtenir de bonnes images 3D de structures simples (FIG. 2.20).

Ce système étant très prometteur, une association avec l'équipe OSNC de l'ICB a permis d'utiliser le système microonde sur une pointe de microscope à force atomique (AFM) (FIG. 2.22) et d'étudier l'incorporation de structures en aluminium dans du silicium, le tout recouvert par du nickel (FIG. 2.23).

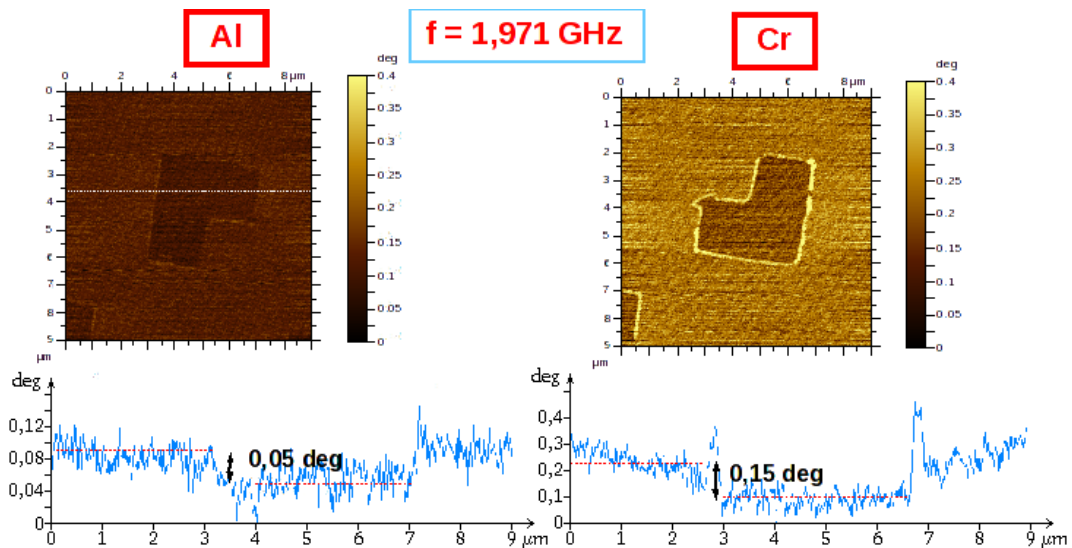


FIG. 2.25 – Comparaison de la microscopie microonde de deux matériaux différents, Al à gauche et Cr à droite ; en haut image et en bas mesure de l'angle de phase sur une ligne.

Les résultats microondes ont permis de définir que la fréquence joue un rôle sur la profondeur de pénétration de l'onde, permettant de définir la topographie de couche dans le matériau et de distinguer les variations des caractéristiques du milieu (FIG. 2.24).

Cette technique a également été utilisée avec la même structure, mais avec du chrome à la place de l'aluminium et permet de différencier les deux métaux en fonction de l'amplitude et la phase du signal (FIG. 2.25).

Mesure de polluants

La mesure de polluant peut être réalisée par une mesure directe, soit en faisant passer directement le polluant dans un guide d'onde, ou par une mesure indirecte par le biais d'un matériau sensible qui voit ses propriétés diélectriques varier en fonction de ce polluant. La technique indirecte est la meilleure solution, car l'utilisation d'un matériau sensible permet une meilleure sélectivité et sensibilité. Ceci est l'objet même de ce travail de thèse s'inscrivant dans la suite des travaux de Jouhannaud [23] qui utilisa du SnO₂ pour tester la transduction microonde.

2.3 Conclusion

Ce chapitre a mis en évidence le fait que dans la gamme des microondes la permittivité est associée au comportement dipolaire du matériau. L'évolution de la permittivité dans cette gamme de fréquences est suffisamment significative pour être utilisé dans le domaine des capteurs. Ainsi, au moyen d'un analyseur de réseau vectoriel, outil industriel pour la caractérisation hyper fréquence, il est possible de mesurer l'influence d'un mesurande sur un matériau sensible inclus sur un système résonant.

Chapitre 3

Dispositif expérimental

Plan du chapitre

3.1 Matériaux pour la détection	65
3.1.1 Les oxydes métalliques	65
3.1.2 Les phtalocyanines	66
3.1.3 Phtalocyanine métallée (PcM)	69
3.2 Mise en forme et conception de l'élément sensible	71
3.2.1 Substrat comme matériau sensible : approche volumique	71
3.2.2 Couche mince sur substrat de verre	73
Méthode de solvant-cast	75
Spin-coating	76
Évaporation thermique sous vide	76
3.3 Chaîne de mesure	77
3.3.1 Mesure microonde	77
3.3.2 Fluidique	77
Matériels	78
Utilisation de deux bouteilles de gaz	78
Utilisation de toluène évaporé	79
3.3.3 Logiciels	79
3.3.4 Traitement de données	82
Suppression du bruit blanc	82
Utilisation d'une régression linéaire	82
Utilisation d'une moyenne	84
Delta du signal	85

Coefficient directeur	86
3.4 Conclusion	87

Le choix des matériaux sensibles à utiliser est difficile si l'on souhaite obtenir une bonne sélectivité à un gaz particulier. Les oxydes métalliques, largement étudiés, ont montré que la sélectivité est difficile à atteindre. Cependant, dans la continuité des travaux de Julien Jouhannaud, il nous a semblé intéressant de les utiliser dans une première étude, pour l'expérimentation d'une nouvelle technique de transduction. Après la validation du fonctionnement de la transduction avec un oxyde métallique, nous utiliserons des matériaux moléculaires, comme les phtalocyanines, avec les mêmes dispositifs. Largement étudiés dans des capteurs de gaz à transduction conductimétrique [20, 57, 58, 103, 104], les matériaux moléculaires apportent l'avantage d'un fonctionnement à température ambiante et donc une consommation réduite en énergie du dispositif de détection.

Ce chapitre présente également tous les dispositifs mis en oeuvre lors de ce travail de thèse pour l'étude des gaz par transduction microonde. La première étude porte sur la fabrication d'un capteur à base d'oxyde d'étain en pastille, avant l'étude de matériaux en couches minces adaptées à la transduction et à la cellule de mesure. Deux systèmes fluidiques ont été mis au point, pour l'incorporation d'ammoniac dans l'argon ou dans l'air, et un autre pour le mélange de toluène dans l'argon. Le fonctionnement de ces systèmes sont décrits, ainsi que le logiciel de commande que nous avons développé et l'analyse et le traitement de données.

3.1 Matériaux pour la détection

3.1.1 Les oxydes métalliques

Actuellement, la majeure partie des études sur les dispositifs de mesure de gaz et les capteurs industriels utilisent des oxydes métalliques. Julien Jouhannaud a décrit dans sa thèse [23] les différents types d'oxydes métalliques, ainsi que leur sensibilité à certains types de gaz (FIG. 3.1). Les différentes données de ce tableau montrent qu'il est difficile d'obtenir une bonne sélectivité avec tous les types d'oxyde, cependant, il est intéressant de voir que l'oxyde d'étain a été utilisé pour la détection de la quasi-totalité des gaz cités. Il est important de prendre en compte que les autres oxydes n'ont peut-être pas été étudiés vis-à-vis des gaz pour lesquels ils ne sont pas décrits comme sensibles. Les oxydes sont en général considérés comme des semi-conducteurs qui peuvent être de type N ou P en fonction des défauts qui apparaissent dans la structure cristalline. Par exemple le SnO_2 est considéré comme un semi-conducteur de type N, car il possède des lacunes anioniques dans sa structure et est donc un composé sous stoechiométrique en oxygène de formule SnO_{2-x} . Dans le cas du développement d'une nouvelle technique de transduction, les études seront donc réalisées avec l'oxyde d'étain.

Les oxydes métalliques nécessitent généralement une température de fonctionnement élevée (§1.1.3,

p :19), qui requiert une source d'énergie importante ne pouvant pas toujours être intégrée dans un système portatif.

Ces travaux seront donc réalisés à température ambiante, avec de l'oxyde d'étain dans un premier temps, afin de tester le fonctionnement du capteur ; puis nous nous orienterons vers des matériaux moléculaires fonctionnant également à température ambiante.

Gaz	Oxydes métalliques																
	Al	Bi	Ce	Co	Cu	Ga	In	Fe	Mo	Ni	Nb	Sn	Ti	W	Zn	Zr	
Acétone (CH ₃ COCH ₃)			X					X			X	X				X	
Ammoniaque (NH ₃)				X		X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	
Gaz d'échappement						X						X					
Benzène (C ₂ H ₆)												X					
Butane (C ₄ H ₁₀)	X					X	X	X				X				X	
Butanol (C ₄ H ₉ OH)							X				X	X				X	
Dioxyde de carbone (CO ₂)	X	X	X	X	X			X		X		X	X			X	X
Monoxyde de carbone (CO)		X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Ethane (C ₂ H ₆)																	X
Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	X		X		X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X
Humidité (H ₂ O)	X							X				X		X	X		
Hydrocarbures (HC)												X					X
Dihydrogène (H ₂)	X	X	X		X		X	X		X		X	X	X	X	X	X
Sulfure d'hydrogène (H ₂ S)			X		X							X		X	X		
Gaz de pétrole liquéfié						X		X				X				X	
Méthane (CH ₄)				X		X		X		X		X	X			X	
Méthanol (CH ₃ OH)	X		X									X	X				
Oxydes d'azote (NO _x)				X		X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X
Dioxygène (O ₂)	X	X	X	X	X	X		X	X	X		X	X	X	X	X	X
Ozone (O ₃)							X	X	X			X	X	X	X		
Pétrole												X		X	X		
Propane (C ₃ H ₈)				X		X	X	X				X				X	
Propanol (C ₃ H ₇ OH)							X				X	X	X			X	
Dioxyde de soufre (SO ₂)										X		X					

FIG. 3.1 – Sensibilité des différents oxydes métalliques vis-à-vis des espèces gazeuses [23].

3.1.2 Les phtalocyanines

La première apparition de la phtalocyanine est intervenue en 1907 par Braun et Tcherniac avec l'obtention d'une impureté bleue obtenue accidentellement pendant des expérimentations sur les phtalimides [105, 106]. De nombreuses recherches effectuées par Linstead et coll., à partir des années 1930, donnent plusieurs voies de synthèse pour créer des pigments à base de phtalocyanine associée à un métal, à partir notamment de phtalonitrile et o-cyanobenzamide [106, 107, 108, 109, 110, 111, 112]. Il détermine le

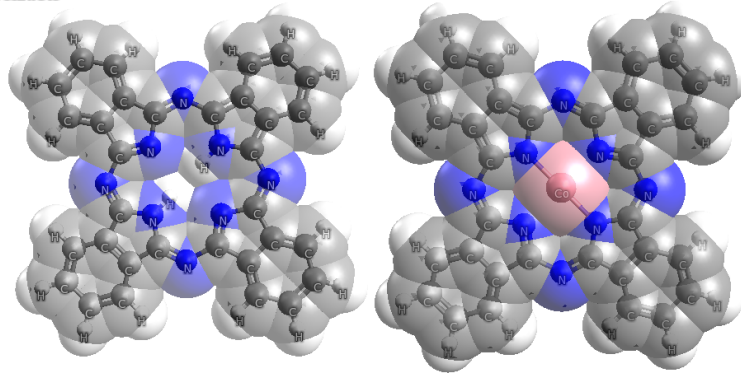


FIG. 3.2 – Phtalocyanine à base libre (PcH₂ : C₃₂N₈H₁₈) et phtalocyanine de cobalt (PcCo).

précurseur de la phtalocyanine, le diiminoisoindoline. La phtalocyanine peut-être obtenue sous forme de base libre (PcH₂) (FIG. 3.2) par association du macrocycle Pc²⁻ avec deux protons, dont la structure a été déterminée par rayons X par Robertson, ainsi que sous forme de phtalocyanine métallée, PcM, par association avec un cation divalent M²⁺, comme le cuivre, le nickel et le platine [113, 114, 115].

La conduction des phtalocyanines ne provient pas du phénomène de lacune en oxygène comme dans les oxydes métalliques. Les phtalocyanines font partie des matériaux moléculaires mettant en jeu des interactions intermoléculaires faibles comme les interactions de Van der Waals, dipôle-dipôle et π - π , avec des propriétés électriques régies par les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires [116].

Les propriétés semi-conductrices des phtalocyanines ont été mises à jour par Eley en 1948 avec la PcH₂ (FIG. 3.2) et la PcCu [117]. Cette propriété vient de la création de porteurs de charge par transfert électronique de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) à la plus basse orbitale moléculaire vide (LUMO) d'une autre molécule (FIG. 3.3). L'énergie nécessaire à ce transfert est liée aux potentiels d'ionisation de la molécule et à son affinité électronique et donc aux potentiels d'oxydation (E_{ox}^0) et de réduction (E_{red}^0) de la molécule, avec un potentiel chimique à l'équilibre donné par $\left(\frac{E_{ox}^0 + E_{red}^0}{2}\right)$ [116]. Ce dernier paramètre est l'analogue du niveau de Fermi dans les semi-conducteurs inorganiques. Dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque, celui-ci se situe au milieu du gap entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction.

La conductivité σ est définie par le produit de la densité de porteurs (n) de charge par la charge de l'électron (e) et leur mobilité (μ) : $\sigma = n e \mu$. La densité de porteurs de charge est donnée par une loi de type Arrhénius :

$$n = [A^+] = [A^-] = [A]_0 \exp\left(\frac{E_{ox}^0 - E_{red}^0}{2kT}\right) \quad (3.1)$$

où k est la constante de Boltzmann, T la température en Kelvin et $[A]_0$ la densité de molécules (proche

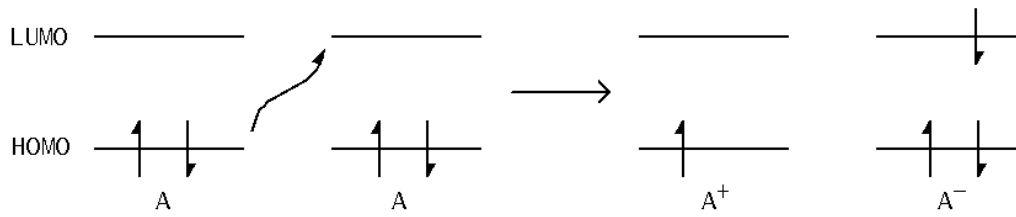


FIG. 3.3 – Processus de création des porteurs de charge dans un matériau moléculaire constitué de molécules A [116].

de 10^{21} cm^{-3} pour les phtalocyanines). L'énergie d'activation E_{act} est directement déduite de la différence entre les potentiels redox de la molécule et correspond à l'énergie à fournir pour libérer un porteur de charge [118] :

$$E_{act} = e(E_{ox}^0 - E_{red}^0) \quad (3.2)$$

Cette énergie est généralement de l'ordre de 2 eV, classant les phtalocyanines dans les isolants dopées plus que dans les semi-conducteurs. Cependant, certaines phtalocyanines peuvent avoir des énergies E_{act} inférieures à 1 eV. Par exemple, la bisphtalocyanine de lutétium, Pc_2Lu , qui combine deux macrocycles phtalocyanine avec un cation Lu^{3+} , est une molécule radicalaire qui s'oxyde et se réduit facilement. L'énergie d'activation E_{act} vaut dans ce cas 0,5 eV [119]. Il s'agit du premier semi-conducteur moléculaire intrinsèque, avec une conduction à température ambiante d'environ 10^{-3} – 10^{-5} S.m^{-1} .

Si une impureté est capable d'échanger un électron avec une phtalocyanine, il apparaît un processus de dopage. Ainsi une espèce acceptrice d'électrons entraîne une augmentation de la densité de porteurs de charge positifs et modifie la conductivité du matériau.

Par ailleurs, si l'on considère l'échange de charges entre un matériau moléculaire et des électrodes, alors certaines molécules sont très acceptrices d'électrons et ne permettent que la circulation de charges négatives, ces matériaux sont dits de type-n, comme les phtalocyanines perfluorées F_{16}PcM [120]. La plupart des phtalocyanines (PcM) transfèrent facilement des électrons vers les électrodes et sont des matériaux de type-p. Pour un matériau de type-p, un gaz donneur d'électron comme NH_3 , provoque une diminution de la conductivité du matériau, alors qu'un gaz accepteur d'électron (O_2 , SO_2 , NO_x , ...) provoque l'effet inverse [116].

Le phénomène de conduction est donc différent des oxydes métalliques, le polluant que l'on souhaite détecter va interagir avec la couche de phtalocyanine de manière analogue au dopage des semi-conducteurs, modifiant la densité de porteurs de charge et donc la conductivité.

En ce qui concerne la permittivité, dans un système totalement stable, la permittivité est constante ce qui conduit à une polarisabilité constante, avec des charges mobiles positives et négatives uniformément

réparties. Lors de l'approche du polluant, la délocalisation des charges mobiles crée localement une polarisation différente du reste du matériau, ce qui modifie la polarisation du matériau, et donc la valeur de ϵ_r à la surface. Ceci modifie donc la permittivité globale du dispositif (FIG. 3.4).

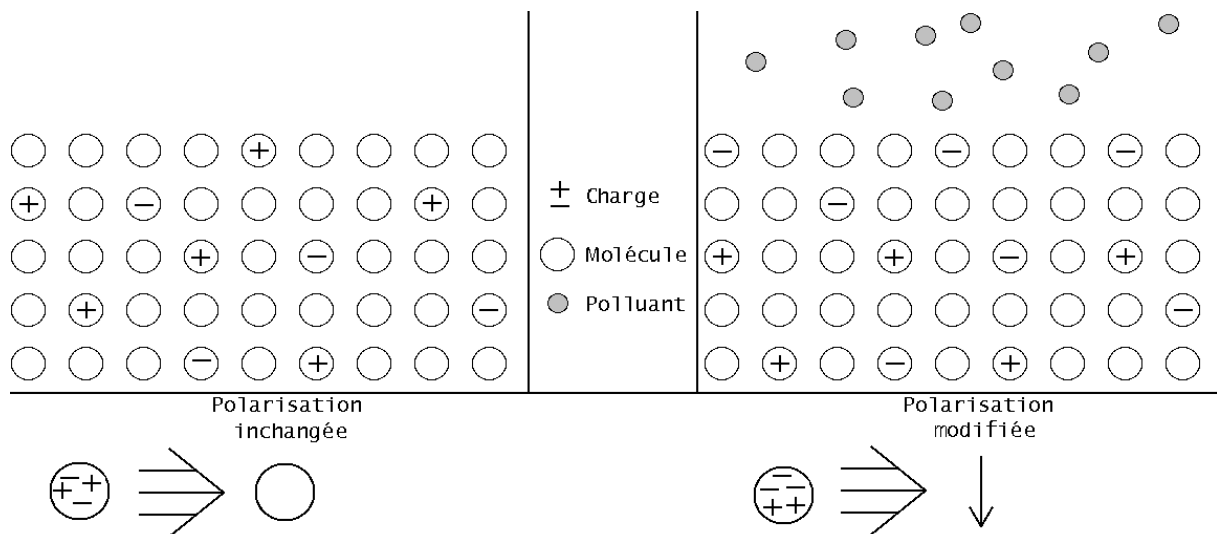


FIG. 3.4 – Modification de la polarisabilité du matériau en présence de polluant. Seules les charges mobiles sont représentées.

3.1.3 Phtalocyanine métallée (PcM)

Les phtalocyanines métallées sont des phtalocyanines à base libre auxquelles est ajouté un coeur métallique, mais pour certains métaux, deux macrocycles sont nécessaires (par ex. Pc_2Lu). Le tableau TAB. 3.1 fait un récapitulatif des études portées sur les phtalocyanines métallées vis-à-vis de différents gaz.

La phtalocyanine utilisée lors de cette étude est la phtalocyanine de cobalt ($PcCo$), fournie par la société Europtal sous forme non substituée, donc sublimable et sous forme sulfonée ($(NaO_3S)_{2,3}PcCo$). En parallèle de la présente étude, dans le cadre de la thèse de Thibaut Sizun [144, 145, 149, 103], la $PcCo$ a été utilisée dans l'équipe dans des capteurs conductimétriques et est connue pour avoir des affinités avec les amines. Elle est donc idéale pour l'étude de la transduction microonde pour la détection d'ammoniac.

La phtalocyanine de cobalt fait partie des semi-conducteurs de type-p. Comme l'ammoniac est un gaz donneur d'électron, sa présence diminue la conductivité ; en revanche, l'oxygène est un gaz accepteur d'électron et provoque un effet inverse sur la conductivité.

	NO ₂	NH ₃	méthylamine CH ₃ NH ₂	triméthylamine (CH ₃) ₃ N	éthanol CH ₃ CH ₂ OH	méthanol CH ₃ OH	isopropanol CH ₃ C(OH)CH ₃	Cl ₂	toluène ØCH ₃	ozone O ₃	Références
PcVO	X										[121]
PcFe	X										[122]
PcNi		X							X		[123, 124]
PcCu	X	X							X		[124, 125, 126, 127]
PcZn		X	X	X	X	X	X				[60, 128, 129, 130]
PcRh								X			[131]
PcTi	X				X						[132, 133, 134, 135]
PcRu	X										[136]
PcAlCl	X	X						X			[137, 138]
PcMn				X							[139]
PcPb	X										[140, 141, 142]
PcCo		X								X	[143, 144, 145]
Pc ₂ Lu		X								X	[146]
Pc ₃ Eu ₂		X								X	[147, 148]

TAB. 3.1 – Récapitulatif des études sur les phthalocyanines métallées vis-à-vis de différents gaz. Les éventuels substituants portés par la phthalocyanine ont été volontairement omis.

3.2 Mise en forme et conception de l'élément sensible

Ces travaux s'inscrivent dans la suite de l'étude de Julien Jouhannaud [23], où il développa un capteur à base de nano-poudre de SnO_2 compressée dans un tube métallique percé, équipé d'un connecteur SMA pour une mesure haute fréquence. Le problème de cette structure réside dans le fait qu'il y a un trop grand volume de matériau sensible, ce qui engendre un temps de réponse très grand. L'étude portera donc, dans un premier temps, sur le même matériau sensible, avec une mise en forme différente, adaptée à une mesure dynamique rapide et pouvant s'intégrer facilement dans une cellule de mesure de petite taille.

La structure microonde choisie doit pouvoir présenter un bon facteur de qualité, qui assurera un maximum de puissance du signal électromagnétique à travers le matériau sensible. La présence de gaz aux alentours du capteur ne permet pas d'influencer des couches trop épaisses, à cause du phénomène de diffusion lente dans le matériau sensible. À l'inverse, des couches trop fines, même modifiées par le gaz, risquent de ne pas conduire à une variation du signal microonde.

La première conception réalisée est basée sur une ligne microstrip (§2.1.4, p49) équipée sur une pastille de poudre compressée. La suite de l'étude s'appuie sur une technologie de type coplanaire, où les lignes de champ sont concentrées sur la surface sensible ; elles se concentrent sur les endroits où les variations de caractéristiques du matériau sensible sont significatives. Une ligne coplanaire est donc équipée sur un substrat, soit de poudre compressée, soit sur des lames de verre, sur lesquelles seront déposées ensuite le produit sensible.

3.2.1 Substrat comme matériau sensible : approche volumique



FIG. 3.5 – Substrat utilisé comme matériau sensible.

Une structure microruban déposée sur un substrat possède des propriétés de résonance qui dépendent des caractéristiques du substrat. L'idée est donc d'utiliser un substrat dont les propriétés varient en fonction de la présence ou non d'un polluant. Il sera donc composé du matériau sensible utilisé sous

forme de poudre compressée, afin d'obtenir un substrat solide pour le dépôt de la ligne microruban (FIG. 3.5).



FIG. 3.6 – Étapes de fabrication d'un capteur microonde avec un matériau sensible utilisé comme substrat.

L'utilisation du matériau sensible sous forme volumique est une méthode rapide à mettre en œuvre, utilisant très peu d'outils (une pastilleuse), mais pour lequel on sait que la diffusion du gaz dans le matériau sera longue. Cette technique permet néanmoins de tester un matériau rapidement.

Pour réaliser un capteur de gaz dans la gamme des microondes, le matériau sensible est déposé entre une électrode servant de masse et une électrode servant de ligne de propagation. Pour cette technique, le matériau sensible est compressé entre ces deux électrodes. Le protocole suivi est celui-ci (FIG. 3.6) :

- La poudre est broyée dans un mortier.
- on introduit l'électrode servant de masse à la structure de propagation sur la pastille de compression dans la pastilleuse.
- Une quantité connue (pesée) de matériau sensible est introduite sous forme de poudre, sur l'électrode, en essayant d'homogénéiser au mieux la répartition de la poudre dans le cylindre (par exemple à l'aide de vibrations).
- On dépose ensuite l'électrode servant de ligne de propagation à la structure microonde sur la quantité de poudre insérée précédemment, que l'on recouvre ensuite de la deuxième pastille pour la compression.
- Avant de compresser, on tire sous vide pendant 10 min .
- Ensuite on comprime par palier de 8 kN.cm^{-2} , en produisant une légère décompression entre chaque palier, pendant au minimum 1 min pour permettre au volume de gaz compressé de s'échapper. La pression max appliquée est de 50 kN.cm^{-2} , avec une attente de 5 min avant la décompression finale.
- Après retrait de la pastille, on soude un connecteur SMA à la ligne microruban avec de l'étain (FIG. 3.7).



FIG. 3.7 – Capteur microonde composé d'une ligne coplanaire avec masse, poudre de SnO_2 , et connecteur SMA.

3.2.2 Couche mince sur substrat de verre

Les matériaux sensibles utilisés pour réaliser les capteurs de gaz sont déposés de différentes façons, comportant chacune leurs avantages et inconvénients. Pour un même matériau sensible, le type de dépôt peut influencer la réponse du capteur, car la quantité et l'épaisseur de matériau peuvent varier, ainsi que la rugosité qui définit la surface de détection.

La méthode utilisée pour déposer un matériau dépend principalement de sa solubilité ; par exemple, la phtalocyanine de cobalt est difficilement soluble, la technique utilisée pour le dépôt sera alors une technique d'évaporation thermique sous vide secondaire. Si l'on veut utiliser un solvant pour une utilisation en solvant-cast, il est possible d'utiliser son analogue sulfoné pour l'utilisation dans l'eau, mais l'utilisation de cette substitution rend la molécule plus sensible à l'humidité [144].

Les capteurs sont fabriqués à l'aide d'une lame de verre pour microscope VWR sur laquelle est déposée du cuivre. Plusieurs techniques de dépôt de cuivre ont été essayées. Une première méthode était l'évaporation thermique sous vide d'une dizaine de nanomètres de chrome, sur lequel étaient déposés quelques microns de cuivre, le chrome servant d'accroche entre le cuivre et le verre. Cette technique fut rapidement abandonnée, car la forte épaisseur de cuivre crée de fortes tensions de surface qui décollent le chrome de la surface de verre. Nous avons donc utilisé du scotch cuivré de $30 \mu\text{m}$ d'épaisseur généralement utilisé pour la fabrication rapide de circuiterie sur plaque époxy.

Pour la fabrication de nos capteurs, les premiers tests ont été réalisés avec un dépôt de phtalocyanine de cobalt déposée sur une lame de verre, sur laquelle est déposée une structure coplanaire fabriquée avec le scotch cuivré découpé à la main (FIG. 3.8).

Cette structure nous a permis d'effectuer les premières études de sensibilité à l'ammoniac avec un



FIG. 3.8 – Couche mince sur substrat de verre.

matériau moléculaire. Cependant, cette technique, ne permet pas d’obtenir un signal très stable dans le temps, car la colle présente sur le cuivre est épaisse et poreuse, conduisant à son évolution mécanique et chimique. La colle sera donc supprimée et remplacée par une résine solide et le cuivre sera pré-déposé sur le verre avant le dépôt de phtalocyanine.

Le procédé de fabrication du capteur repose sur un dépôt du cuivre sur une lame de verre porte objet. En respect des dimensions géométriques du capteur, la lame de verre est découpée puis subit un polissage mécanique. Elle est ensuite recouverte d’une couche de cuivre de 20 à 30 μm . À la suite de cela, un procédé de lithographie UV inspiré des travaux de Laurent Markey est mis en jeu [150].

Celui-ci repose sur plusieurs étapes successives à savoir :

- Plusieurs polissages jusqu’à l’obtention d’une surface polymiroir du cuivre.
- Dépôt par spin-coating d’une résine sensible aux UV.
- Mise en place d’un masque représentant la géométrie du capteur.
- Éclairement UV.
- Révélation de la résine.
- Gravure humide du cuivre.
- Suppression de la résine restante.



FIG. 3.9 – Capteur équipé d’un connecteur SMA, sans et avec dépôt.

Après rinçages à l'eau distillée, le capteur peut subir une autre étape de polissage et de nettoyage, afin de supprimer d'éventuelles imperfections. Le capteur est ensuite équipé du matériau sensible et d'un connecteur de type SMA (FIG. 3.9).

Plusieurs méthodes de dépôt ont été testées en fonction de la solubilité du matériau sensible. Pour les molécules non-solubles, comme PcCo, une méthode d'évaporation thermique sous vide est utilisée. Une autre méthode est l'incorporation de cette molécule dans un polymère permettant d'utiliser les techniques de dépôt de matériau soluble comme l'évaporation de solvant et le spin-coating [151].

Méthode de solvant-cast

Pour ce type de dépôt, le matériau soluble utilisé est la phtalocyanine de cobalt sulfonée avec comme solvant l'eau. Le produit est déposé sur le capteur, puis l'évaporation du solvant laisse apparaître le matériau sensible (FIG. 3.10). Le séchage peut-être fait à l'air, mais une technique plus rapide est le séchage sous vide, à une température d'environ 60 °C. Malheureusement, ces techniques donnent des résultats médiocres, le dépôt sec fait apparaître une auréole composée principalement de matériau sensible de plusieurs microns d'épaisseur avec une suite de vaguelettes jusqu'au centre des gouttes déposées. L'effet d'auréole vient du séchage trop rapide créant des bulles sous le dépôt, forçant les petits agglomérats de matériau sensible à se retrouver sur l'extérieur, alors que les vaguelettes viennent d'un séchage non uniforme de la surface [151].

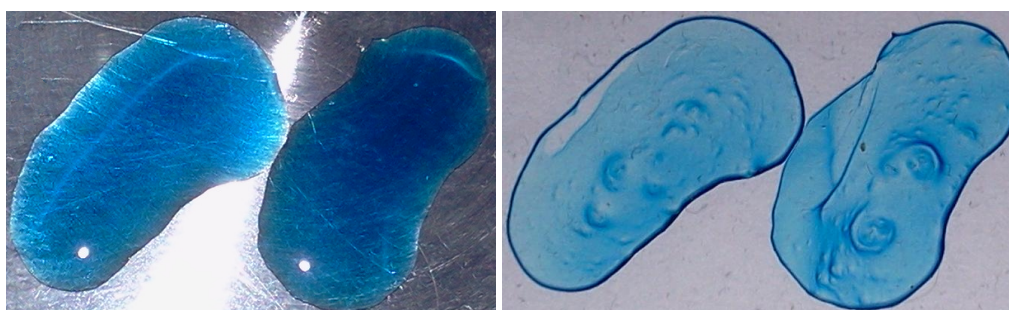


FIG. 3.10 – Dépôt de materiau sensible par évaporation de solvant sur une lame vierge. Matériau : phtalocyanine de cobalt sulfonée, solvant : eau.

Cette méthode peut-être améliorée en envoyant un flux de gaz neutre continue sur le produit s'évaporant, créant ainsi une pression uniforme sur la surface de la gouttelette en évaporation, homogénéisant ainsi le séchage du produit. Cette technique permet de supprimer les effets de vaguelette en provoquant un séchage continue de la surface en évaporation, mais le séchage reste encore trop rapide, provoquant l'apparition d'une auréole sur les contours de la goutte.

Pour supprimer les effets d'auréole sur le bord du dépôt, la technique utilisée est une mise sous

pression de l'enceinte de séchage. Une enceinte étanche avec une entrée de gaz d'argon est utilisée pour augmenter la pression en surface du produit s'évaporant. Une micro-fuite est également installée sur l'enceinte pour évacuer le solvant évaporé.

Spin-coating

Le spin-coating est une méthode de dépôt de liquide qui utilise la force centrifuge pour répartir le produit sur une surface. La lame de verre est déposée sur un chuck, qui permet de maintenir la lame par aspiration pendant la rotation, le matériau sous forme liquide est largement déposé sur la surface de la lame. La rotation est composée de plusieurs phases, pour éjecter l'excédant de produit sur la surface, et homogénéiser l'évaporation du solvant pour obtenir une épaisseur régulière. Chaque phase est composée d'une accélération, vitesse de rotation maximale et d'une durée de rotation à cette vitesse. Les différentes phases dépendent de la viscosité du liquide et de la rugosité du substrat.

Évaporation thermique sous vide

Une technique plus reproductible permettant l'obtention de films plus homogènes [152] est l'évaporation thermique sous vide, avec le matériau pur (sans solvant), mais qui ne peut-être utilisée qu'avec des matériaux pouvant supporter les fortes températures. La poudre de matériau sensible (PcCo) est déposée dans un creuset, qui est chauffé à plus de 400 °C, vaporisant le matériau, qui ensuite se dépose sur la surface qui fait face au creuset.

Les dépôts ont été réalisés avec un système VEECO 770 au laboratoire LASMEA de Clermont-Ferrand, à une pression de 10^{-6} mbar et une vitesse de dépôt de 2 \AA.s^{-1} . L'épaisseur déposée sur les capteurs est de 1000 Å, contrôlée avec une microbalance à quartz.



FIG. 3.11 – Capteur microonde avec couche mince déposée sous la structure microonde équipée d'un connecteur SMA.

La structure de propagation microonde peut être déposée avant ou après le dépôt du matériau sensible. Les premiers tests ont été réalisés avec le matériau sensible déposé sous la structure microonde

(FIG. 3.11), mais à été ensuite déposée sur la structure pour une meilleure reproductibilité.

3.3 Chaîne de mesure

3.3.1 Mesure microonde

La mesure par voie microonde utilise les phénomènes de propagation et de réflexion des ondes dans un matériau diélectrique ou conducteur [83, 85]. Ces deux phénomènes dépendent principalement de la permittivité, la conductivité et la perméabilité magnétique du milieu dans lequel se propage l'onde. Afin d'orienter ces mesures vers un fonctionnement en haute fréquence, il faut étudier une structure faisant apparaître des résonances dans la gamme choisie et appliquer le produit sensible là où les lignes de champ sont les plus concentrées. Les ondes peuvent être représentées par des sinusoïdes composées de "ventres" et de "nœuds", les ventres représentant les phases où la sinusoïde est différente de zéro et les nœuds représentent les points où la sinusoïde est nulle.

Si le produit sensible se situe sur un nœud, alors l'onde est nulle et ne se voit donc pas perturbée ; de manière analogue, l'onde se voit le plus perturbée au point où le champ est maximal. Pour faire subir une déformation maximale du signal en fonction des variations du produit sensible, il faut modéliser la structure, vérifier où sont les coordonnées où le ventre est maximal dans la structure et déposer à cet endroit le matériau sensible.

Le matériau sensible au gaz, voit ses caractéristiques modifiées par l'adsorption du gaz et par phénomène d'oxydo-réduction, modifiant la densité de porteurs de charge et donc la conductivité du matériau sensible. De même, le changement de polarisabilité du matériau en surface, sous l'effet d'un gaz, modifie la permittivité du matériau. Ces deux paramètres, permittivité et conductivité, vont affecter la propagation de l'onde. L'onde se propageant dans le matériau se voit donc modifiée en fonction de la concentration du gaz présent et de l'interaction de ce gaz avec le matériau. L'étude temporelle d'une fréquence du spectre électromagnétique met donc en évidence la présence du mesurande [143].

3.3.2 Fluidique

Le banc de mesure, nous permettant de réguler des concentrations de polluant dans un gaz vecteur, a été réalisé par nos soins avec du matériel fourni par Bronkhorst. Le système est prévu pour fonctionner à débit constant ($0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), évitant ainsi les variations de pression au sein de la cellule de mesure.

Matériels

Deux bancs de mesure ont été développés, adaptés aux différentes techniques d'incorporation de polluant dans un gaz vecteur. Un banc est spécialisé pour les expériences utilisant deux conteneurs, un pour le gaz vecteur et un pour le gaz polluant à une concentration donnée dans le même gaz vecteur que le premier conteneur (FIG. 3.12). Les conteneurs utilisés sont fournis par Air Liquide et composés d'air ou d'argon pour les gaz vecteurs, et 500 ou 1000 ppm d'ammoniac incorporé dans l'air ou l'argon pour les mélanges. L'autre banc de mesure est dédié à l'incorporation de toluène, faisant partie des composés organiques volatils (COV), par évaporation thermique à partir du liquide (FIG. 3.13). Après mélange à la concentration voulue, le gaz est injecté dans une cellule de mesure cylindrique en Téflon (hauteur 6 cm et diamètre interne 3 cm). Un léger temps de paralysie doit être pris en compte pour les résultats, dû à la longueur des tuyaux amenant le gaz polluant dans la cellule et au volume de gaz à renouveler dans la cellule.

Utilisation de deux bouteilles de gaz

Le banc de mesure permet de contrôler la quantité de polluant inséré dans la cellule de mesure, au moyen de deux régulateurs de débit massiques (RDM) pouvant délivrer de 0 à 0,5 L.min⁻¹ (FIG. 3.12).

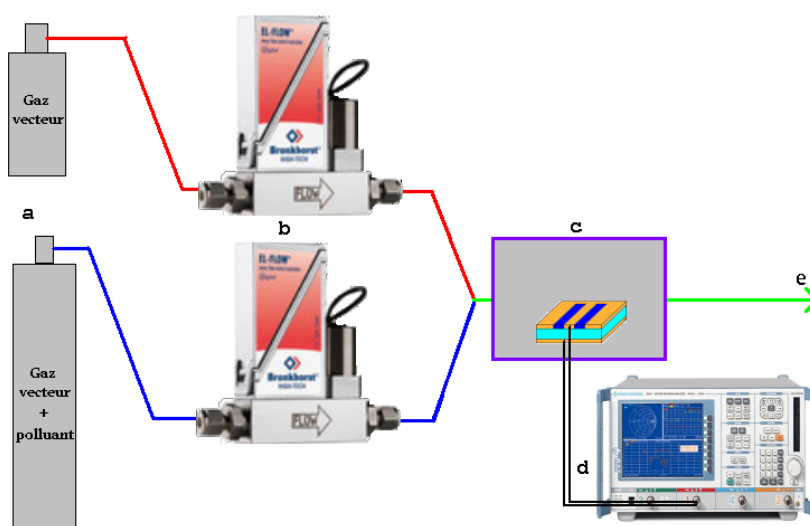


FIG. 3.12 – Banc de mesure basé sur l'utilisation de deux bouteilles. a : bouteilles avec gaz vecteur dont une possède un polluant, b : régulateurs de débit massiques Bronkhorst, c : cellule de mesure avec capteur, d : analyseur de réseau vectoriel, e : évacuation contrôlée en fonction du polluant.

Utilisation de toluène évaporé

Ce banc de mesure, acheté chez Bronkhorst, a nécessité quelques modifications pour que le système puisse fonctionner avec des composés organiques volatiles sans risquer d'endommager la mécanique du système des régulateurs de débit massique (FIG. 3.13). Par ailleurs, lors de phases où le toluène n'était pas injecté dans l'argon, quelques bulles se formaient à l'entrée des régulateurs de débit et lors de l'ouverture pour l'injection, ces bulles entraînaient un dysfonctionnement du régulateur. Pour éviter ces désagréments, le flux de toluène liquide ne doit pas s'interrompre, une électrovanne a donc été intégrée à la sortie du système pour commuter entre l'argon pur et l'argon contenant une concentration fixée de toluène.

Le régulateur de débit massique liquide nous permet d'obtenir une concentration en toluène allant de quelques dizaines à 2435 ppm maximum.

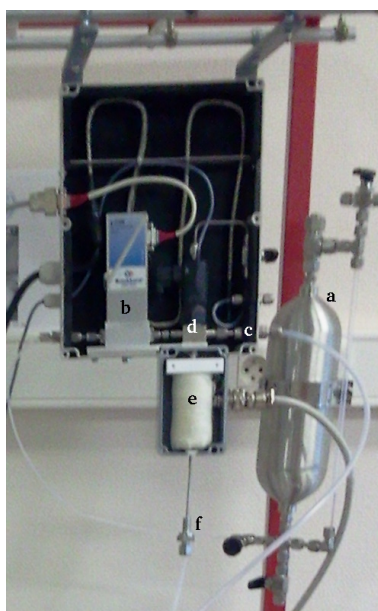


FIG. 3.13 – Banc de mesure fabriqué par Bronkhorst pour l'incorporation de toluène dans l'argon. a : un réservoir à liquide, b : un régulateur de débit massique liquide, c : entrée pour l'argon, d : un mélangeur, e : un évaporateur thermique contrôlé et f : la sortie vers la cellule de mesure.

3.3.3 Logiciels

Les applications dédiées au contrôle des RDMs ont été réalisées au cours de cette thèse, avec le logiciel LabView et un convertisseur A/N-N/A NI-DAQ6009 assurant l'interface physique entre le matériel et le logiciel. Ce logiciel est un outil de programmation graphique orienté objet, permettant de rapidement mettre en œuvre le contrôle des RDMs. Les programmes générés avec ce logiciel sont appelés des

VIs pour "Virtual Instruments".

La commande d'un RDM s'effectue entre 0 et 5 V, contrôlant de façon linéaire le débit de 0 à 0,5 L.min⁻¹. Le cahier des charges impose un débit constant en sortie du système lors du mélange de deux gaz, pour éviter les variations de pression lors de l'incorporation du gaz pollué dans la cellule de mesure.

$$D_s = 0,5 \text{ L.min}^{-1} = D_1 + D_2 \quad (3.3)$$

où D_s est le débit de sortie, D_1 et D_2 les débits de chaque bouteille.

si D_1 est le débit de mélange et si D_2 est le débit du gaz vecteur, alors en fonction de la concentration voulue :

$$D_1 = \frac{\text{concentration voulue}}{\text{concentration fournie}} * D_s \quad (3.4a)$$

$$D_2 = \frac{\text{concentration fournie} - \text{concentration voulue}}{\text{concentration fournie}} * D_s \quad (3.4b)$$

Cette fonction de contrôle des RDM a été implémentée à l'aide du logiciel Labview (FIG. 3.14).

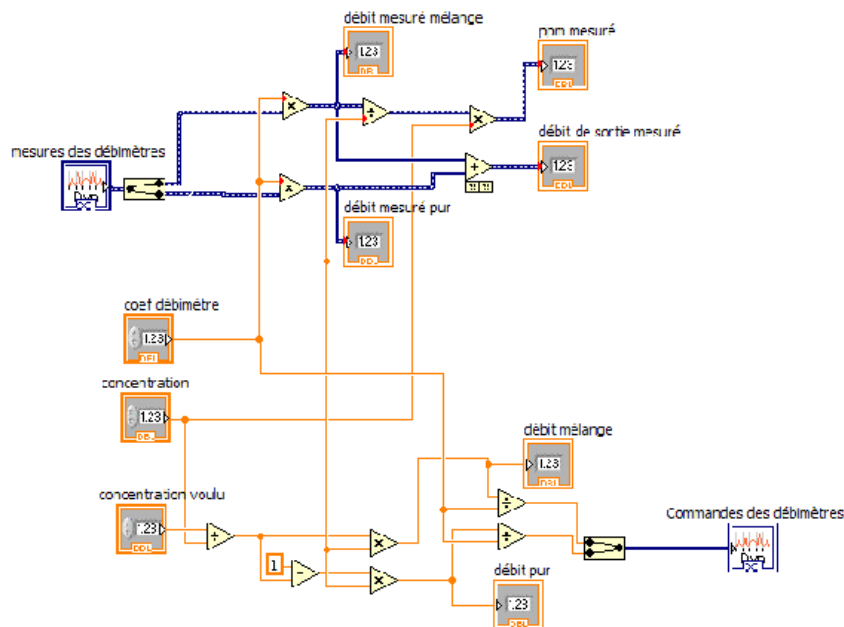


FIG. 3.14 – VI de contrôle des RDMs.

Le logiciel complet permet de régler les quantités que l'on souhaite sur la durée voulue. Dans le cas d'une fuite, il est important de pouvoir détecter rapidement le polluant présent. Les différentes mesures ont donc été réalisées avec des temps d'exposition d'une minute, avec des phases de repos sous

gaz vecteur de 4 min, avec 3 mesures par concentration et une phase de montée et une de descente en concentration, représentée FIG. 3.15.

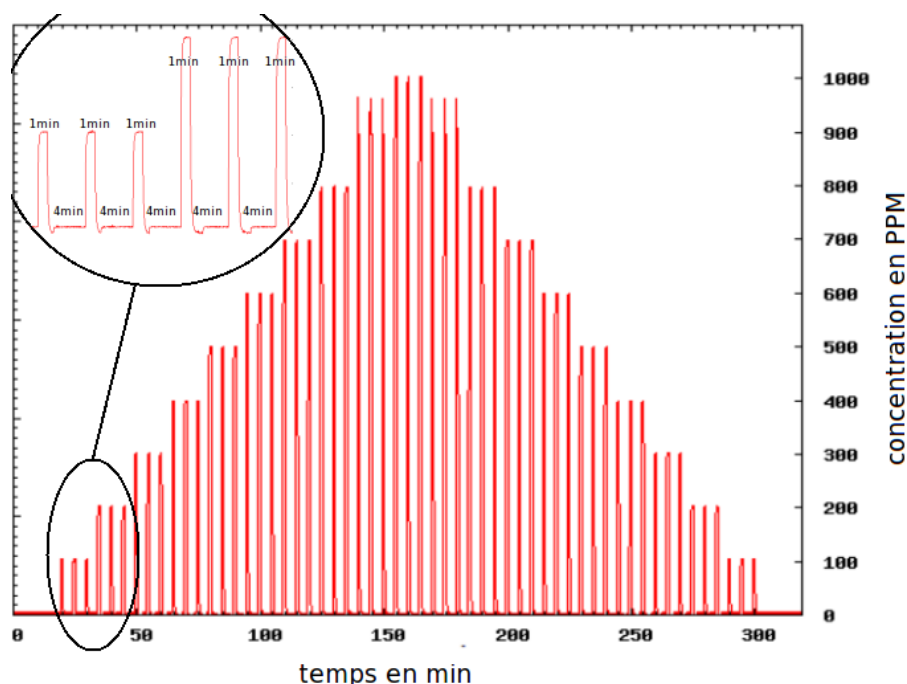


FIG. 3.15 – Exemple de cycles exposition-repos de 0 à 1000 ppm d’ammoniac dans l’argon, par palier de 100 ppm avec 3 expositions par palier pendant une phase de montée en concentration et une phase de descente en concentration.

En ce qui concerne le banc de mesure avec évaporation de toluène, il faut d’abord calculer le débit de gaz polluant ajouté comparé à la quantité d’argon. Le RDM liquide fourni par Bronkhorst délivre un débit de 278 mg.h^{-1} et le RDM gaz possède un débit de $0,5 \text{ L.min}^{-1}$. En passant l’argon en L.h^{-1} , soit 30 L , nous pouvons calculer l’équivalent en ppm molaire de $0,278 \text{ g}$ de toluène dans 30 L d’argon et donc supprimer le temps.

Le gaz utilisé ici est l’argon et le liquide évaporé est le toluène. La masse molaire du toluène est de $92,14 \text{ g.mol}^{-1}$ et le volume molaire à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ est de $24,21 \text{ L.mol}^{-1}$. Donc le nombre de mole pour le toluène est de $\frac{0,278 \text{ g}}{92,14 \text{ g.mol}^{-1}} = 3,017.10^{-3} \text{ mol}$, et pour l’argon, $\frac{30 \text{ L}}{24,21 \text{ L.mol}^{-1}} = 1,239 \text{ mol}$. Donc la quantité en ppm est de $\frac{3,017.10^{-3}}{1.239} = 2435 \text{ ppm}$.

Le débit volumique maximum de toluène liquide est de $6,5 \mu\text{L.min}^{-1}$, équivalent à $1,21 \text{ mL.min}^{-1}$ sous forme gazeuse, étant très faible devant le débit volumique d’argon (500 mL.min^{-1}), la variation de débit sur l’argon est donc négligeable et très inférieure au bruit blanc présent sur la mesure.

3.3.4 Traitement de données

L'ordinateur reçoit les données venant de l'analyseur de réseau vectoriel. Ces données arrivent en séries et sont composées de la partie réelle et de la partie imaginaire du coefficient de réflexion Γ , ainsi que de leurs fréquences associées. Ces données correspondent à l'évolution de la couche sensible en fonction de la concentration du mesurande dans la cellule de mesure.

Les données venant de l'analyseur de réseau vectoriel sont très parasitées (FIG. 3.16). Une étape de traitement est donc nécessaire.

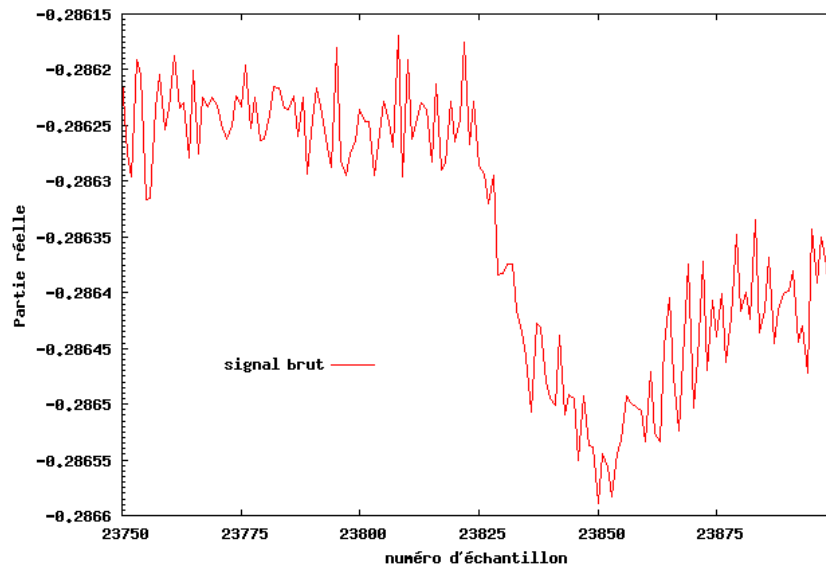


FIG. 3.16 – Évolution temporelle de la partie réelle du coefficient de réflexion Γ (1 échantillon toutes les 2 secondes).

Suppression du bruit blanc

Le bruit blanc est une fonction de valeur moyenne nulle, correspondant aux perturbations naturelles et artificielles dues aux variations atmosphériques et aux perturbations électriques environnantes.

Utilisation d'une régression linéaire

La régression linéaire est une fonction qui permet d'obtenir les coefficients d'une courbe représentée par

$$C(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_i x^{i-1} = \sum_{i=0}^N a_i x^{i-1} \quad (3.5)$$

où les coefficients a_i sont calculés par la méthode des moindres carrés, afin de minimiser la distance entre les points de mesure et la droite $C(x)$ reconstituée et où i représente le degré de la regression. La

courbe $C(x)$ permet de donner la forme du signal et d'en supprimer les parasites.

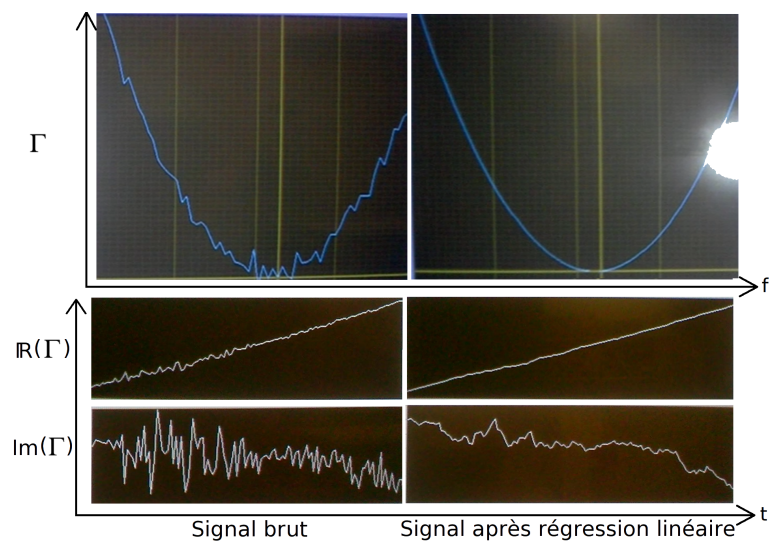


FIG. 3.17 – Zoom sur une résonance du spectre de Γ en haut, et évolution temporelle des parties réelle et imaginaire de la valeur maximale de Γ en bas. À gauche le signal brut, à droite le signal après régression linéaire.

Lors de l'analyse temporelle d'une fréquence, beaucoup de bruit est généré par l'instabilité de la résonance du signal (FIG. 3.17 gauche). L'application d'une régression linéaire de degré 20 sur une centaine d'échantillons autour de la résonance (FIG. 3.17 droite), permet déjà de supprimer la majeure partie du bruit.

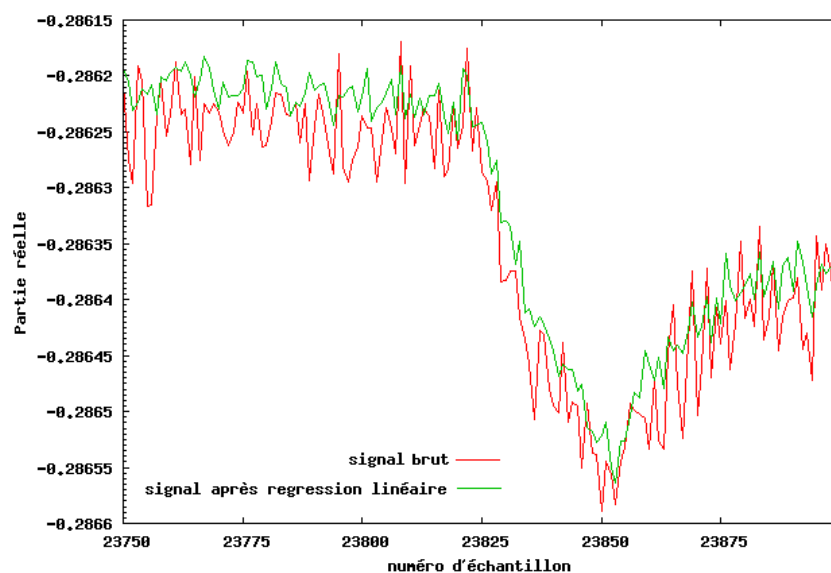


FIG. 3.18 – Application d'une regression linéaire sur la partie réelle de Γ lors de l'exposition du capteur à un polluant pendant 1 min.

La FIG. 3.18 montre un exemple de cette régression sur une pulse de mesurande : le degré de régression est limité à 20 afin de ne pas déformer la variation du signal. Les parasites restants sont supprimés par un lissage utilisant une moyenne.

Utilisation d'une moyenne

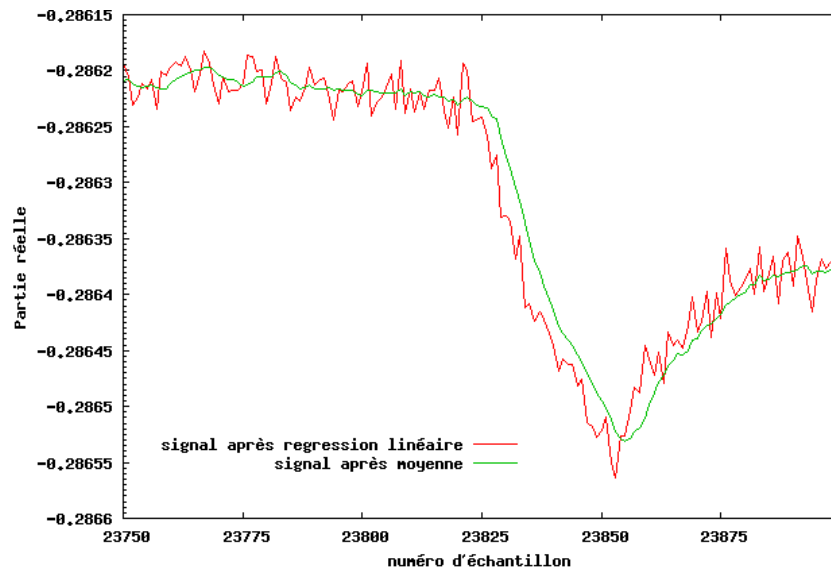


FIG. 3.19 – Application d'une moyenne sur la partie réelle de Γ ayant subi une régression linéaire en pré-traitement.

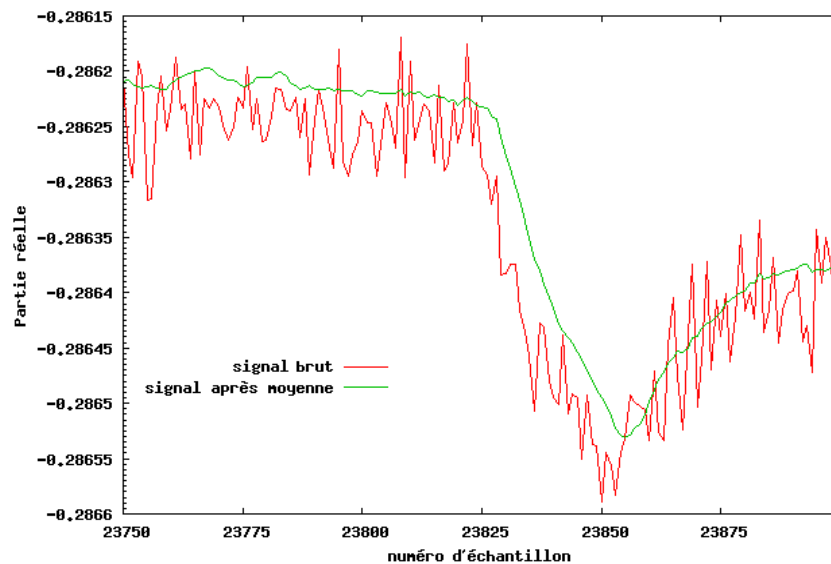


FIG. 3.20 – Comparaison entre le signal traité (régression linéaire + moyenne) et le signal d'origine.

Afin de supprimer au maximum les variations parasites, on applique sur le signal, filtré par la régres-

sion linéaire, une moyenne sur 8 échantillons et dans le cas où la quantité de bruit est trop importante, une moyenne sur 8 échantillons dont on a exclu les deux extrêmes. Cette moyenne sur 6 échantillons permet de réduire la dispersion provoquée par les fortes variations parasites (FIG. 3.19). Ces traitements correspondent à un filtre passe-bas.

La comparaison avec le signal d'origine (FIG. 3.20) fait apparaître un léger décalage pris en compte pour le calcul de l'effet du gaz par mesure de delta du signal ou du coefficient directeur, comme précisé ci-dessous.

Delta du signal

Nous considérons la différence entre les valeurs mesurées au début et à la fin de l'exposition comme réponse de nos dispositifs, que nous nommons "delta gamma" ($\Delta\Gamma$).

Cette réponse représente donc la variation des propriétés du matériau sensible pendant l'exposition au polluant.

Sur la FIG. 3.21, nous pouvons distinguer la variation de Γ en fonction du temps et en fonction de la présence d'un polluant. Le calcul de $\Delta\Gamma$ se fait par la différence $\Delta\Gamma = \Gamma_2 - \Gamma_1$, avec un léger temps de décalage par rapport à la pulse de gaz pour prendre en compte le décalage engendré par le calcul du filtrage, en plus du décalage dû à la fluidique. La variation prise en compte est donc associée à $\Delta\Gamma = \Gamma_{\text{exposition}} - \Gamma_{\text{repos}}$.

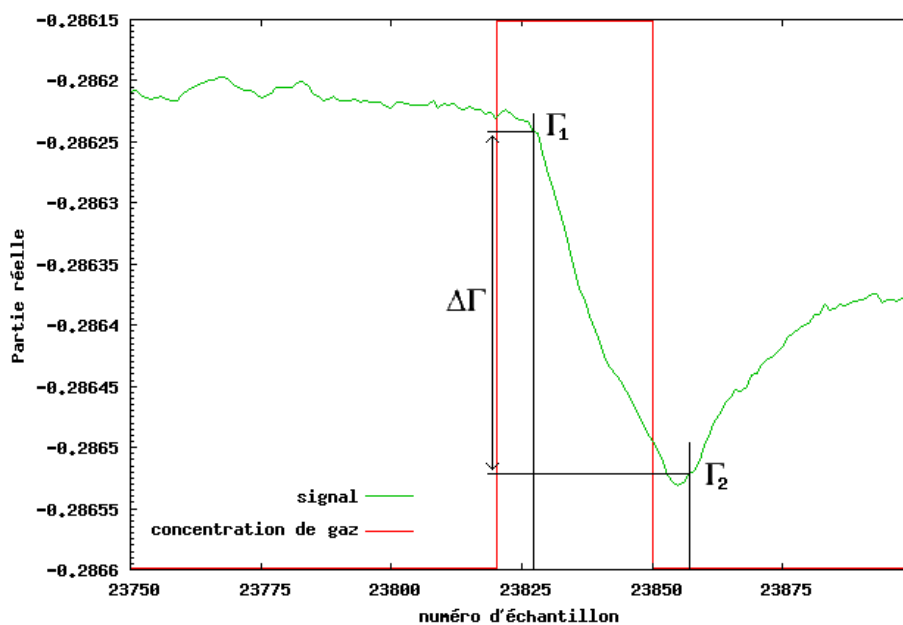


FIG. 3.21 – Variation de la partie réelle de Γ en fonction du temps, lors de l'exposition du capteur à un polluant pendant 1 min.

Coefficient directeur

Le signal mesuré se situant dans la partie dynamique de la réponse au mesurande, le calcul de $\Delta\Gamma$ dépend du bruit aux points Γ_1 et Γ_2 , faisant apparaître une forte dispersion entre 2 pulses de gaz identiques. Pour diminuer cette dispersion, il faut prendre en compte tous les points de mesure pendant la présence du mesurande.

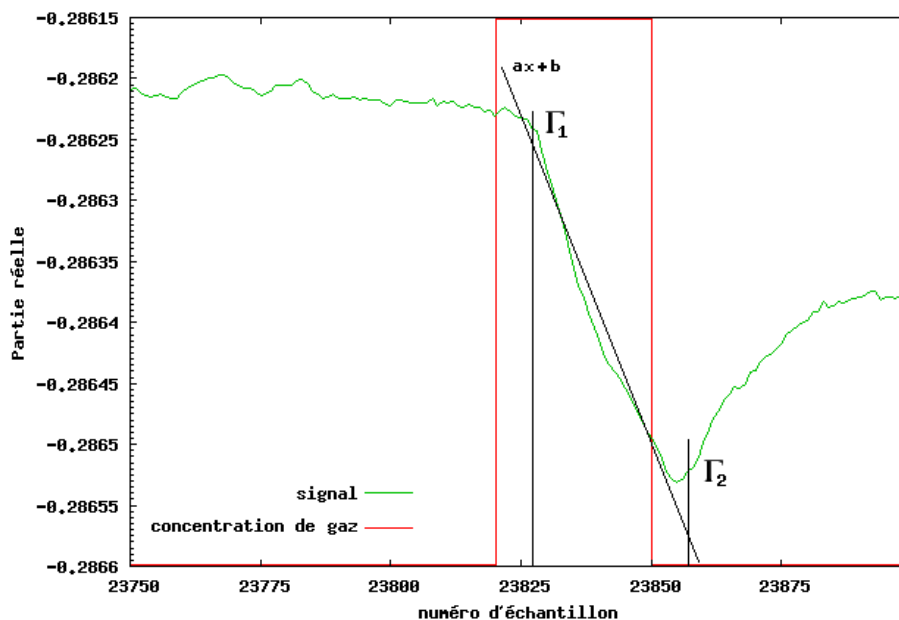


FIG. 3.22 – Variation de la partie réelle de Γ et droite calculée pour représenter la présence de mesurande, lors de l'exposition du capteur à un polluant pendant 1 min.

L'utilisation du coefficient directeur est donc possible (FIG. 3.22), car pour définir la droite de type $ax + b$, tous les points de mesure pendant la présence du mesurande sont pris en compte. Ainsi la valeur représentative de la variation du signal correspond au coefficient directeur 'a', donnant la pente de variation, alors que l'ordonnée à l'origine 'b' varie en fonction du temps et n'est donc pas représentative du gaz.

Cette technique peut permettre de faire une détection rapide de la concentration, car les premiers échantillons permettent déjà de définir un coefficient directeur, avec une précision réduite, mais qui s'améliore avec l'ajout d'échantillons au cours du temps, jusqu'au dernier échantillon donnant la pente finale. En fonction du mesurande à détecter et du matériau sensible utilisé, il est possible de définir une concentration du mesurande avant la fin de l'exposition. L'exemple présenté FIG. 3.23 montre la possibilité de définir une concentration au bout de dix échantillons, soit vingt secondes, les valeurs des coefficients étant déjà distincts pour chaque concentration.

La figure 3.23, traduisant le traitement effectué sur les résultats expérimentaux, souligne la réactivité

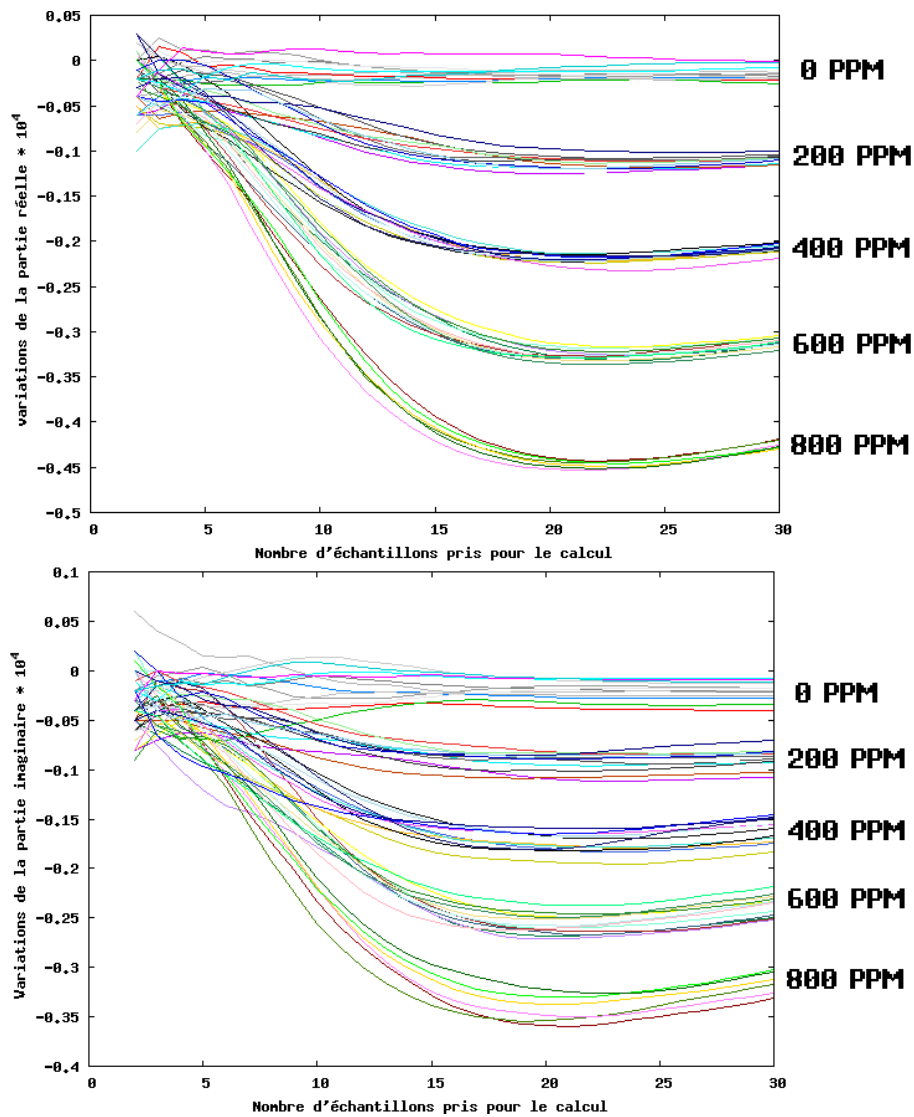


FIG. 3.23 – Évolution du coefficient directeur en fonction du nombre d'échantillons pris pour le calcul, pour les parties réelle et imaginaire de Γ .

et le caractère quantifiable de la réponse du capteur au moyen d'une telle transduction. Ce traitement n'a pas été utilisé pour la validation des dispositifs de transduction microonde.

3.4 Conclusion

Ce chapitre a décrit les différentes techniques de dépôt utilisées, en fonction des matériaux étudiés. Les matériaux sous forme de poudre peuvent être testés sous forme de pastilles équipées d'une ligne microstrip ou coplanaire, mais la rigidité mécanique de la pastille impose d'utiliser une forte quantité de matériau. L'utilisation de couches minces, outre la réduction de la quantité de produit utilisé, permettra

de limiter les phénomènes de diffusion. L'utilisation de solvant-cast permet de rapidement tester un matériau, mais l'irrégularité des dépôts ne permet pas une bonne reproductibilité des mesures. La méthode retenue est donc l'évaporation thermique sous vide, permettant de fabriquer des couches homogènes de forte épaisseur et le spin-coating pour les matériaux solubles incorporés dans un polymère.

La conception des systèmes fluidiques a été réalisée pour l'incorporation d'ammoniac dans l'air et l'argon et de toluène dans l'argon, en respectant un débit constant au sein du système fluidique. La cellule de mesure est incorporée dans une coque de protection métallique équipée d'absorbant microonde pour protéger le capteur de toute source de perturbation. Le signal brut, bien que bruité, nécessite un traitement numérique. L'utilisation d'une régression linéaire sur le spectre et d'une moyenne sur le signal résultant permet de supprimer la majeure partie du bruit. La mesure du delta de variation permet de définir la perturbation engendrée, mais n'est mesurable qu'à la fin du cycle d'exposition et peut présenter une forte dispersion. Le calcul du coefficient directeur permet de diminuer cette dispersion en prenant tous les points de mesure en compte. L'évolution du coefficient directeur en fonction du nombre d'échantillons fait apparaître une réponse rapide du système permettant d'avoir une valeur approchée de la perturbation au bout de $1/3$ du temps de mesure, soit pour nous environ 20 s.

Chapitre 4

Réponses des dispositifs microondes

Plan du chapitre

4.1	Approche volumique	90
4.1.1	Pastille de SnO ₂ équipée d'une microstrip	90
4.1.2	Pastille de SnO ₂ équipée d'une ligne coplanaire	93
4.1.3	Pastille de PcCo équipée d'une ligne coplanaire	95
4.2	Approche surfacique	97
4.2.1	SnO ₂ et TiO ₂ en couche mince sur ligne coplanaire	97
4.2.2	PcCo en couche mince sur ligne coplanaire	100
4.3	Conclusion sur les premiers résultats	104
4.4	Géométries développées	106
4.4.1	Antenne spirale	106
4.4.2	Cas d'une ligne double	108
4.4.3	Cas d'un triangle	111
4.4.4	Cas d'un triangle amélioré	112
4.5	Réponse à l'ammoniac dans l'argon	113
4.5.1	Cas d'une ligne double	114
4.5.2	Cas d'un triangle	116
4.5.3	Cas d'un triangle amélioré	118
4.5.4	Conclusion sur les géométries développées	121
4.6	Étude préliminaire de l'ammoniac dans l'air, pour la ligne triangle amélioré . .	121
4.7	Comparaison air-argon	124

4.1 Approche volumique

4.1.1 Pastille de SnO₂ équipée d'une microstrip

Le dispositif choisi pour la transduction a été élaboré sur la base des travaux de J. Jouhannaud [23]. Les deux types de capteurs mis en jeu étaient une géométrie coaxiale et une structure de type microstrip. C'est cette dernière qui présentait la meilleure sensibilité en régime statique, et qui pour nous a un format plus adapté à un régime dynamique. Nous avons donc commencé nos études avec une pastille de poudre de SnO₂ micrométrique jouant le rôle d'un substrat d'une ligne microstrip (FIG. 4.1), avant d'utiliser des matériaux moléculaires bien connus au sein de l'équipe EMMD (ICMUB).

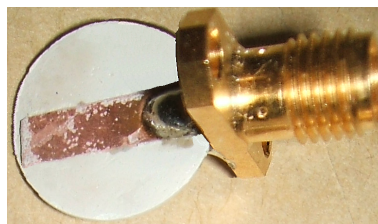


FIG. 4.1 – Capteur à base de SnO₂ micrométrique comprimé en pastille équipée d'une ligne microstrip.

Le spectre de ce capteur fait apparaître une résonance à 2,26 GHz avec un facteur de qualité de 4,6 et une à 4,75 GHz avec un facteur de qualité de 5,7 (FIG. 4.2). La mesure préconisée pour la pollution en ammoniac est de 25 ppm pour une exposition de 8 h [20], mais pour une première étude la mesure est réalisée avec une montée en concentration d'ammoniac par paliers de 100 ppm dans l'argon, avec trois cycles exposition-repos par concentration, jusqu'à 1000 ppm.

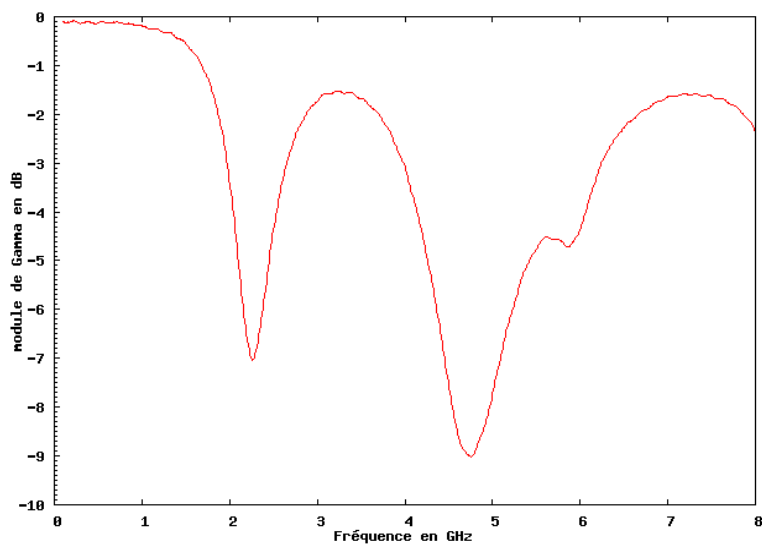


FIG. 4.2 – Spectre d'une pastille de SnO₂ équipée d'une ligne microstrip.

La figure 4.3 représente l'évolution temporelle des parties réelle et imaginaires du signal pour deux fréquences. Sur ces mêmes figures sont représentés les paliers de concentrations de polluant mis en jeu. Les courbes réelles et imaginaires se composent de deux signaux, l'un évoluant au cours du temps et l'autre de moindre amplitude, coïncidant avec les paliers de concentrations. À la différence de l'évolution significative de la partie réelle dans les deux cas, la partie imaginaire est dans un cas décroissante et dans le second croissante et suit l'augmentation des concentrations mises en jeu.

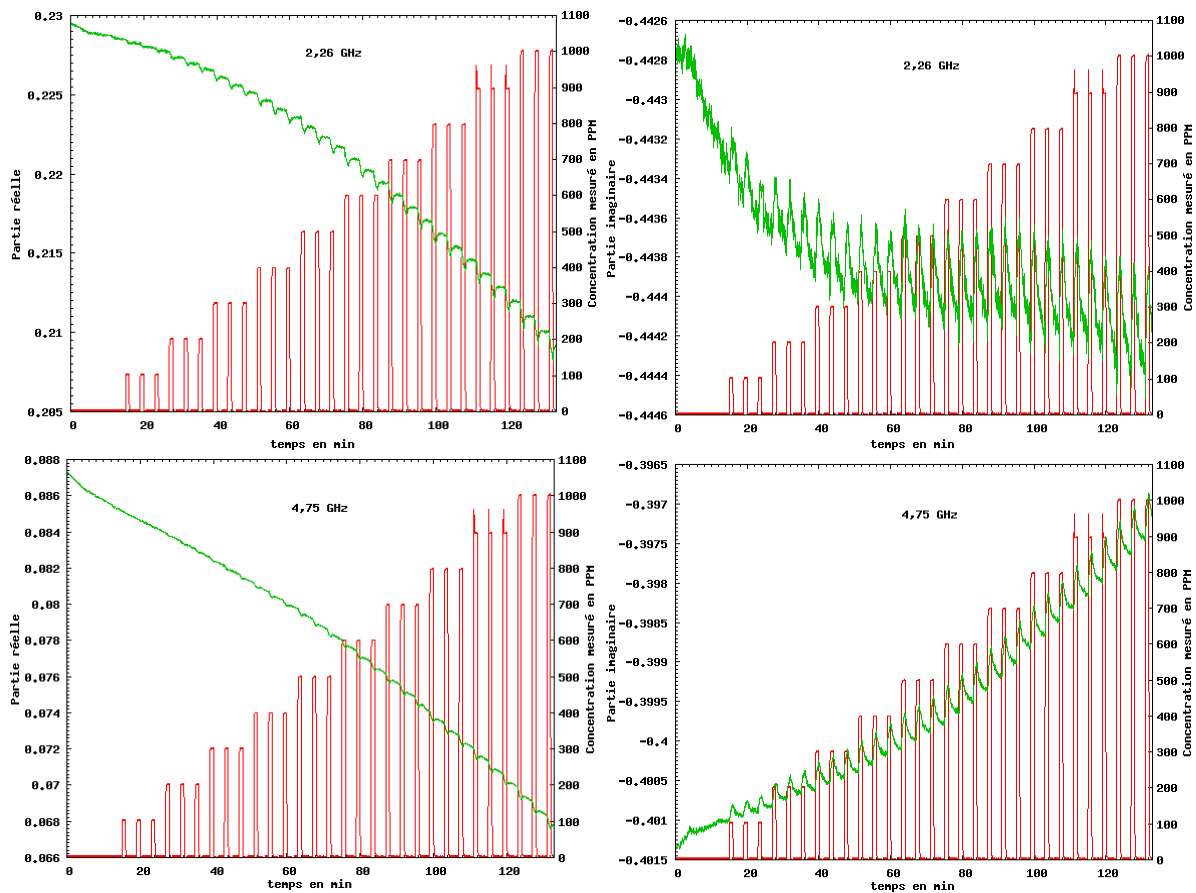


FIG. 4.3 – Évolution temporelle des parties réelle (\Re) et imaginaire (\Im) de Γ des deux résonances du capteur, pour des concentrations d'ammoniac dans l'argon.

La partie réelle des deux résonances varie linéairement avec la concentration de 0 à 1000 ppm (FIG. 4.4). La partie réelle à 2,26 GHz présente une sensibilité de $-1,3 \cdot 10^{-6}/\text{ppm}$ d'ammoniac qui est deux fois plus grande que celle à 4,7 GHz, soit $-0,65 \cdot 10^{-6}/\text{ppm}$ d'ammoniac. Ce capteur présente une légère saturation au-delà de 600 ppm pour la partie imaginaire de chaque résonance (FIG. 4.5). En dessous de cette concentration, la résonance à 2,26 GHz a une sensibilité de $0,5 \cdot 10^{-6}/\text{ppm}$ d'ammoniac. À 4,7 GHz, elle est du même ordre de grandeur, soit $-0,65 \cdot 10^{-6}/\text{ppm}$ d'ammoniac, et présente une plus faible dispersion que la résonance à 2,26 GHz.

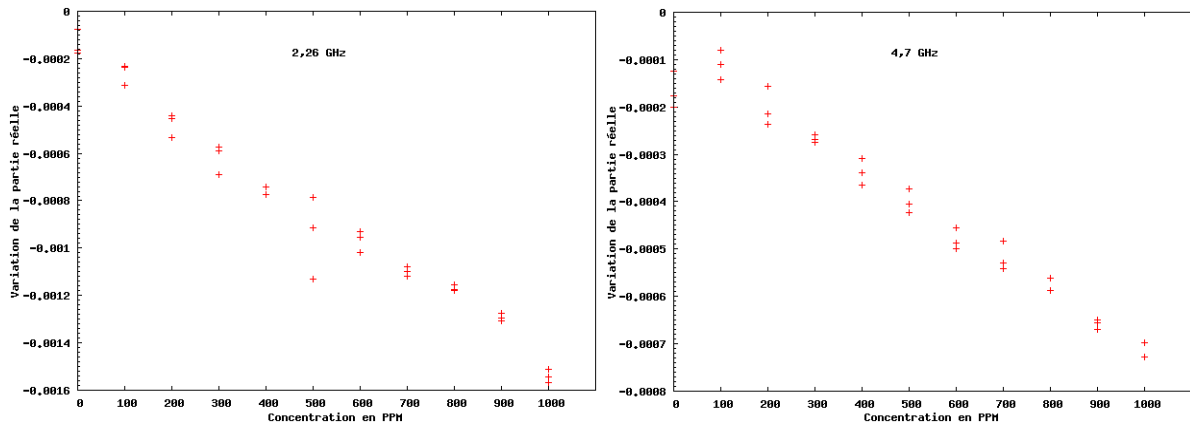


FIG. 4.4 – \Re de $\Delta\Gamma$ pour chaque résonance.

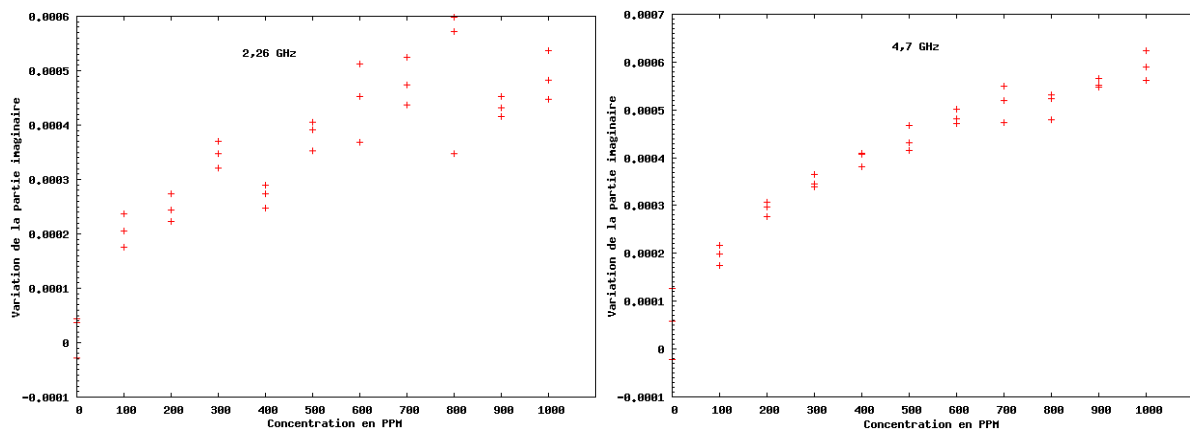


FIG. 4.5 – \Im de $\Delta\Gamma$ pour chaque résonance.

Ces résultats confirment que la transduction microonde sous la forme de microstrip est quantitative en mode dynamique (système fluide), du moins pour la partie réelle du signal. La dispersion du signal est importante. Le signal composé d'une partie à forte décroissance peut être associé aux phénomènes de diffusion dans le matériau sensible, tandis que la composante du signal variant avec la concentration répond au caractère quantitatif fixé dans le cadre de ces expériences, à savoir par pas de 100 ppm.

Un système de visualisation des données a donc été mis en place, consistant à afficher la partie imaginaire en fonction de la partie réelle ($\Im(\Re)$) pour chaque concentration. Les résultats présentés FIG. 4.6 montrent la possibilité de représenter les réponses par des domaines, permettant ainsi de différencier chaque concentration.

Dans le cas des deux fréquences, on observe des groupes de couples (réel et imaginaire) associés à chaque concentration. Aux basses concentrations, les couples sont distincts. Dans le cas de la première fréquence, la forte dispersion de la partie imaginaire observée préalablement se traduit par un chevauchement important aux grandes concentrations. Dans le cas de la seconde fréquence, les groupes

associés à chaque concentration se distinguent l'un de l'autre avec un rapprochement pour les grandes concentrations. On constate un chevauchement entre les valeurs associées à 600 et 700 ppm.

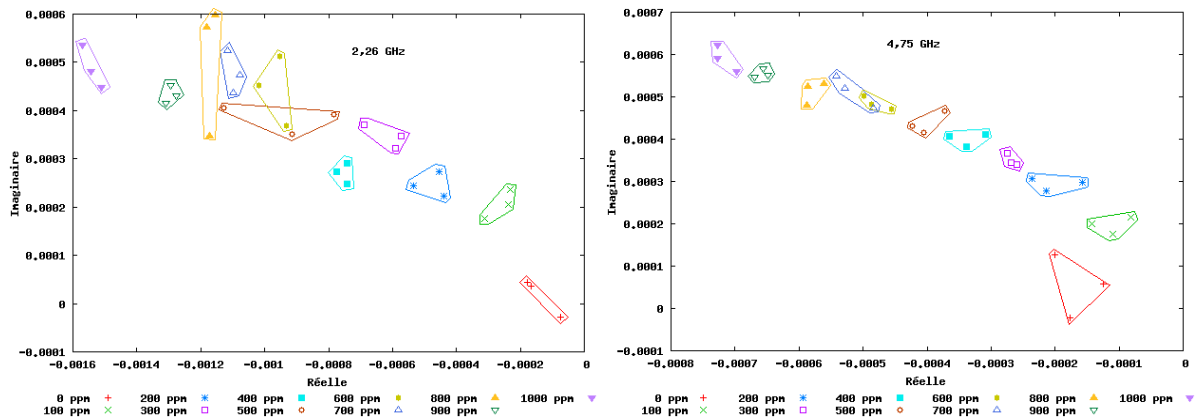


FIG. 4.6 – Affichage de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle pour chaque concentration d’ammoniac aux deux fréquences de résonance.

4.1.2 Pastille de SnO₂ équipée d’une ligne coplanaire

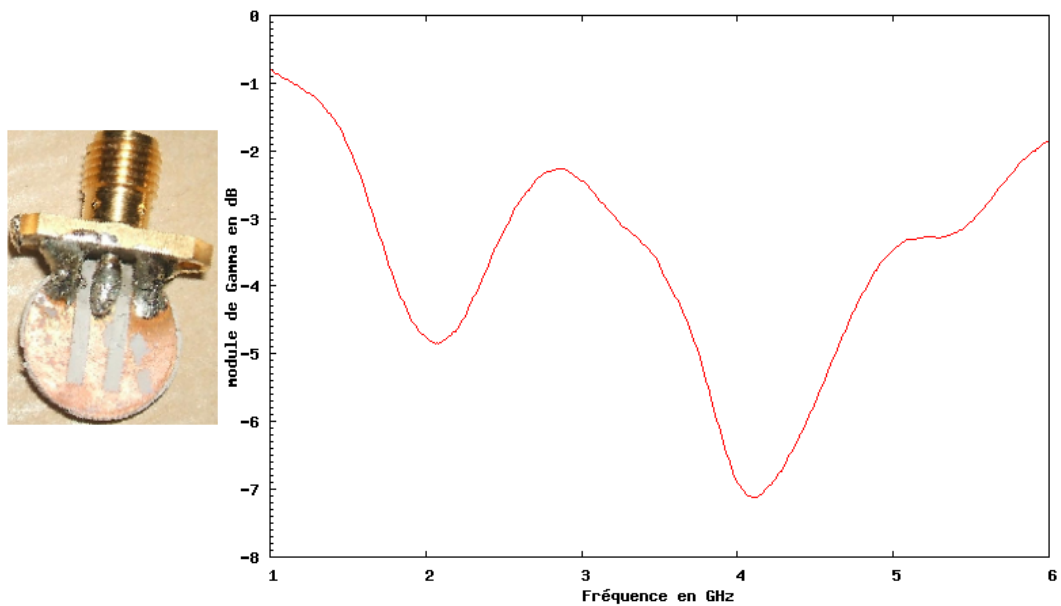


FIG. 4.7 – Spectre et image d’une pastille de SnO₂ équipée d’une ligne coplanaire avec plan de masse.

Les modifications des caractéristiques du matériau sensible étant principalement en surface, la microstrip est remplacée par une ligne coplanaire (FIG. 4.7), qui permet de concentrer les lignes de champs électromagnétiques à la surface du capteur.

Afin de définir plus précisément les zones de concentration, le capteur a subi deux montées et une

descente de concentration d'ammoniac dans l'argon, de 0 à 1000 ppm par paliers de 100 ppm. Cela permet aussi de mettre à jour la réversibilité du capteur. Les résultats présentés FIG. 4.8, pour la résonance à 4,1 GHz, ayant un facteur de qualité de 3,7, fait apparaître une réversibilité totale entre les différentes phases de mesure. Les zones de concentrations correspondantes sont représenté FIG. 4.9.

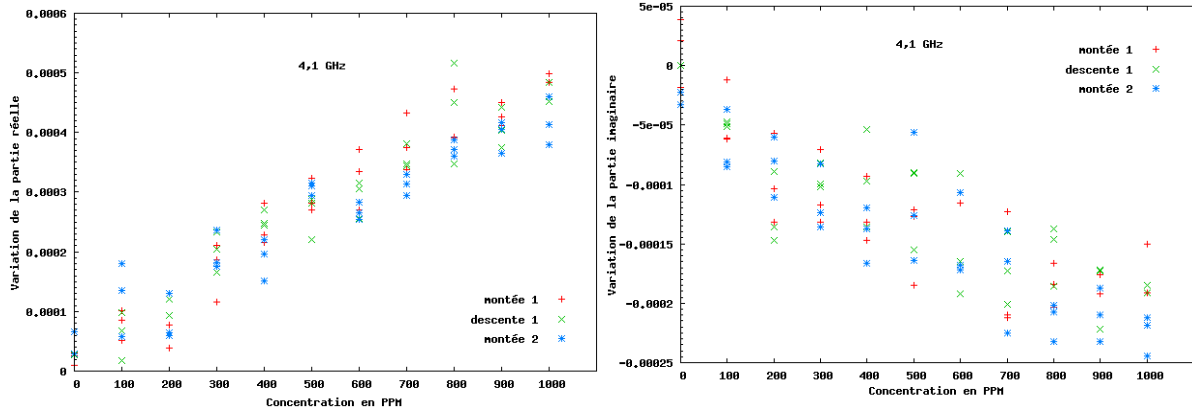


FIG. 4.8 – \Re et \Im de $\Delta\Gamma$ pour 4,1 GHz.

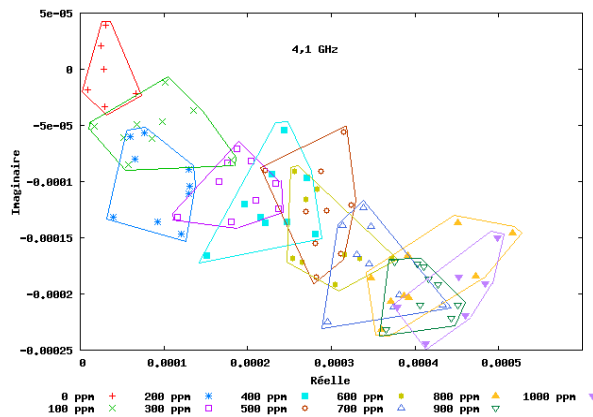


FIG. 4.9 – $\Im(\Re)$ de $\Delta\Gamma$ pour la résonance à 4,1 GHz.

Résonance en GHz	4,1
Facteur de qualité	3,7
Sensibilité $\Re(\Delta\Gamma) * 10^6 . \text{ppm}^{-1}$	0,5
Sensibilité $\Im(\Delta\Gamma) * 10^6 . \text{ppm}^{-1}$	-0,2

TAB. 4.1 – Facteur de qualité et sensibilité pour la résonance à 4,1 GHz de $\Delta\Gamma$.

4.1.3 Pastille de PcCo équipée d'une ligne coplanaire

Fors des informations obtenues avec les deux types de géométries utilisant l'oxyde d'étain, nous orientons le développement sur l'utilisation de PcCo comme matériau sensible. À la différence du SnO₂,

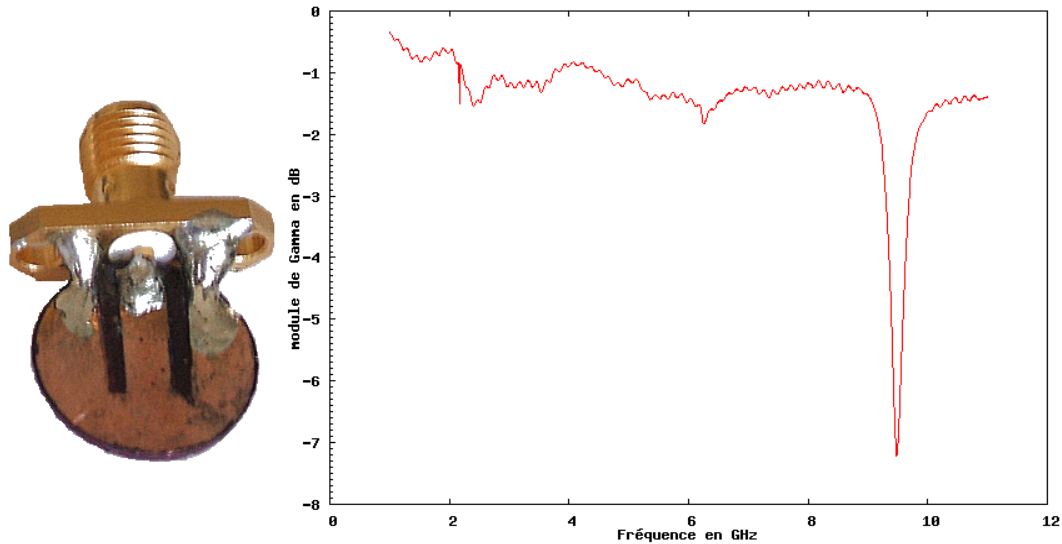


FIG. 4.10 – Spectre et image d'une pastille de PcCo équipée d'une ligne coplanaire avec plan de masse.

l'utilisation de PcCo conduit à une seule fréquence de résonance, mais avec un facteur de qualité non négligeable, à savoir 43 pour 9,48 GHz (FIG. 4.10). Il existe également des signaux à 2,4 GHz et 6,25 GHz qui apparaissent au milieu des perturbations et dont le facteur de qualité est incalculable (Δ magnitude de $\Gamma < 3$ dB).

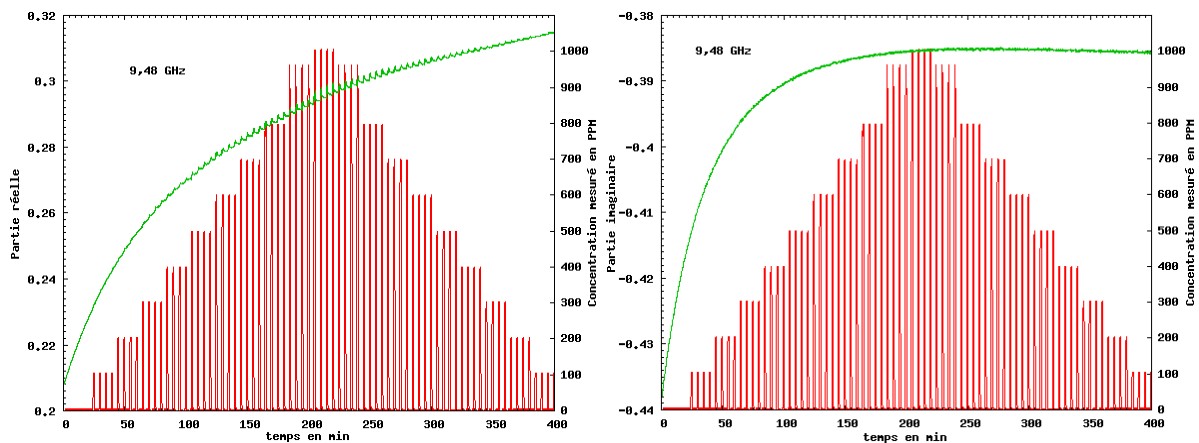


FIG. 4.11 – Évolution temporelle des parties réelle et imaginaire de Γ pour la résonance à 9,48 GHz, pour des concentrations d'ammoniac dans l'argon.

Une forte variation sur le début de mesure est présente sur la résonance à 9,48 GHz, mais le signal

en fonction du temps présente, pour les parties réelle et imaginaire, une évolution tendant vers une stabilisation (FIG. 4.11).

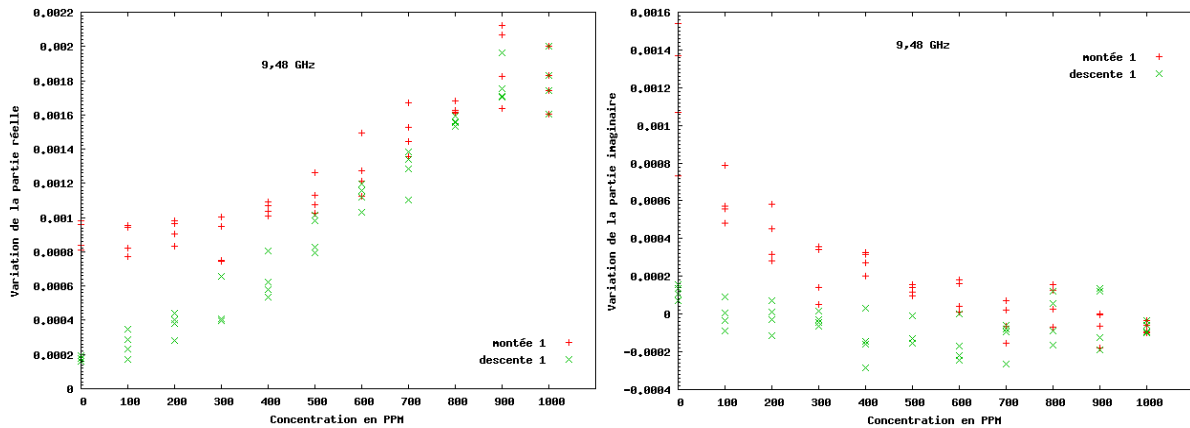


FIG. 4.12 – \Re et \Im de $\Delta\Gamma$ pour 9,48 GHz.

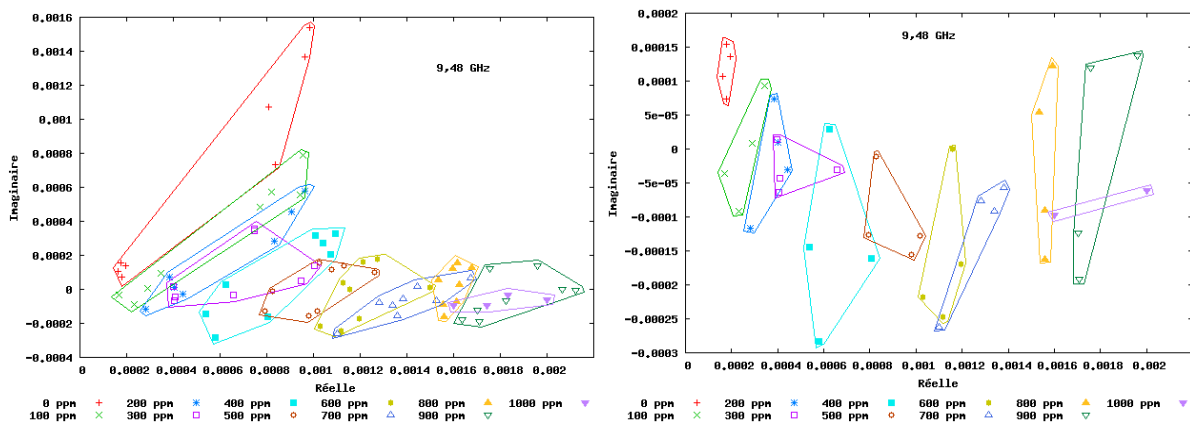


FIG. 4.13 – $\Im(\Re)$ de $\Delta\Gamma$ pour la résonance à 9,48 GHz, à gauche pour le cycle complet et à droite pour la descente en concentration.

La variation des parties réelle et imaginaire en fonction de la concentration est environ cinq fois plus grande que le SnO_2 (FIG. 4.12), mais il n'est pas possible de dissocier les concentrations selon le visuel $\Im(\Re)$ (FIG. 4.13).

Résonance en GHz	9,48
Facteur de qualité	43
Sensibilité $\Re(\Delta\Gamma) * 10^6 . \text{ppm}^{-1}$	1,75
Sensibilité $\Im(\Delta\Gamma) * 10^6 . \text{ppm}^{-1}$	Ø

TAB. 4.2 – Facteur de qualité et sensibilité pour chaque fréquence et partie de $\Delta\Gamma$.

4.2 Approche surfacique

4.2.1 SnO_2 et TiO_2 en couche mince sur ligne coplanaire

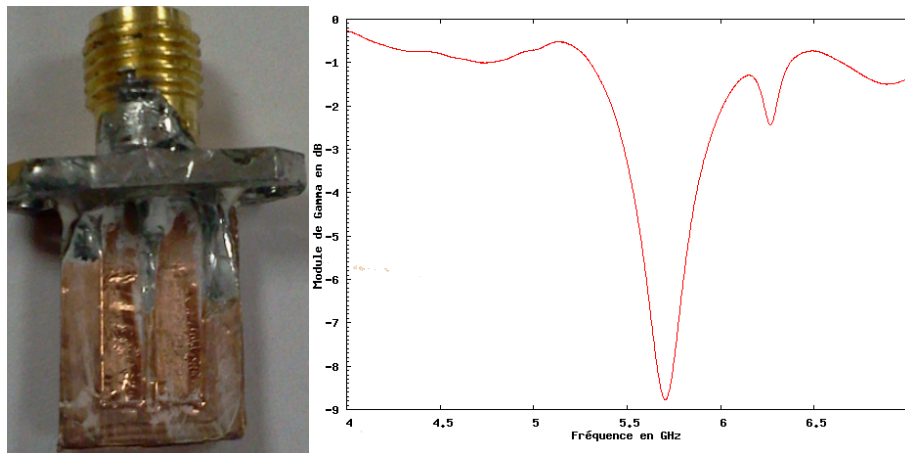


FIG. 4.14 – Capteur coplanaire sur lame de verre, avec une couche de SnO_2 et son spectre.

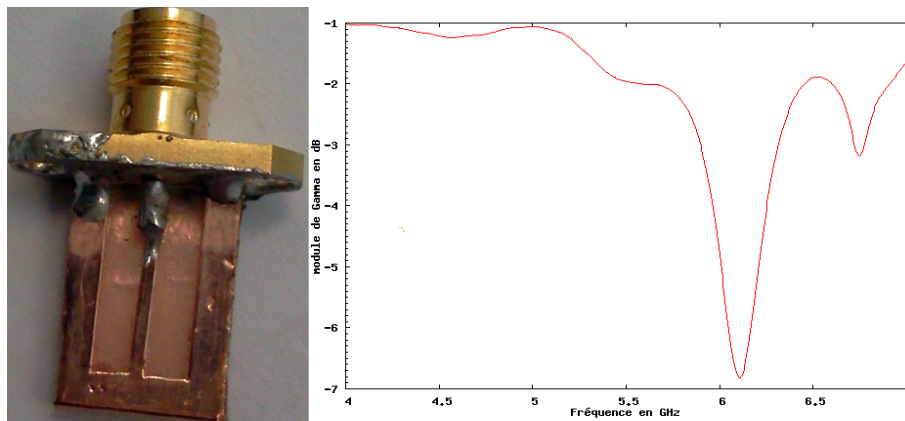


FIG. 4.15 – Capteur coplanaire sur lame de verre, avec une couche de TiO_2 et son spectre.

Pour éviter l'évolution temporelle du signal, due en partie à la diffusion des espèces gazeuses dans le matériau massif, nous avons choisi d'étudier des matériaux en couche mince (§3.2.2, p73). Cela nécessite d'utiliser un substrat qui devra être choisi judicieusement. L'électronique classique utilise des structures 3D (guides d'ondes, planaire multicouche, etc) ou des structures 2D (technologie planaire), très souvent mises en œuvre sur des plaques époxy type FR4, duroïd, etc. Cependant, ce type de plaques époxy présente une variation de propriétés diélectriques en présence d'ammoniac [153], due principalement à sa porosité. La variation des propriétés du substrat ne permet pas la fabrication d'un capteur stable dans le temps, donc nous devons utiliser un substrat qui n'interagit pas avec le polluant à analyser. Notre choix s'est donc porté sur des lames de verre de microscope, sur lesquelles est déposé du cuivre pour

la fabrication de l'élément résonant planaire. Les caractéristiques du substrat étant fixes, la variation du signal ne dépendra que de la couche de matériau déposé sur la ligne.

Les premiers tests ont été réalisés avec une lame de verre de 9 x 12 mm, qui est le format utilisé pour les dépôts de PcCo sur les électrodes interdigitées de l'équipe EMMD (ICMUB), sur laquelle sont déposés une ligne coplanaire, ainsi qu'un plan de masse fabriqué avec du scotch cuivré. Une suspension de SnO₂ à 10 g/L dans de l'eau distillée est passée au bain à ultra-sons pendant 30 min, avant d'être déposée sur toute la surface du capteur, par une technique de solvant-cast (§3.2.2, p75). Après séchage total à l'air, le capteur subit un recuit à 120 °C de 20 min, afin de désorber le maximum d'eau restante (idem pour TiO₂). Le capteur SnO₂ (FIG. 4.14) fait apparaître une résonance principale à 5,7 GHz avec un facteur de qualité de 27 et une secondaire à 6,3 GHz dont l'amplitude n'est pas assez élevée pour le calcul du facteur de qualité et qui ne présente aucune sensibilité. L'existence de cette seconde résonance provient de la légère dissymétrie en bout de ligne. Le capteur TiO₂ présente le même problème avec une résonance principale à 6,09 GHz avec un facteur de qualité de 20 et une résonance à 6,8 GHz (FIG. 4.15) (TAB. 4.3).

Le SnO₂ et le TiO₂ présentent des valeurs de conductivité électrique analogues, mais des permittivités bien différentes. On constate que dans le cas du SnO₂ la permittivité diélectrique relative est d'environ 24, tandis que le TiO₂ présente une valeur de 85. Ainsi on observe au regard des courbes que l'effet du couple permittivité diélectrique-conduction est non négligeable dans la prise en compte de la transduction microonde. Cette hypothèse ne néglige pas l'effet de l'épaisseur qui peut différer entre les deux types de capteurs.

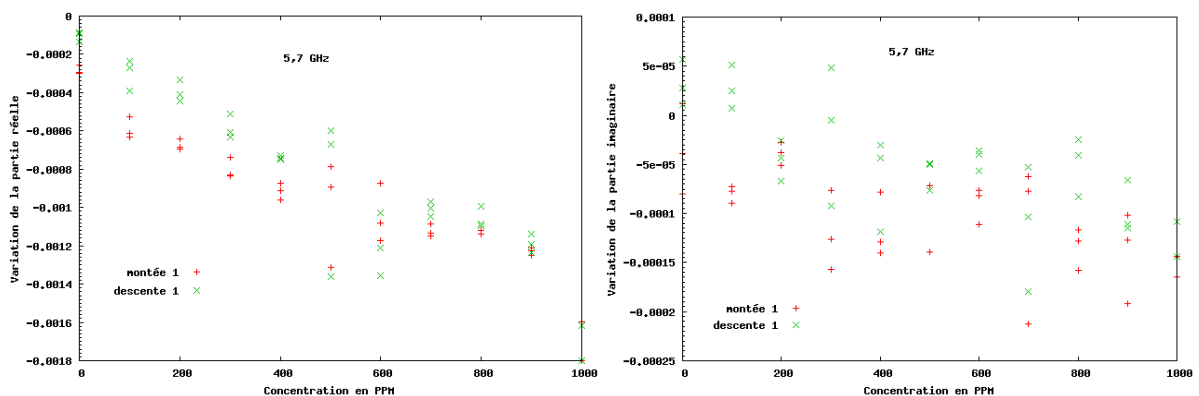


FIG. 4.16 – \Re et \Im de $\Delta\Gamma$ pour le capteur avec une couche mince de SnO₂ exposé à l'ammoniac dans l'argon.

Les variations présentent sur la résonance du capteur SnO₂ montrent que ce type de transduction fonctionne pour une exposition à l'ammoniac dans l'argon (FIG. 4.16). La dispersion est plus élevée

pour la partie imaginaire avec une faible sensibilité de $-0,15 \cdot 10^{-6}/\text{ppm}$ d' NH_3 , alors que la partie réelle présente une sensibilité de $-1,5 \cdot 10^{-6}/\text{ppm}$ d' NH_3 .

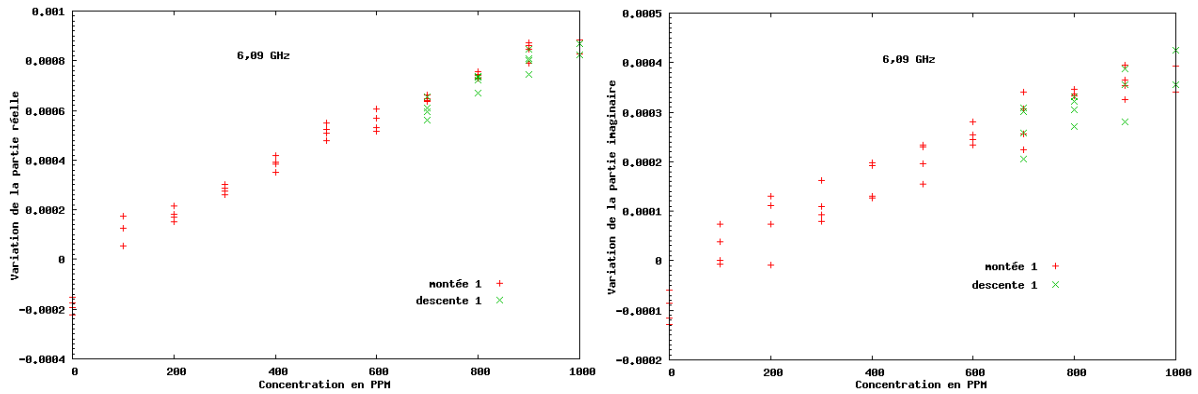


FIG. 4.17 – \Re et \Im de $\Delta\Gamma$ pour le capteur avec couche mince de TiO_2 exposé à l'ammoniac dans l'argon.

Les variations présentes sur la résonance du capteur TiO_2 (FIG. 4.17) présentent une dispersion plus faible que le capteur SnO_2 . La partie imaginaire a une sensibilité de $0,4 \cdot 10^{-6}/\text{ppm}$ d' NH_3 , alors que la partie réelle présente une sensibilité de $0,8 \cdot 10^{-6}/\text{ppm}$ d' NH_3 .

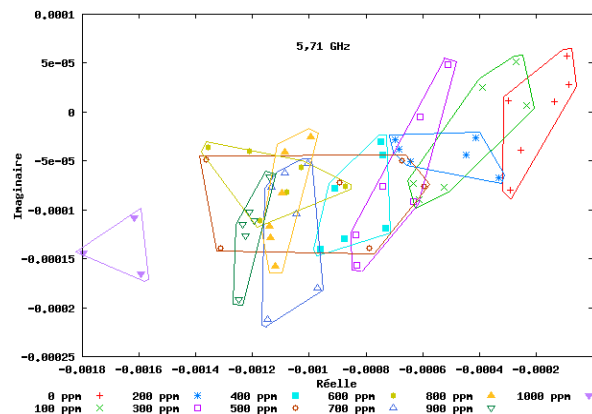


FIG. 4.18 – $\Im(\Re)$ de $\Delta\Gamma$ pour le capteur SnO_2 en couche mince.

Pour le capteur SnO_2 , la forte dispersion sur la partie imaginaire ne permet pas de définir des zones distinctes pour chaque concentration avec la visualisation $\Im(\Re)$ (FIG. 4.18). Cependant, les variations de la partie réelle du signal montrent une augmentation de la sensibilité d'un facteur trois par rapport au capteur volumique (TAB. 4.1, p94). La faible dispersion sur le delta de signal du capteur TiO_2 permet de définir des zones plus concentrées, mais se chevauchant légèrement, conduisant à une résolution d'environ 100 ppm (FIG. 4.19).

Ces mesures ont permis de définir que la transduction avec couche mince est possible, en utilisant une structure résonante planaire sur un substrat de verre. Cette technique est donc utilisée pour la

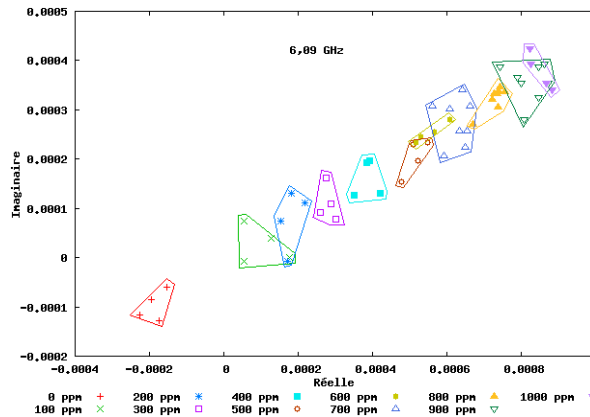


FIG. 4.19 – $\Im(\Re)$ de $\Delta\Gamma$ pour le capteur TiO_2 en couche mince.

Matériau sensible	SnO_2	TiO_2
Résonance en GHz	5,71	6,09
Facteur de qualité	27	20
Sensibilité $\Re(\Delta\Gamma) * 10^6 . \text{ppm}^{-1}$	-1,5	0,8
Sensibilité $\Im(\Delta\Gamma) * 10^6 . \text{ppm}^{-1}$	-0,15	0,4

TAB. 4.3 – Facteur de qualité et sensibilité pour chaque partie de $\Delta\Gamma$, pour les deux capteurs.

transduction avec des matériaux moléculaires, permettant de réduire la quantité de matériau utilisé pour chaque capteur et limiter la diffusion des espèces gazeuses.

4.2.2 PcCo en couche mince sur ligne coplanaire

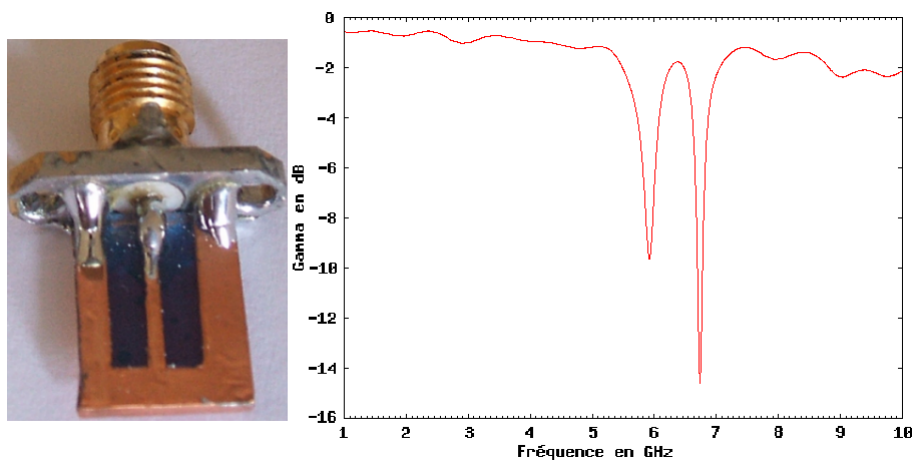


FIG. 4.20 – Ligne coplanaire simple déposée sur phtalocyanine et son spectre.

Pour ce capteur, le dépôt de matériau sensible a été réalisé avant le dépôt de cuivre de la ligne coplanaire (FIG. 4.20).

N'ayant pas les caractéristiques diélectriques de la PcCo dans cette gamme de fréquences, la ligne est adaptée à 50Ω et est en court-circuit à une longueur de $\frac{\lambda}{2}$, ici 10 mm, grâce aux calculs des paramètres géométriques, en considérant le substrat non-équipé de matériau sensible.

Le spectre de la ligne fait apparaître une résonance double, comme les capteurs précédents. Ce phénomène est encore provoqué par la non-symétrie de la ligne. L'étude du décalage en fréquence correspond à une variation de 0,2 mm entre la longueur des deux séparations, ce qui implique que la ligne est adaptée à une fréquence d'un côté et à une autre fréquence sur son autre côté. Dit autrement, à une fréquence donnée, l'impédance ne sera pas la même de part et d'autre de la ligne. Les lignes étant fabriquées en découpant du scotch cuivré, cette technique doit être modifiée pour éviter ce phénomène et ainsi améliorer la sensibilité pour une seule résonance.

Une simulation avec HFSS, avec une ligne parfaitement symétrique, fait apparaître une résonance simple. La même simulation, sur une ligne dissymétrique fait apparaître la double résonance, avec simplement un léger décalage par rapport aux valeurs mesurées. Les spectres associés à une ligne parfaitement symétrique et à une ligne dissymétrique mesurée et simulée sont regroupés FIG. 4.21.

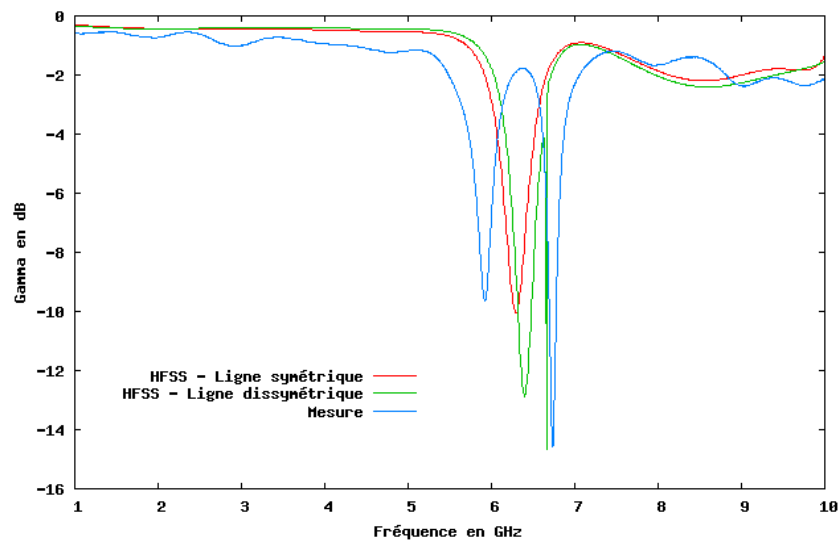


FIG. 4.21 – Spectres d'une ligne coplanaire avec couche mince de 350 nm de phtalocyanine, simulations avec HFSS pour des lignes symétrique et dissymétrique et mesure.

La simulation avec HFSS permet de représenter l'intensité du champ électrique au sein de la couche de phtalocyanine de 350 nm (FIG. 4.22). Pour une ligne symétrique avec une seule fréquence de résonance, l'intensité du champ électrique dans la couche de phtalocyanine est maximale dans la zone de séparation entre la ligne et le plan de masse. Puisque cette zone est celle où le gaz interagit avec la

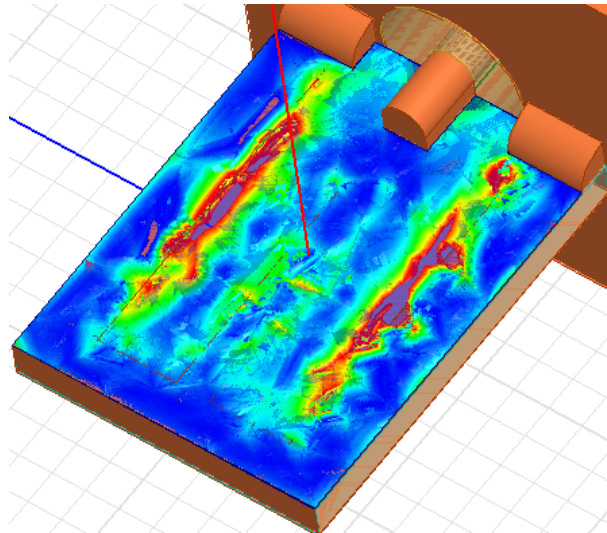


FIG. 4.22 – Simulation électromagnétique d’une ligne coplanaire avec représentation du champ E pour la fréquence de résonance de 6,3 GHz, au sein de la couche de phtalocyanine de cobalt de 350 nm.

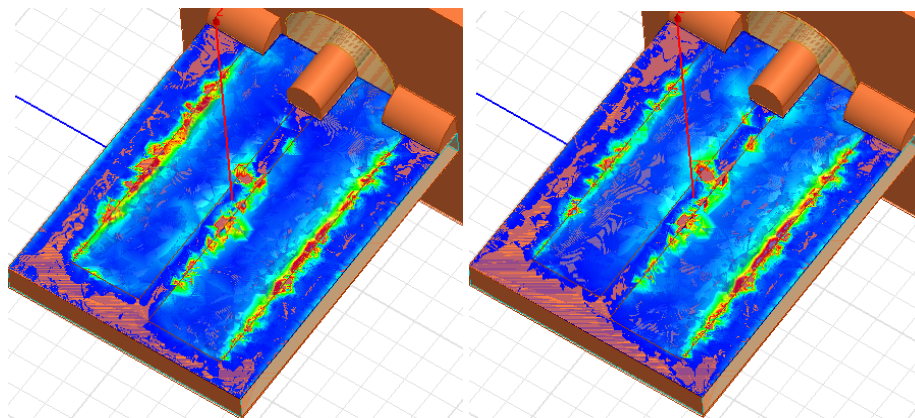


FIG. 4.23 – Simulation électromagnétique d’une ligne coplanaire avec représentation du champ E pour la fréquence de résonance de 6,40 GHz (gauche) et 6,66 GHz (droite), au sein de la couche de phtalocyanine de cobalt de 350 nm.

phtalocyanine, la sensibilité devrait être améliorée.

Par contre, pour une ligne dissymétrique, les champs ne sont pas homogènes sur chaque partie du capteur (FIG. 4.23). Les lignes de champs traversent toujours le matériau sensible, mais avec une intensité de champ électrique moindre, par rapport à la géométrie totalement symétrique.

Ce capteur a été exposé à des concentrations d’ammoniac jusqu’à 500 ppm dans l’argon, par pas de 100 ppm.

Pour la résonance à 5,9 GHz, la dispersion et l’hystérésis présents ne permettent pas de déterminer une concentration (FIG. 4.24), alors que pour la résonance à 6,8 GHz, les parties réelle et imaginaire

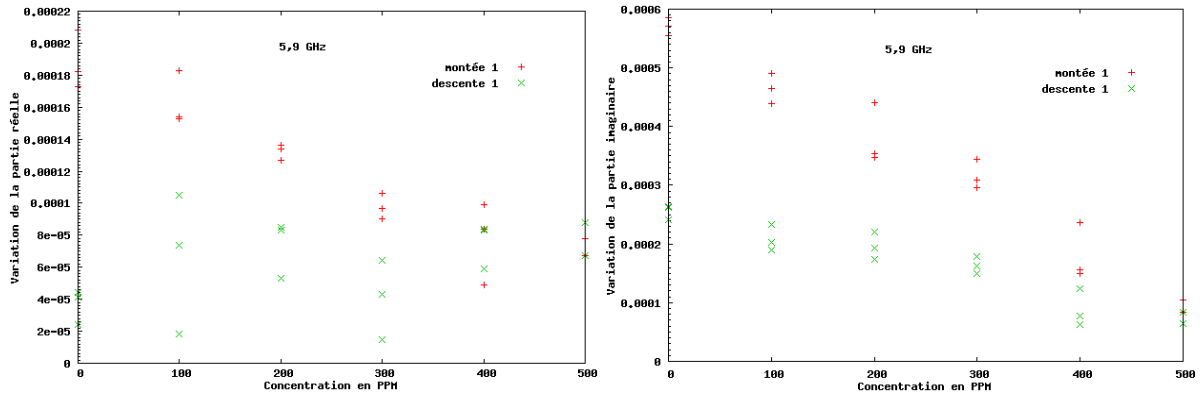


FIG. 4.24 – \Re et \Im de $\Delta\Gamma$ pour 5,9 GHz, lors de l'exposition à l'ammoniac dans l'argon.

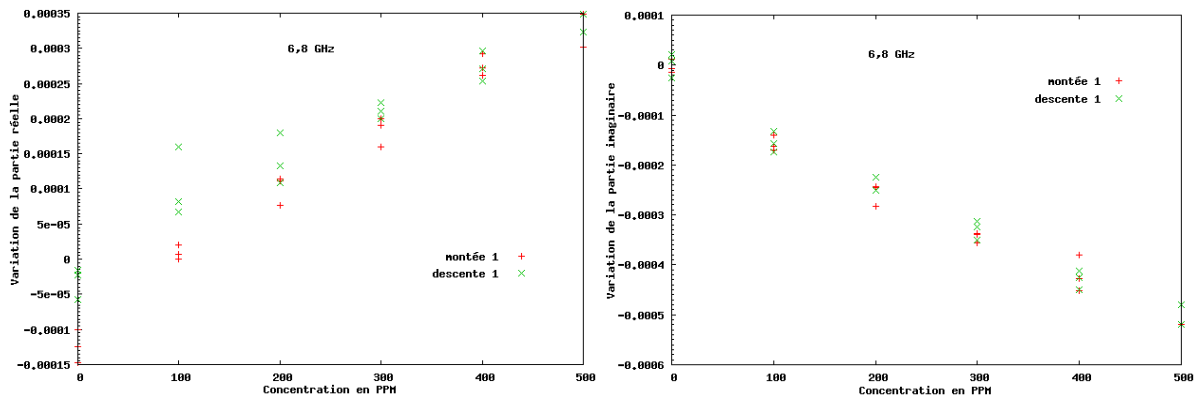


FIG. 4.25 – \Re et \Im de $\Delta\Gamma$ pour 6,8 GHz, lors de l'exposition à l'ammoniac dans l'argon.

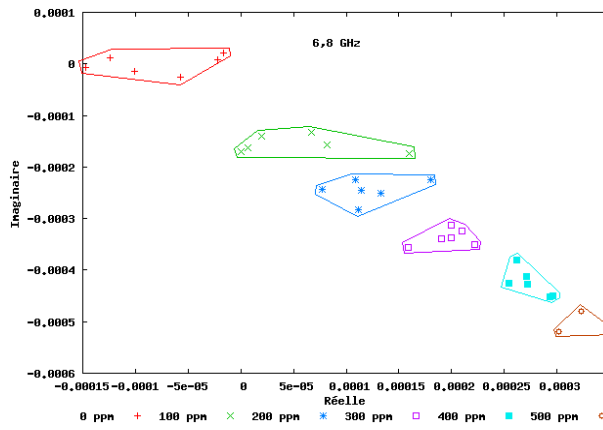


FIG. 4.26 – $\Im(\Re)$ de $\Delta\Gamma$ pour 6,8 GHz.

varient linéairement avec la concentration (FIG. 4.25). La partie réelle a une sensibilité de $0,8 \cdot 10^{-6}/\text{ppm}$ d' NH_3 et la partie imaginaire $-1 \cdot 10^{-6}/\text{ppm}$ d' NH_3 .

La bonne sensibilité de chaque partie de $\Delta\Gamma$ à 6,8 GHz permet de visualiser des zones $\Im(\Re)$ pour chaque concentration (FIG. 4.26). La résolution est meilleure que 100 ppm.

Résonance en GHz	6,8
Facteur de qualité	114
Sensibilité $\Re(\Delta\Gamma) * 10^6 . \text{ppm}^{-1}$	0,8
Sensibilité $\Im(\Delta\Gamma) * 10^6 . \text{ppm}^{-1}$	-1

TAB. 4.4 – Sensibilité pour chaque fréquence et partie de $\Delta\Gamma$.

Les résultats de chaque capteur étudié dans ce chapitre sont compilés TAB. 4.5.

Pour un matériau et une géométrie donnée, on observe l'effet non négligeable du facteur de qualité dans la réponse du capteur.

Afin d'améliorer encore le facteur de qualité, le design de l'élément résonant va être retravaillé comme nous le verrons par la suite (§4.4, p106).

4.3 Conclusion sur les premiers résultats

Les travaux de J. Jouhannaud avait montré la possibilité d'utiliser la transduction microonde avec du SnO_2 sous forme de pastille dans un système fluide dynamique. Ce type de capteur était sensible aux variations de flux (pour l'hélium) et de pression (vapeur d'eau et d'alcool) [23]. Les mesures réalisées ici avec le même capteur en forme de pastille, ont montré qu'il est possible d'utiliser ce type de structure pour une transduction dans un système fluide à débit constant, avec variation de concentration en polluant (NH_3). Cette technique a également permis d'effectuer une mesure par transduction microonde avec la phtalocyanine de cobalt, pour laquelle on observe une sensibilité à l'ammoniac.

Pour s'affranchir des effets temporels associés à la diffusion des gaz, la quantité de produit utilisé a été réduite par l'utilisation de couches minces avec un substrat de verre. Cette technique, utilisée avec un dépôt type 'évaporation de solvant' pour le SnO_2 et TiO_2 et évaporation thermique sous vide pour la PcCo , a présenté une sensibilité améliorée par rapport aux capteurs volumiques. Une résolution de l'ordre de 100 ppm en NH_3 a été obtenue avec TiO_2 , et une résolution meilleure que 100 ppm en NH_3 avec PcCo , comme nous l'avons publié dans la revue *Sensors & Actuators B* [143].

À ce stade de l'étude, l'amélioration apportée par l'utilisation de couches minces pourrait être interprétée comme étant la conséquence de l'augmentation du facteur de qualité des résonances observées.

Cependant, le problème majeur réside dans la fabrication de la ligne coplanaire, la découpe de scotch cuivré permet de fabriquer et tester rapidement un capteur, mais ne permet pas d'obtenir une symétrie parfaite et fait apparaître une résonance double sur le spectre, qui fait perdre une partie de la sensibilité de la résonance étudiée. La fabrication sera par la suite améliorée, en utilisant une lithographie UV

Matériau sensible	SnO ₂			TiO ₂	PcCo
	Pa - Mic	Pa - Cop	CoMi - Cop		
Technologie *					
Résonance en GHz	2,26	4,1	5,71	6,09	6,8
Facteur de qualité	4,6	3,7	27	20	114
Sensibilité $\Re(\Delta\Gamma) * 10^6 \cdot \text{ppm}^{-1}$	-1,3	0,5	-1,5	0,8	0,8
Sensibilité $\Im(\Delta\Gamma) * 10^6 \cdot \text{ppm}^{-1}$	0,5	-0,2	-0,15	0,4	-1
Dispersion $\Re(\Delta\Gamma) * 10^4$	1	1,1	3,4	1,2	1
Dispersion $\Im(\Delta\Gamma) * 10^4$	0,7	0,8	1,4	0,8	0,9

TAB. 4.5 – Tableau récapitulatif des résultats des capteurs pour une exposition à l'ammoniac dans l'argon. * : Pa - Pastille, CoMi - Couche Mince, Mic - Microstrip, Cop - Coplanaire.

pour une meilleure précision des dimensions de la ligne coplanaire. Le cuivre est également poli pour améliorer le dépôt de résine pour la lithographie, et améliorer la qualité du dépôt de matériau sensible.

4.4 Géométries développées

Les approches volumiques puis surfaciques nous amènent donc à élaborer un procédé de lithographie sur verre. Fors des moyens en simulation du GERM, nous avons opté pour un développement de géométries spécifiques aux capteurs.

4.4.1 Antenne spirale

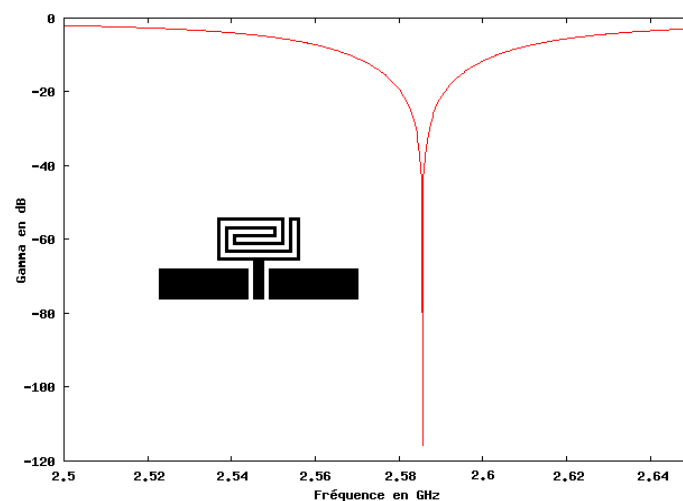


FIG. 4.27 – Mesure d'une antenne spirale lithographiée.

Dans un premier temps, l'élément résonant développé est en forme de spirale (FIG. 4.27) qui nous a permis d'obtenir un facteur de qualité de 25000 pour la résonance à 2,585 GHz et de mettre au point la technique de fabrication des capteurs, pour le dépôt de cuivre et la lithographie. Cependant, le dispositif recouvert de 100 nm de PcCo n'est pas sensible à NH_3 ($\Delta\Gamma$ inchangé avec ou sans NH_3). Les mesures sur ce capteur n'étant pas concluantes, deux hypothèses peuvent expliquer ce résultat. La première porte sur l'épaisseur du matériau sensible qui peut être trop faible et la seconde est la répartition du champ électromagnétique non optimale dans la surface entre les électrodes du capteur. D'autres géométries de lignes ont été développées avec du scotch cuivré, avant validation pour la fabrication par lithographie.

Le problème de ce design est que les lignes de champ sont très peu concentrées dans la couche de phtalocyanine, ce qui rend l'interaction avec NH_3 indétectable par le dispositif, comme indiqué par la simulation de l'intensité du champ électrique dans une couche de 300 nm (FIG. 4.28). En effet, ce

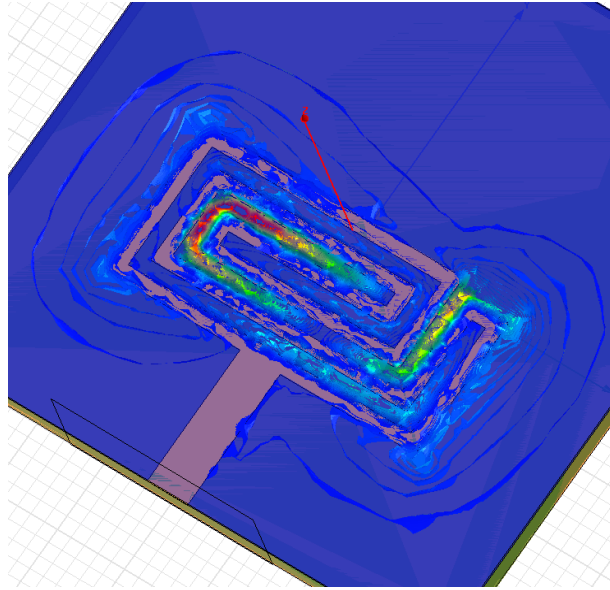


FIG. 4.28 – Représentation de l'intensité du champ électrique simulée dans une couche de 300 nm.

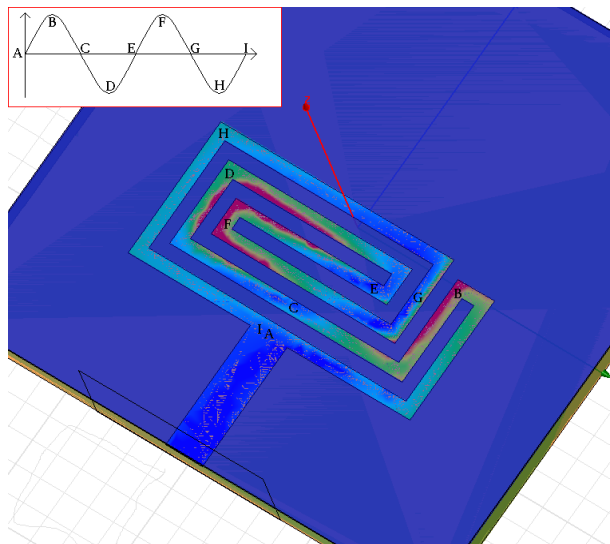


FIG. 4.29 – Représentation de l'intensité du champ électrique au sein du cuivre, pour la fréquence de 2λ , les nœuds et les ventres (de A à I) sont localisés sur la structure.

design est conçu pour que la spirale ait une longueur de 2λ , soit 4 nœuds d'onde, équivalents à 4 masses 'virtuelles', et 4 ventres, créant de très faibles champs à la surface (FIG. 4.29). Les géométries étudiées ensuite seront donc choisies avec masses fixes autour des lignes.

Les géométries développées sont basées sur des lignes multiples, d'une longueur de $\frac{\lambda}{2}$, afin d'augmenter la sensibilité de cette résonance (FIG. 4.30).

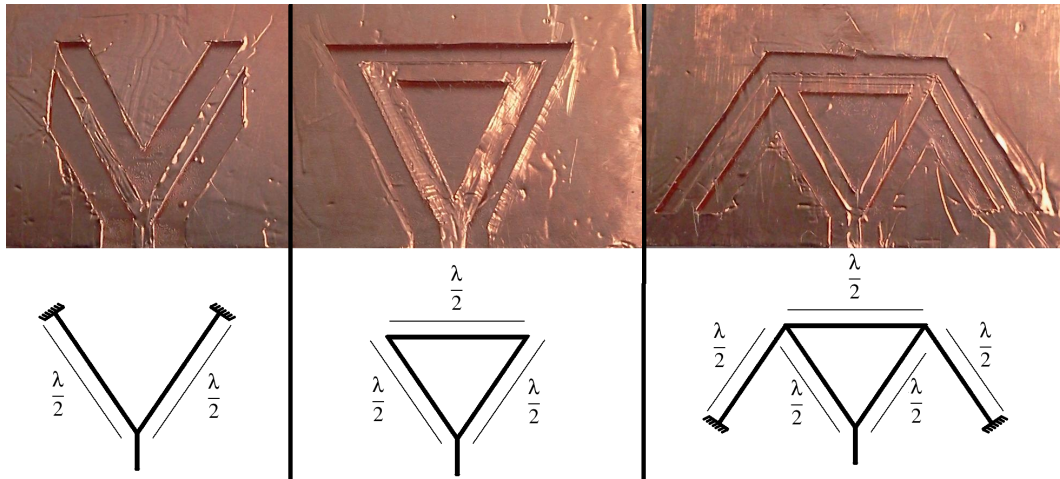


FIG. 4.30 – Représentation des lignes en fonction de λ , de gauche à droite, la ligne double, triangle et triangle amélioré.

4.4.2 Cas d'une ligne double

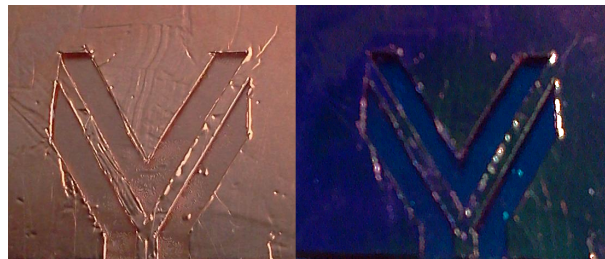


FIG. 4.31 – Ligne double coplanaire, avant et après dépôt de phtalocyanine de cobalt.

Une ligne double coplanaire (FIG. 4.31), avec un spectre représenté FIG. 4.32, a été réalisée dans le but d'augmenter la sensibilité, en augmentant le nombre de lignes résonantes équipées du matériau sensible. Les lignes sont adaptées à 50Ω et ont une longueur de $\frac{\lambda}{2}$. Cependant, une dissymétrie est présente sur la structure provoquant de multiples résonances, qui peuvent être reliées aux longueurs présentes sur la structure. La différence entre les spectres mesurés et simulé provient de la variation des ϵ_r du verre et de la phtalocyanine avec la fréquence, alors qu'une valeur moyenne est considérée pour la simulation. Par ailleurs, le dépôt de la couche de phtalocyanine entraîne une modification du spectre, fréquences de résonances et amplitudes, ce qui indique que cette couche modifie la permittivité effective du dispositif.

La permittivité effective ϵ_{eff} du milieu est donnée par :

$$\epsilon_{eff} = \left(\frac{c}{f\lambda} \right)^2 \quad (4.1)$$

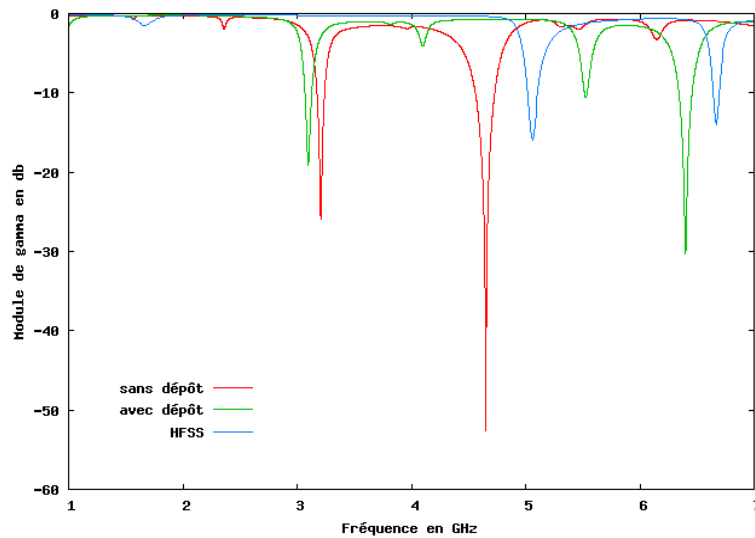


FIG. 4.32 – Spectres d’une ligne double coplanaire, mesurés avant et après dépôt de phthalocyanine de cobalt, et simulé avec HFSS.

	F (en GHz)	λ (en mm) pour $\frac{\lambda}{4} = 11$	ϵ_{eff}	ϵ_r	F (en GHz)	λ (en mm) pour $\frac{\lambda}{4} = 8,8$	ϵ_{eff}	ϵ_r
sans dépôt	3,208	44	4,51	5,99	3,960	35,2	4,63	6,16
avec dépôt	3,097	44	4,84	6,46	3,810	35,2	4,99	6,68

	F (en GHz)	λ (en mm) pour $\frac{\lambda}{2} = 11$	ϵ_{eff}	ϵ_r	F (en GHz)	λ (en mm) pour $\frac{\lambda}{2} = 8,8$	ϵ_{eff}	ϵ_r
sans dépôt	5,390	22	6,39	8,67	6,140	17,6	7,69	10,52
avec dépôt	5,527	22	6,08	8,22	6,400	17,6	7,08	9,65

TAB. 4.6 – Fréquences de résonance mesurées, avec et sans dépôt de PcCo, longueurs d’onde associées et permittivités calculées pour ces résonances.

où c est la vitesse de la lumière, f la fréquence et λ la longueur d’onde.

La longueur d’onde λ est calculée en fonction des dimensions de la ligne. Ici, la dissymétrie en bout de ligne fait apparaître un $\frac{\lambda}{2}$ de 11 mm et un autre de 8,8 mm. En associant ces longueurs d’ondes aux fréquences mesurées, ϵ_{eff} peut-être calculé, qui permet avec l’équation 2.42e (p52) d’en déduire la permittivité ϵ_r du substrat. En appliquant les calculs au substrat avec et sans matériau sensible, nous

pouvons mettre en évidence la variation engendrée par le matériau sensible (TAB. 4.6).

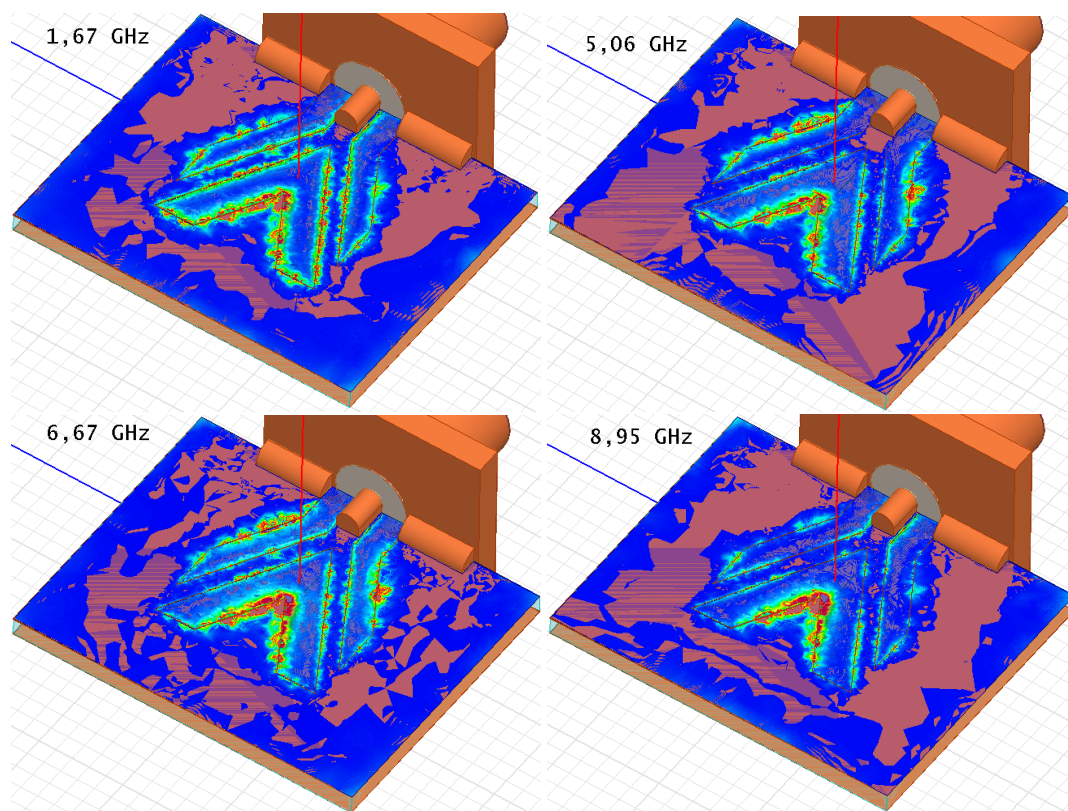


FIG. 4.33 – Simulation électromagnétique d'une ligne double avec représentation du champ E au sein de la couche de phtalocyanine de cobalt de 350 nm, pour chaque résonance.

Le calcul de la permittivité reste approximatif, mais permet de mettre en évidence que celle de la phtalocyanine de cobalt varie en fonction de la fréquence, dans la gamme de mesure utilisée. Elle a une valeur supérieure au verre dans la partie basse du spectre, et une valeur inférieure dans les plus hautes fréquences de la gamme. Ainsi le ϵ_r avec dépôt est supérieur à celui sans dépôt dans la gamme 3 – 4 GHz, mais inférieure aux fréquences de résonance entre 5 et 7 GHz. La simulation du champ électrique pour chaque résonance par HFSS permet de visualiser les zones pour lesquelles le champ est le plus intense (FIG. 4.33). Ces zones changent avec la fréquence. Ceci peut expliquer pourquoi les réponses capteurs dépendront de la résonance considérée.

Pour obtenir la valeur de la permittivité de la couche sensible, nous utilisons les formules de Simons [89], équivalentes à celles de Wadell (§2.1.4, p50), mais avec la prise en compte d'une couche supplémentaire sur la structure. Cependant, un problème se pose lors des calculs, car la faible épaisseur de la couche sensible par rapport au substrat, engendre des valeurs de coefficient qui tendent vers zéro à cause de l'approximation des calculateurs. Nous ne pouvons donc pas obtenir la valeur de la permittivité de la couche sensible.

4.4.3 Cas d'un triangle

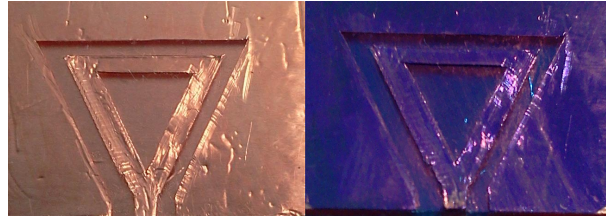


FIG. 4.34 – Triangle coplanaire avant et après dépôt de phtalocyanine de cobalt.

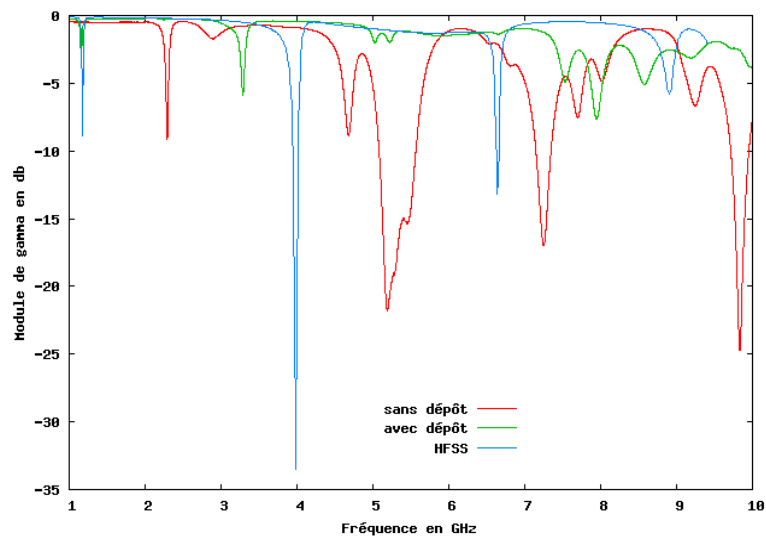


FIG. 4.35 – Spectres du triangle coplanaire, mesurés avant et après dépôt de phtalocyanine de cobalt, et simulé avec HFSS.

Les résonances de ce type de structure sont difficiles à prévoir. En particulier, l'expression de l'impédance n'est pas connue pour cette géométrie. Des études ont été réalisées sur des triangles avec plan de masse de type ligne microstrip, mais pas avec un plan de masse sur la même face que le plan du triangle. Les caractéristiques des résonances de ce triangle coplanaire ne correspondent donc pas aux calculs théoriques d'un triangle simple. Il n'est donc pas possible de calculer ϵ_{eff} et ϵ_r pour cette structure. Cependant, une simulation avec HFSS permet de simuler l'intensité du champ dans la couche mince de phtalocyanine (FIG. 4.36).

L'antenne triangle FIG. 4.34 nous permet d'obtenir le spectre représenté FIG. 4.35. Chaque ligne a une longueur de $\frac{\lambda}{2}$. Comme pour la ligne double, le dépôt modifie le spectre.

En plus des observations communes à la ligne double, nous pouvons noter que les lignes de champ sont les plus concentrées dans la phtalocyanine à 4 GHz. De plus, il est à noter que le champ est très faible dans le triangle central, et ce quelle que soit la fréquence.

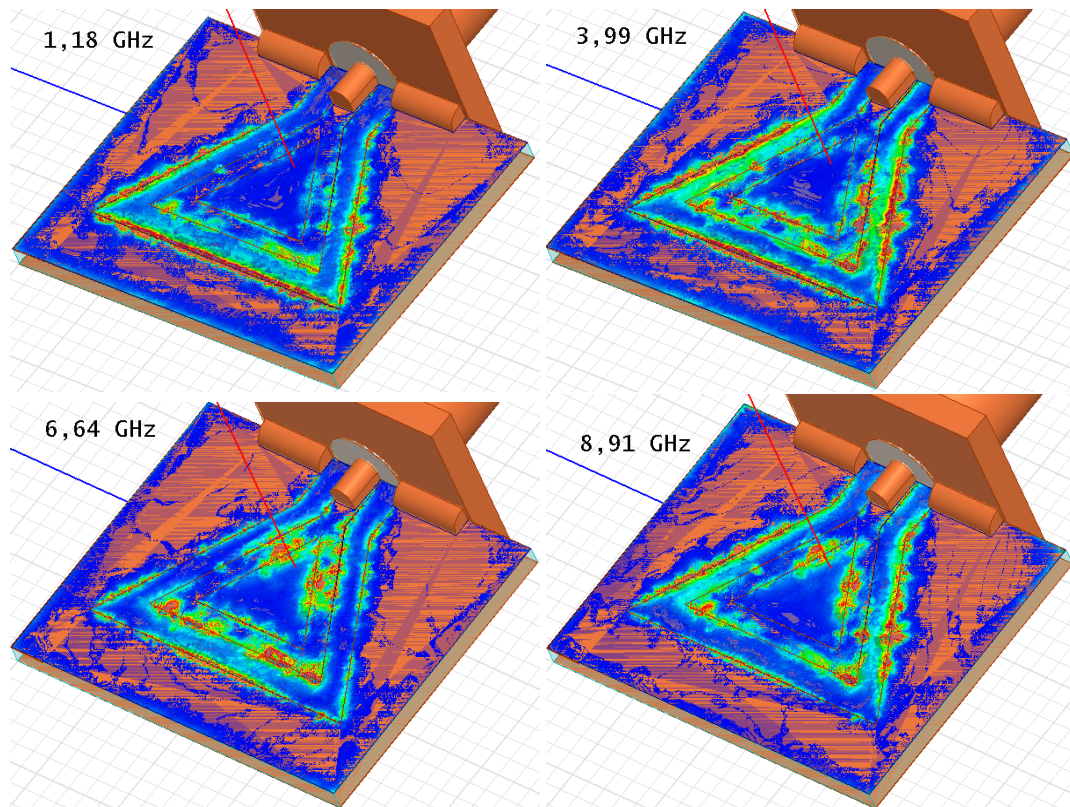


FIG. 4.36 – Simulation électromagnétique d’une ligne triangulaire coplanaire avec représentation du champ E, au sein de la couche de phtalocyanine de cobalt de 350 nm, pour chaque résonance.

4.4.4 Cas d’un triangle amélioré

L’antenne triangulaire améliorée, représentée FIG. 4.37, force les pointes du triangle à la masse par une ligne adaptée à 50Ω et ayant une longueur de $\frac{\lambda}{2}$, comme les autres lignes. L’ajout de ces lignes permet de créer une masse non virtuelle. Le spectre de cette antenne est représenté FIG. 4.38.

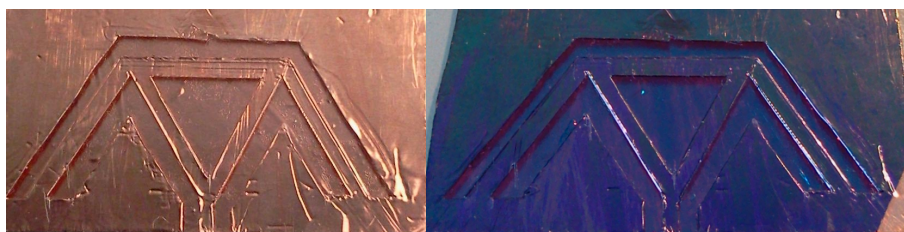


FIG. 4.37 – Triangle coplanaire amélioré par deux lignes de court-circuit, avant et après dépôt de phtalocyanine de cobalt.

La simulation avec HFSS montre que la fréquence à 3,6 GHz fait apparaître une large zone sensible sur le haut du triangle et des interactions légèrement plus faibles sur les lignes à la base du triangle vers

le connecteur (FIG. 4.39).

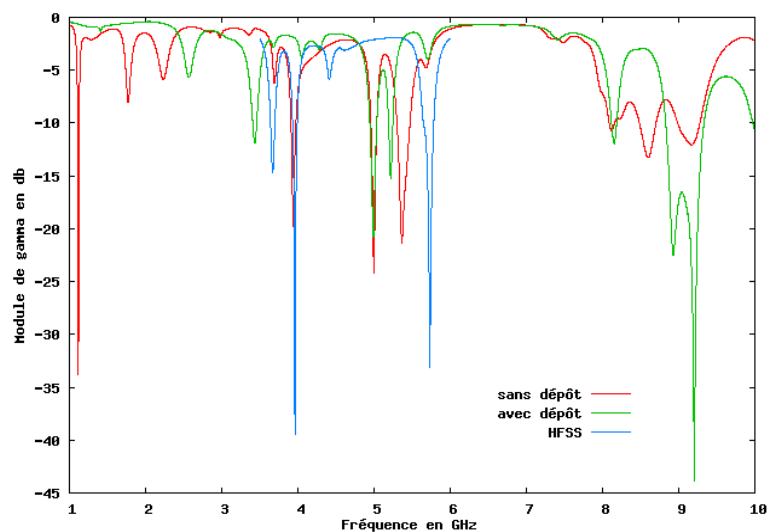


FIG. 4.38 – Spectres du triangle amélioré coplanaire, mesurés avant et après dépôt de phtalocyanine de cobalt, et simulé avec HFSS.

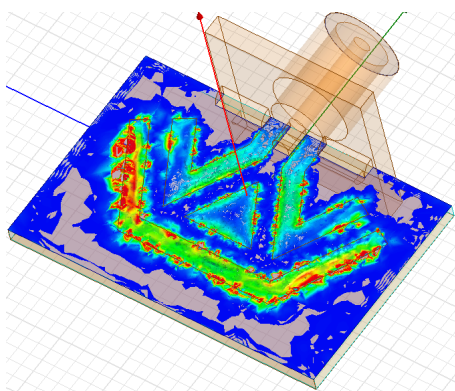


FIG. 4.39 – Simulation électromagnétique d'une ligne triangulaire améliorée coplanaire avec représentation du champ E à 3,6 GHz, au sein de la couche de phtalocyanine de cobalt de 350 nm.

Dans cette géométrie, et à cette fréquence, le champ est intense sur toutes les zones non cuivrées, à l'exception du triangle central. À ce stade, nous pouvons dire que la géométrie est optimisée pour observer une grande sensibilité du capteur.

4.5 Réponse à l'ammoniac dans l'argon

L'ammoniac est incorporé dans l'argon jusqu'à une concentration de 500 ppm. Comme la permittivité de l'ammoniac est proche de 1 [154], il n'influence pas la mesure et les variations de $\Delta\Gamma$ sous gaz sont donc représentatives des interactions avec le matériau.

4.5.1 Cas d'une ligne double

L'évolution des parties réelle et imaginaire en fonction des concentrations présentent des variations de l'ordre de 1.10^{-3} , à la différence des cas précédents proches de 1.10^{-4} . Ainsi la réflexion du signal est améliorée par rapport aux premiers résultats surfacique.

La première résonance à 3,1 GHz, avec un facteur de qualité de 133, montre que les variations de la partie réelle semble linéaire dans la gamme de concentration utilisée et est moins dispersée que la partie imaginaire (FIG. 4.40).

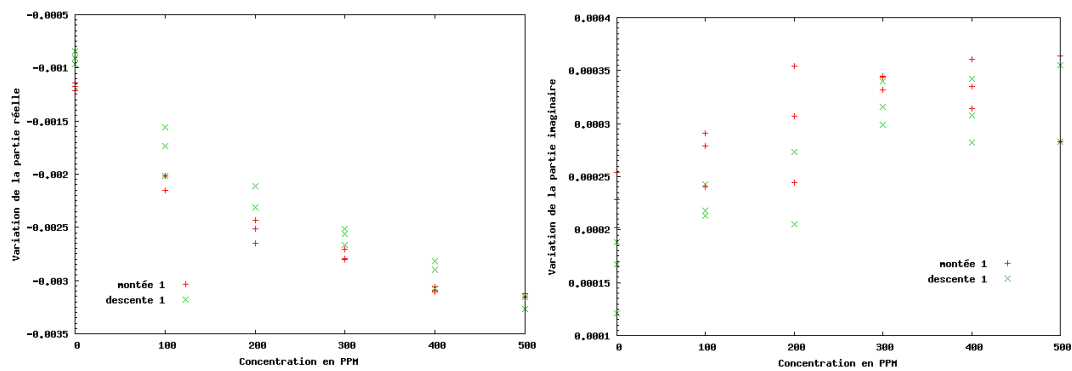


FIG. 4.40 – \Re et \Im de $\Delta\Gamma$ à 3,1 GHz, lors de l'exposition à l'ammoniac dans l'argon.

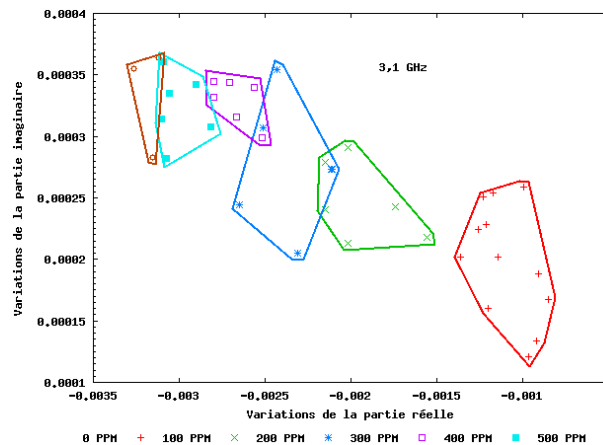


FIG. 4.41 – $\Im(\Re)$ de $\Delta\Gamma$ pour la ligne double en fonction de la concentration.

La représentation de l' $\Im(\Re)$ (FIG. 4.41) présente tout d'abord des groupes associés à chaque concentration. Il apparaît un chevauchement entre chaque groupe lié à un point de mesure.

La deuxième résonance de Γ est à 6,4 GHz, avec un facteur de qualité de 510; les variations de

chaque partie sont représentées FIG. 4.42. Hormis un décalage à basse concentration entre la montée et la descente en concentration, les évolutions de la partie réelle à la montée et à la descente sont proches. La partie imaginaire, quant à elle, présente une faible dispersion pour la montée et pour la descente en concentration.

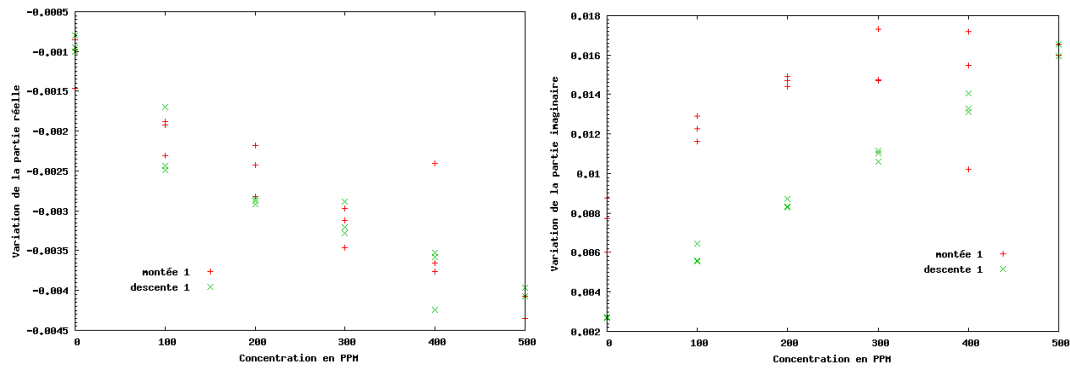


FIG. 4.42 – \Re et \Im de $\Delta\Gamma$ à 6,4 GHz, lors de l'exposition à l'ammoniac dans l'argon.

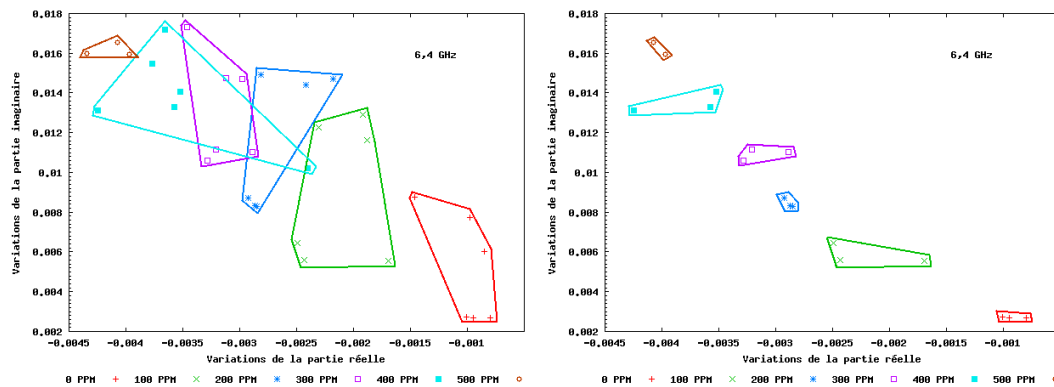


FIG. 4.43 – $\Im(\Re)$ de $\Delta\Gamma$ pour la ligne double, à 6,4 GHz, en fonction de la concentration ; cycle complet à gauche et seulement la descente à droite.

Résonance en GHz	3,1	6,4
Facteur de qualité	133	510
Sensibilité $\Re(\Delta\Gamma) * 10^6, \text{ppm}^{-1}$	-4	-3
Sensibilité $\Im(\Delta\Gamma) * 10^6, \text{ppm}^{-1}$	0,6	26
Dispersion $\Re(\Delta\Gamma) * 10^4$	4	0,8
Dispersion $\Im(\Delta\Gamma) * 10^4$	2,5	10

TAB. 4.7 – Facteur de qualité, sensibilité et dispersion des résultats pour chaque fréquence et partie de $\Delta\Gamma$.

La mise en relation des deux parties de $\Delta\Gamma$ fait apparaître des zones pour chaque concentration, avec un parasite sur la concentration de 400 ppm (FIG. 4.43). Cette technique permet donc de déterminer des zones de concentration, ce qui n'était pas possible avec une visualisation indépendante de chaque signaux.

4.5.2 Cas d'un triangle

Deux des résonances ont été étudiées, 5,47 GHz (FIG. 4.44) et 8,48 GHz (FIG. 4.45). Contrairement au cas de la ligne double, cette, fois, deux cycles de montée et descente en concentration ont été effectués.



La résonance à 5,47 GHz n'a aucune sensibilité pour la partie réelle de $\Delta\Gamma$. La partie imaginaire présente une sensibilité de $-20.10^{-6}/\text{ppm}$ d' NH_3 avec une hystérésis pour le premier cycle, cependant le second cycle est homogène (FIG. 4.44).

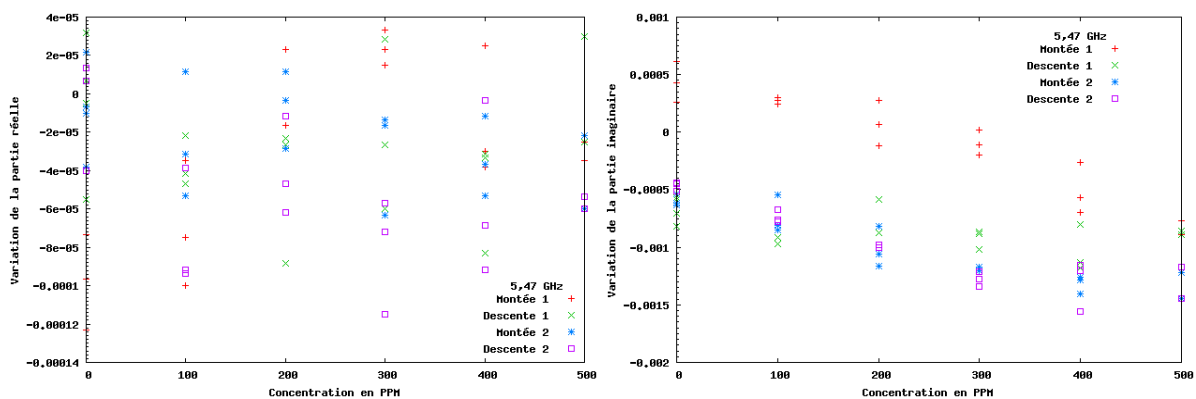


FIG. 4.44 – \Re et \Im de $\Delta\Gamma$ à 5,47 GHz, lors de l'exposition à l'ammoniac dans l'argon.

La résonance à 8,48 GHz a une sensibilité de $-2.10^{-6}/\text{ppm}$ d' NH_3 pour la partie réelle de $\Delta\Gamma$ avec une forte dispersion et une hystérésis pour le premier cycle. La partie imaginaire présente une sensibilité de $120.10^{-6}/\text{ppm}$ d' NH_3 avec une hystérésis entre les deux cycles (FIG. 4.45).

Ce capteur ne présente pas une bonne sensibilité et possède de fortes dispersions ne permettant pas de représenter $\Im(\Re)$ de $\Delta\Gamma$ pour définir des zones précises pour chaque résonance étudiée. Cependant, pour les résonances à 5,47 et 8,48 GHz, il est intéressant de comparer les courbes $\Im(\Re)$ associées au second cycle avec les courbes $\Im(\Re)$ contenant l'ensemble des mesures (FIG. 4.46). Clairement, l'effet de conditionnement du dispositif joue un rôle essentiel sur la variation de $\Delta\Gamma$ avec la concentration en NH_3 .

Les résultats de cette structure (TAB. 4.8) ne font pas apparaître de bons rapports sensibilité-dispersion

pour définir des zones de concentration. Cette géométrie ne constitue donc pas un bon transducteur. Pour améliorer la réflexion, la ligne de propagation doit être directement reliée à la masse.

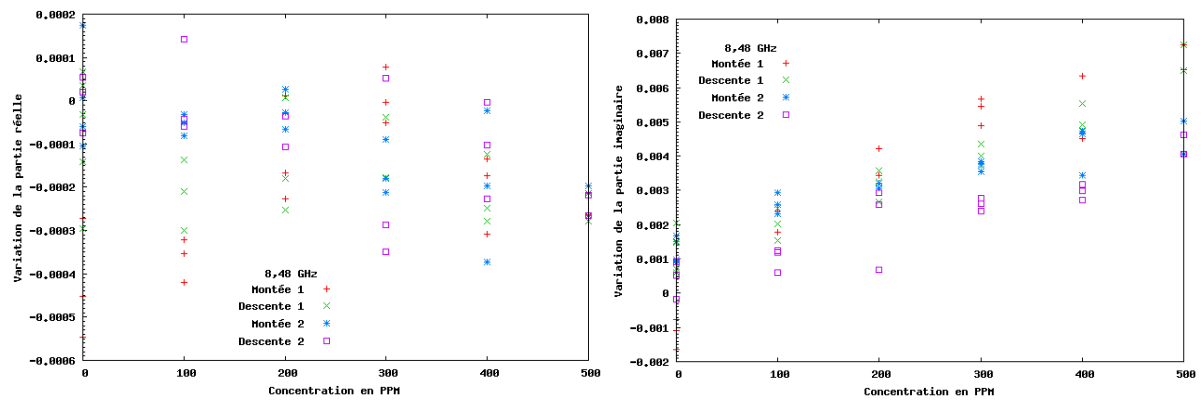


FIG. 4.45 – \Re et \Im de $\Delta\Gamma$ à 8,48 GHz, lors de l'exposition à l'ammoniac dans l'argon.

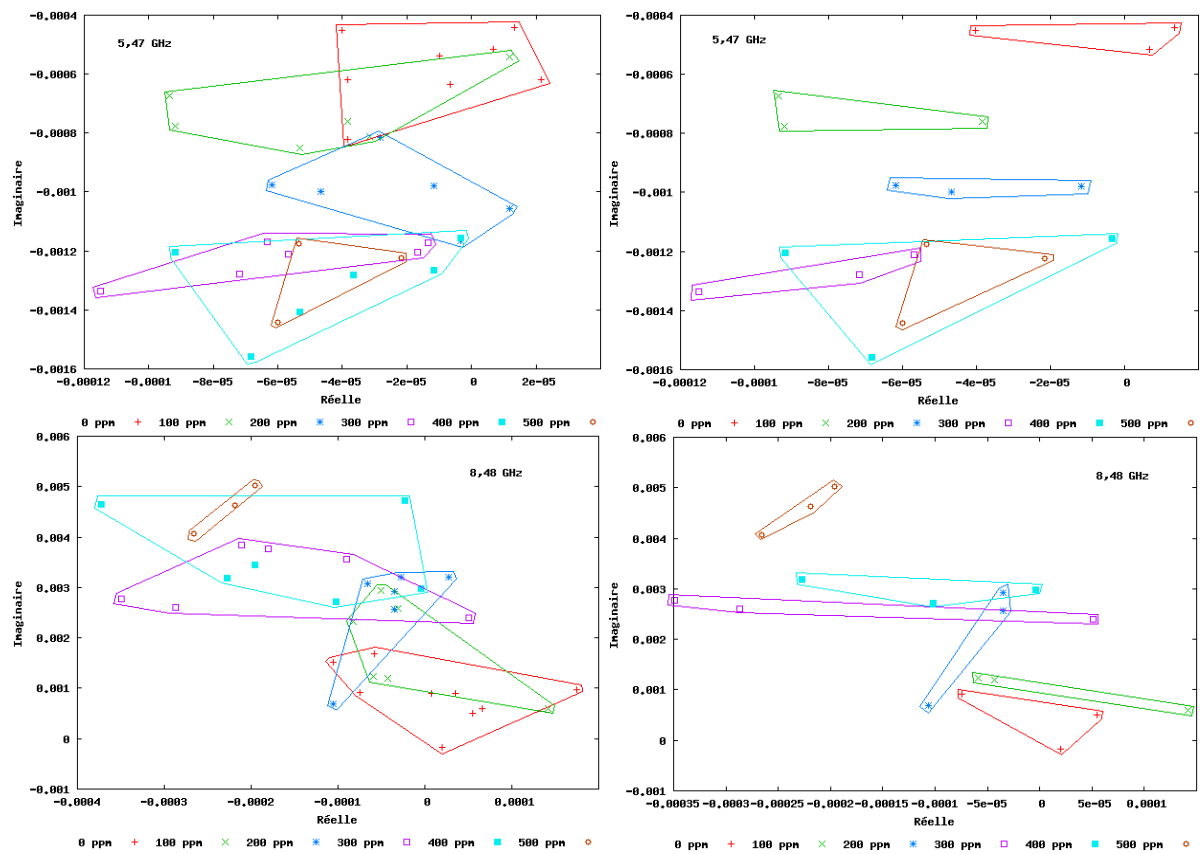


FIG. 4.46 – $\Im(\Re)$ de $\Delta\Gamma$ pour la ligne triangle en fonction de la concentration ; ensemble des mesures à gauche et second cycle à droite.

Résonance en GHz	5,47	8,48	5,47	8,48
Facteur de qualité	∅	46	∅	46
Sensibilité $\Re(\Delta\Gamma) * 10^6 \cdot \text{ppm}^{-1}$	∅	-2	∅	-2
Sensibilité $\Im(\Delta\Gamma) * 10^6 \cdot \text{ppm}^{-1}$	-2	12	-2	7
Dispersion $\Re(\Delta\Gamma) * 10^4$	1,2	4	0,7	3
Dispersion $\Im(\Delta\Gamma) * 10^4$	7	25	4	10

TAB. 4.8 – Facteur de qualité, sensibilité et dispersion des résultats pour chaque fréquence et partie de $\Delta\Gamma$; ensemble des mesures à gauche et second cycle à droite

4.5.3 Cas d'un triangle amélioré

Cette structure fait apparaître de multiples résonances, 3,65 GHz (FIG. 4.47), 5,48 GHz (FIG. 4.48), 8,95 GHz (FIG. 4.49) et 9,77 GHz (FIG. 4.50), ce qui peut permettre de caractériser le polluant avec plusieurs signaux de mesure.

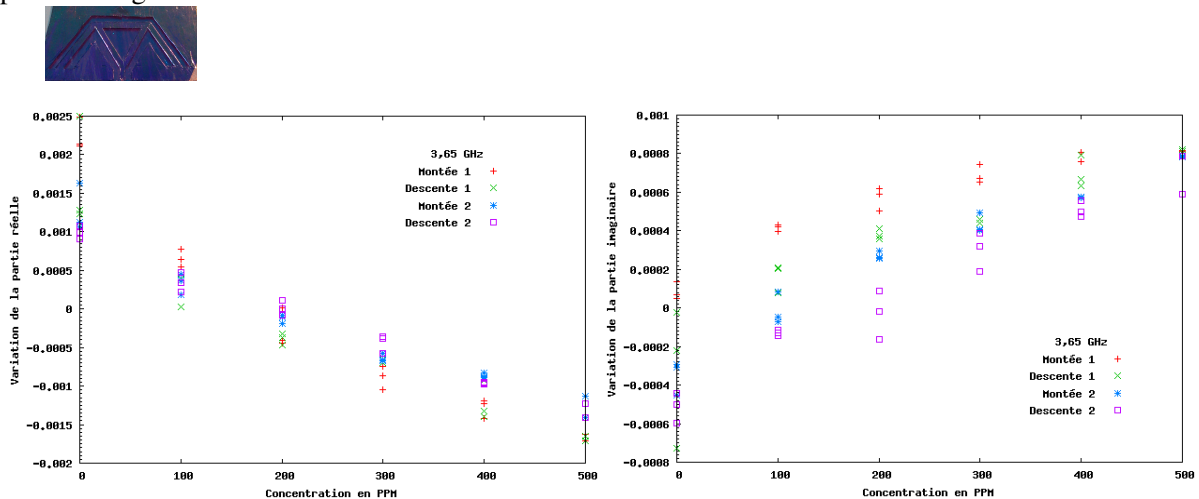


FIG. 4.47 – \Re et \Im de $\Delta\Gamma$ à 3,65 GHz, lors de l'exposition à l'ammoniac dans l'argon.

La résonance à 3,65 GHz a une sensibilité de $-5,5 \cdot 10^{-6}/\text{ppm}$ d' NH_3 pour la partie réelle de $\Delta\Gamma$, avec une légère hystérésis sur le premier cycle. La partie imaginaire présente une sensibilité de $2,2 \cdot 10^{-6}/\text{ppm}$ d' NH_3 , avec une dérive dans le temps (FIG. 4.47).

La résonance à 5,48 GHz a une sensibilité de $-1,5 \cdot 10^{-6}/\text{ppm}$ d' NH_3 pour la partie réelle de $\Delta\Gamma$, avec une légère hystérésis sur la première phase. La partie imaginaire présente une sensibilité de $-5,5 \cdot 10^{-6}/\text{ppm}$ d' NH_3 pour la dernière phase, il apparaît un phénomène au début de la deuxième montée qui provoque un changement de sensibilité (FIG. 4.48), rendant cette résonance inexploitable.

La résonance à 8,95 GHz a une sensibilité de $7 \cdot 10^{-6}/\text{ppm}$ d' NH_3 pour la partie réelle de $\Delta\Gamma$, cepen-

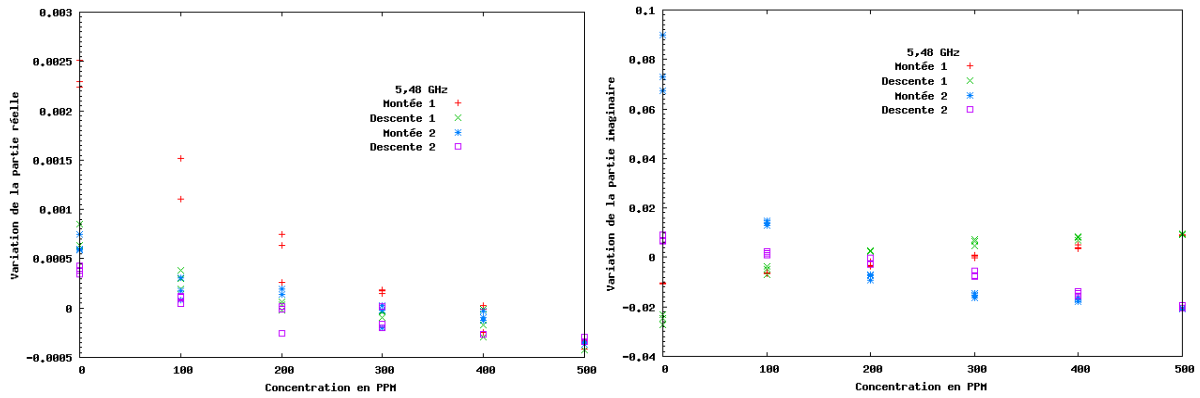


FIG. 4.48 – \Re et \Im de $\Delta\Gamma$ à 5,48 GHz, lors de l'exposition à l'ammoniac dans l'argon.

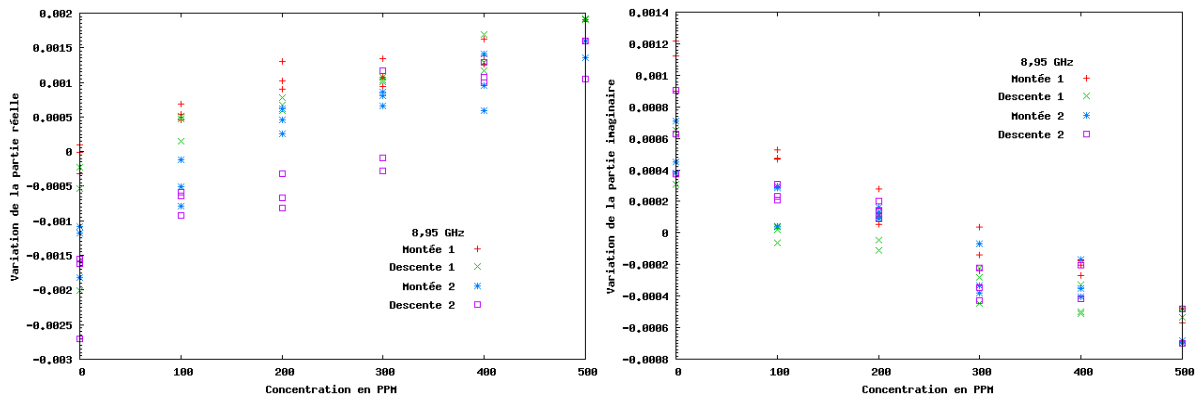


FIG. 4.49 – \Re et \Im de $\Delta\Gamma$ à 8,95 GHz, lors de l'exposition à l'ammoniac dans l'argon.

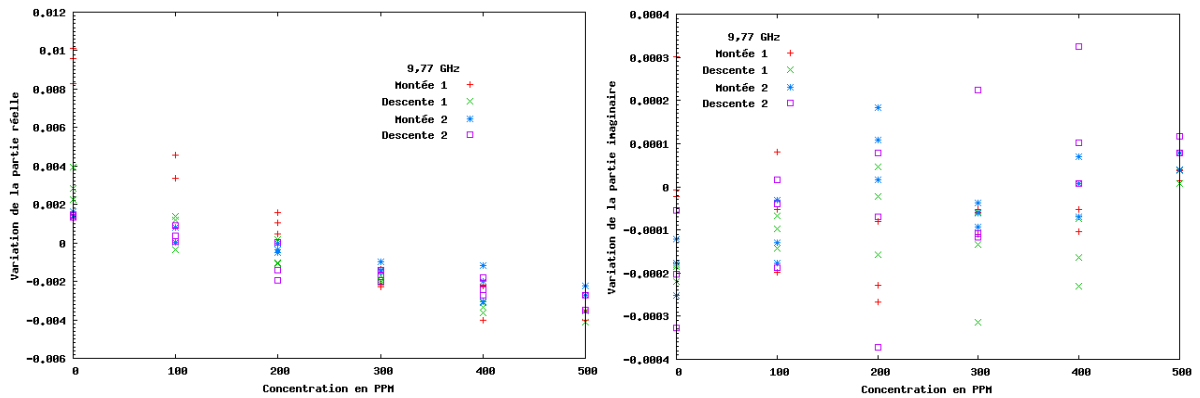


FIG. 4.50 – \Re et \Im de $\Delta\Gamma$ à 9,77 GHz, lors de l'exposition à l'ammoniac dans l'argon.

dant, de légers décalages apparaissent entre 100 et 300 ppm. La partie imaginaire présente une sensibilité de $-2,4 \cdot 10^{-6}$ /ppm d' NH_3 , avec toutes les phases homogènes (FIG. 4.49).

La résonance à 9,77 GHz a une sensibilité de $8 \cdot 10^{-6}$ /ppm d' NH_3 pour la partie réelle de $\Delta\Gamma$, avec une légère hystérésis pour la première montée, mais la partie imaginaire ne présente aucune sensibilité (FIG. 4.50).

Résonance en GHz	3,65	5,48	8,95	9,77
Facteur de qualité	48	144	180	1170
Sensibilité $\Re(\Delta\Gamma) * 10^6 \text{.ppm}^{-1}$	-5,5	-1,5	7	8
Sensibilité $\Im(\Delta\Gamma) * 10^6 \text{.ppm}^{-1}$	2,2	-5,5	-2,4	Ø
Dispersion $\Re(\Delta\Gamma) * 10^4$	6	4	15	35
Dispersion $\Im(\Delta\Gamma) * 10^4$	4	15	4	5

TAB. 4.9 – Facteur de qualité, sensibilité et dispersion des résultats pour chaque fréquence et partie de $\Delta\Gamma$.

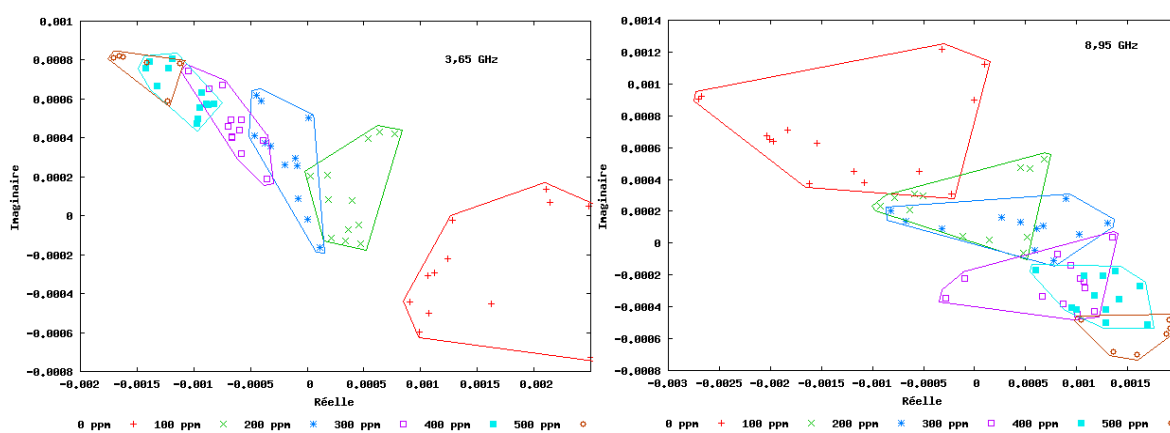


FIG. 4.51 – $\Im(\Re)$ de $\Delta\Gamma$ pour la ligne triangle amélioré en fonction de la concentration.

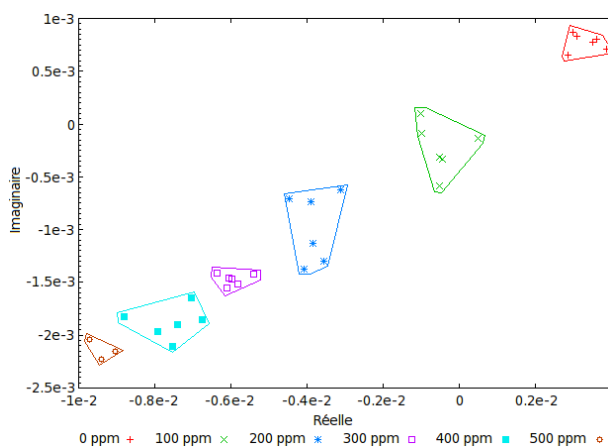


FIG. 4.52 – $\Im(\Re)$ de $\Delta\Gamma$ pour la ligne triangle amélioré lithographiée en fonction de la concentration à 3,65 GHz [150].

Les seules fréquences présentant une sensibilité intéressante sont donc celles à 3,65 et 8,95 GHz. Nous avons donc représenté les courbes $\Im(\Re)$ de $\Delta\Gamma$ pour ces résonances (FIG. 4.51). Dans ces deux

cas, il est possible de distinguer des zones de concentration, avec peu de chevauchement pour 3,65 GHz.

Les différents résultats font apparaître que cette structure est sensible à l'ammoniac à plusieurs fréquences, mais par forcément sur les deux parties de $\Delta\Gamma$. Cependant, l'amélioration de la fabrication peut permettre de corriger ce problème. La réalisation de la même structure, mais par lithographie, a conduit à une réponse capteur avec une meilleure discrimination, comme publié dans *Sensors & Actuators B* (FIG. 4.52) [150]. La partie réelle de $\Delta\Gamma$ présente une sensibilité de $-24.10^{-6}/\text{ppm}$ d' NH_3 et la partie imaginaire $-6.10^{-6}/\text{ppm}$ d' NH_3 .

4.5.4 Conclusion sur les géométries développées

Les différents résultats obtenus, résumés dans le tableau 4.10, font apparaître que les réponses sont améliorées par rapport à une ligne simple. Il apparaît également que les capteurs ayant une meilleure réponse sont ceux qui ont une ligne reliée directement au plan de masse, ce qui n'est pas le cas du triangle. Le triangle amélioré est donc une structure similaire, avec des lignes forçant les pointes du triangle à la masse, ce qui provoque une meilleure réflexion de l'onde incidente. La sensibilité est bonne pour les parties réelle et imaginaire, avec une résolution meilleure que 100 ppm. Un autre avantage de cette structure est la multitude de fréquences de résonance, qui permet d'avoir plusieurs signaux pour la mesure de concentration.

4.6 Étude préliminaire de l'ammoniac dans l'air, pour la ligne triangle amélioré

Les résultats dans l'argon ont montré que toutes les fréquences n'ont pas une bonne sensibilité sur le couple réel-imaginaire, les fréquences étudiées ici sont 3,66 GHz (FIG. 4.53) et 3,96 GHz très proche de celles observées dans l'argon (FIG. 4.55).

La résonance à 3,66 GHz a une sensibilité de $-3,6.10^{-6}/\text{ppm}$ d' NH_3 pour la partie réelle de $\Delta\Gamma$, avec une dispersion de $4.10^{-4}/\text{ppm}$ d' NH_3 . Le premier cycle présente une plus forte dispersion que les deux suivants. La partie imaginaire ne présente aucune sensibilité, mais un décalage existe entre la présence ($\Im(\Delta\Gamma) > 0$) et l'absence ($\Im(\Delta\Gamma) = 0$) de polluant, comme si le capteur était à saturation à partir de 100 ppm (FIG. 4.53). Il en résulte que la visualisation de $\Im(\Re)$ de $\Delta\Gamma$ présente des zones concentrées de 100 à 500 ppm avec une zone décalée pour 0 ppm (FIG. 4.54).

La résonance à 3,96 GHz a une sensibilité de $-4,4.10^{-6}/\text{ppm}$ d' NH_3 pour la partie réelle de $\Delta\Gamma$, avec une dispersion de 60.10^{-4} . Le premier cycle présente une plus forte dispersion que les deux suivants. La partie imaginaire présente une sensibilité de $-0,6.10^{-6}/\text{ppm}$ d' NH_3 et une dispersion de

Capteur	Ligne double		Ligne triangle		Ligne triangle amélioré				
Résonance en GHz	3,1	6,4	5,47	8,48	3,65	5,48	8,95	9,77	
Facteur de qualité	133	510	∅	46	48	144	180	1170	
Sensibilité de $\Re(\Delta\Gamma) * 10^6 \cdot \text{ppm}^{-1}$	-4	-3	∅	-2	-5,5	-1,5	7	8	
Sensibilité de $\Im(\Delta\Gamma) * 10^6 \cdot \text{ppm}^{-1}$	0,6	26	-2	12	2,2	-5,5	-2,4	∅	
Dispersion de $\Re(\Delta\Gamma) * 10^4$	4	0,8	1,2	4	6	4	15	35	
Dispersion de $\Im(\Delta\Gamma) * 10^4$	2,5	10	7	25	4	15	4	5	

TAB. 4.10 – Tableau récapitulatif des résultats des capteurs pour une exposition à l'ammoniac dans l'argon.

7.10^{-4} , aucune hystérésis n'apparaît entre les cycles suivants (FIG. 4.55).

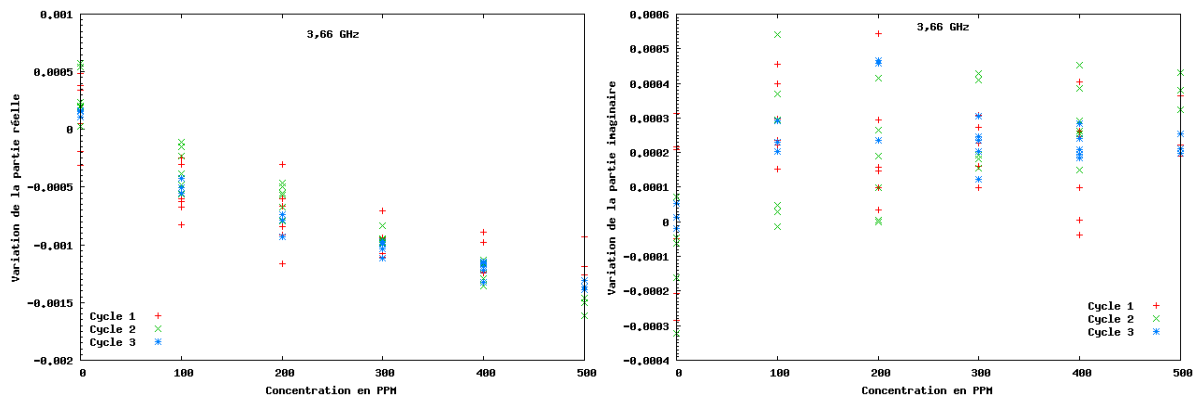


FIG. 4.53 – \Re et \Im de $\Delta\Gamma$ à 3,66 GHz, lors de l'exposition d'ammoniac dans l'air.

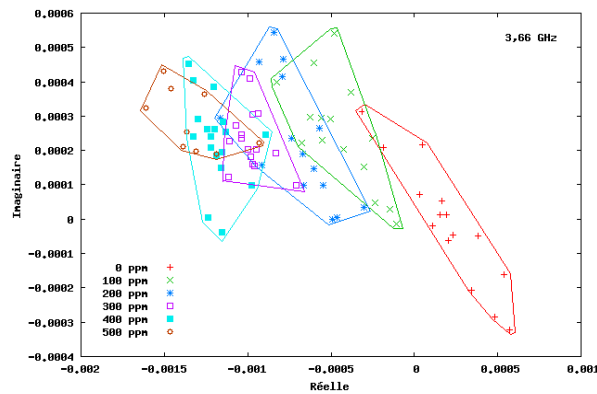


FIG. 4.54 – $\Im(\Re)$ de $\Delta\Gamma$ pour la ligne triangle amélioré en fonction de la concentration.

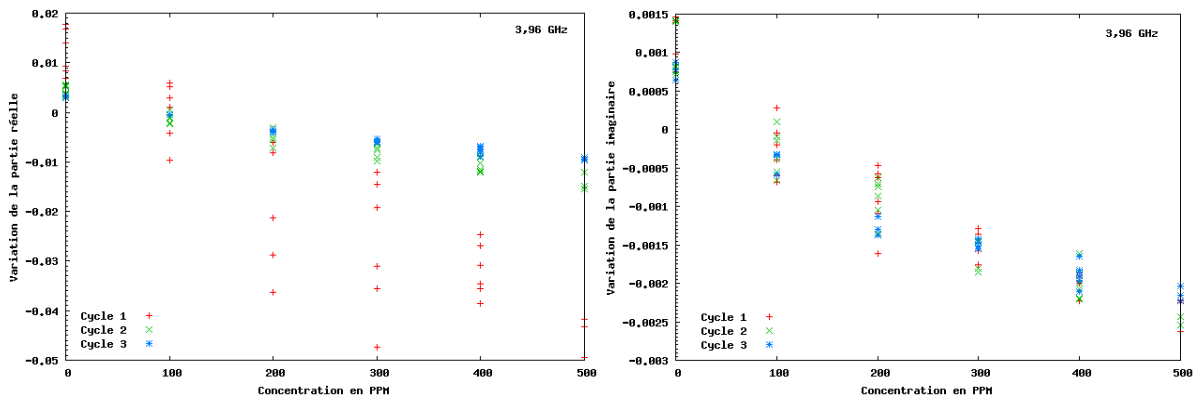


FIG. 4.55 – \Re et \Im de $\Delta\Gamma$ à 3,96 GHz, lors de l'exposition d'ammoniac dans l'air.

La forte dispersion du premier cycle pour la partie réelle de $\Delta\Gamma$ au-dessus de 100 ppm provoque de larges zones pour les fortes concentrations. La suppression du premier cycle fait apparaître de meilleures zones de concentration, jusqu'à 300 ppm où commence un phénomène de saturation (FIG. 4.56).

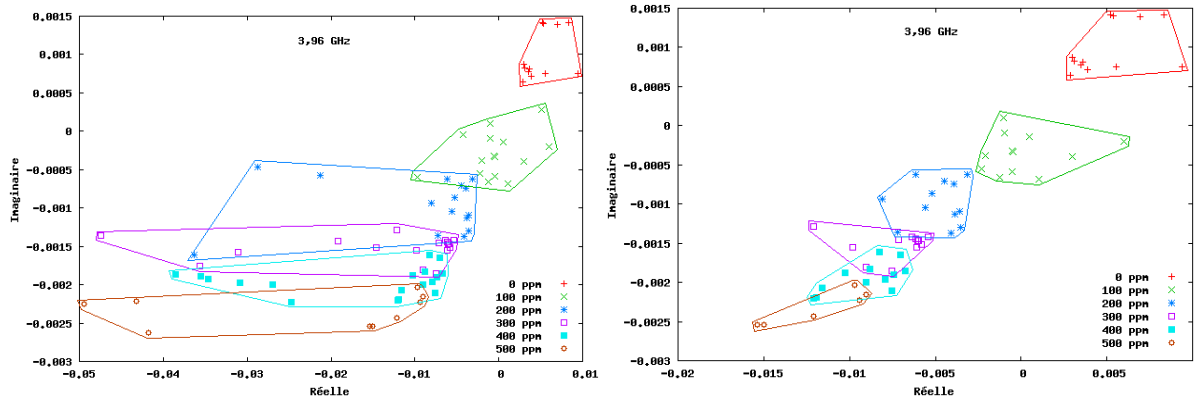


FIG. 4.56 – $\Im(\Re)$ de $\Delta\Gamma$ pour la ligne triangle amélioré en fonction de la concentration. Les 3 cycles à gauche et les deux derniers cycles à droite.

4.7 Comparaison air-argon

Les réponses à l'ammoniac dans l'argon ou dans l'air sont différentes, du fait de la présence d'oxygène dans l'air qui provoque un dopage inverse à celui de l'ammoniac sur la couche sensible.

La comparaison air-argon pour la ligne triangle amélioré fait apparaître que les deux fréquences présentent des phénomènes différents (FIG. 4.57). Les résonances à 3,6 GHz présentent une sensibilité légèrement plus faible pour l'air, avec un décalage de l'origine. La résonance vers 3,9 GHz est beaucoup plus sensible dans l'air pour la partie réelle et pour la partie imaginaire.

La ligne triangle amélioré voit sa sensibilité légèrement réduite pour la première résonance (3,6 GHz), alors qu'elle est beaucoup plus élevée pour la seconde résonance (3,9 GHz). Le design de la ligne triangle amélioré semble donc mieux adapté pour la transduction dans l'air.

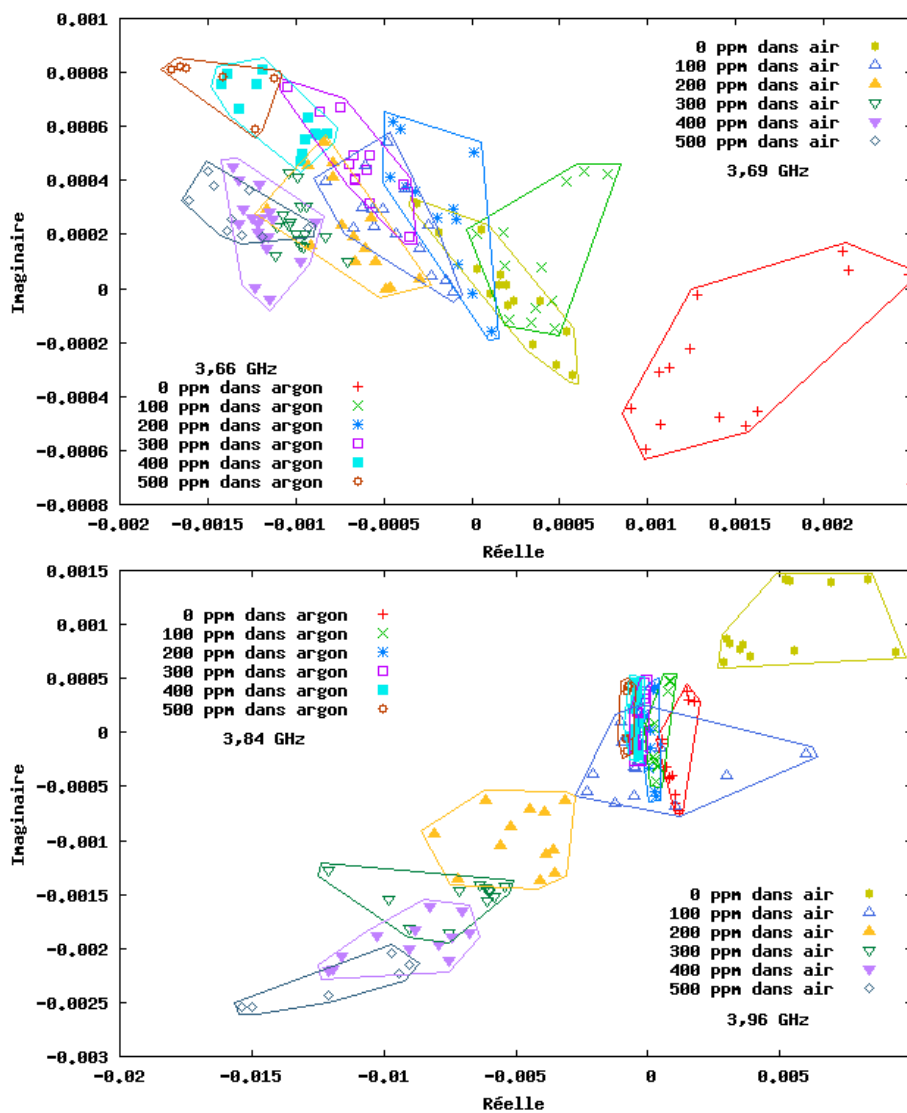


FIG. 4.57 – Comparaison entre les mesures dans l'argon et l'air pour la ligne triangle amélioré exposée à l'ammoniac, pour les deux résonances vers 3,7 et 3,9 GHz.

Conclusion générale

Dans le domaine des capteurs, la transduction microonde offre une gamme de fréquences de fonctionnement différente de tous les autres modes de transduction existant. Nous avons travaillé dans la gamme des 1-10 GHz, associée à des dispositifs de taille centimétrique.

Les études avec l'oxyde d'étain, SnO_2 , et la phtalocyanine de cobalt, PcCo, sous forme de poudres compressées, ont montré un effet de l'ammoniac sur les propriétés de propagation de l'onde dans le matériau. Cependant, la discrimination entre les différentes concentrations étudiées par pas de 100 ppm est difficile et les phénomènes de diffusion dans la couche sensible induisant une dérive temporelle. Pour pallier à ce phénomène, nous avons développé des géométries de type coplanaires, afin de déposer le matériau sensible sous forme de couche mince. Ainsi la ligne coplanaire simple déposé sur PcCo montre que la discrimination est en rapport avec les paliers de 100 ppm, dans la gamme 100-500 ppm, pour la résonance principale (6,8 GHz). Cependant, le facteur de qualité est faible pour cette résonance. Afin d'améliorer la sensibilité, nous avons donc proposé de nouvelles géométries favorisant de fort facteurs de qualité. Effectivement, l'antenne spirale présente une résonance avec un facteur de qualité de l'ordre de 25000. Cependant, dans cette géométrie les lignes de champ ne sont pas concentrées en surface, là où se trouve le matériau sensible, comme nous l'a montré la simulation par HFSS. Ceci explique pourquoi ce dispositif n'est pas sensible à NH_3 . Au contraire, la ligne double coplanaire, le triangle et le triangle amélioré, bien que présentant des facteurs de qualité plus faibles, entre 14 et 1200 selon la géométrie et la résonance considérées, sont sensibles à NH_3 . Pour ces géométries, les simulations par HFSS montrent que les lignes de champ sont bien concentrées dans la couche sensible. Ceci indique que le facteur de qualité d'une résonance n'est pas à négliger, mais ne constitue pas une condition suffisante pour obtenir une bonne sensibilité au gaz.

Par ailleurs, le traitement du signal du capteur a permis de fortement diminuer la dispersion des points de mesure pour chaque concentration. Les résultats ont montré que la mesure d'ammoniac dans l'air était possible, avec une discrimination en dessous de 100 ppm, pour la ligne triangle amélioré lithographiée, avec PcCo comme matériau sensible.

Une des difficultés rencontrées lors de la modélisation des structures a été la prise en compte des propriétés réelles de la phtalocyanine. En particulier, la constante diélectrique ϵ_r de PcCo n'est pas connue dans la gamme de fréquences étudiée. Une étude de la variation de la constante diélectrique de la phtalocyanine avec la fréquence, dans la gamme des microondes, serait nécessaire pour affiner la simulation des structures.

Des études effectuées dans l'équipe ont mis en évidence l'importance de l'épaisseur de la couche sensible sur la réponse capteur. Ce point mériterait d'être étudié de façon plus approfondie. Enfin, les phtalocyanines étant utilisées comme matériaux sensibles dans les capteurs conductimétriques, il serait intéressant de déterminer l'effet de la variation de conductivité de la couche sensible sur les propriétés de propagation des microondes dans les structures.

Annexes

Annexe A

Détermination des constantes d'une charge exponentielle

Les charges exponentielles sont très utilisées dans le domaine de la physique. Une charge exponentielle est obtenue par la résolution d'équation différentielle du premier ordre. Elle peut être représentée comme la cinématique d'un système, où l'application d'une force, quelle qu'elle soit, met un certain temps à s'établir jusqu'à son maximum.

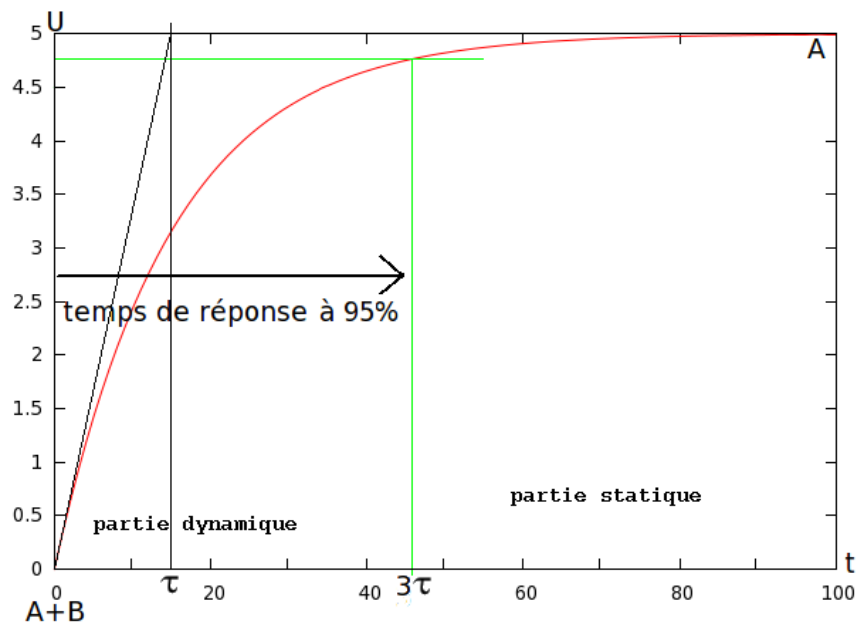


FIG. A.1 – Exemple d'une charge exponentielle. Cas général $U = A + B.e^{-\frac{t}{\tau}}$ et cas particulier $U = 5(1 - e^{-\frac{t}{15}})$

Cas général (FIG. A.1) :

Une charge exponentielle est définie par : $U = A + B.e^{-\frac{t}{\tau}}$

La détermination de A , B et τ s'effectue graphiquement :

Lorsque $t = 0$, alors $U = A + B$

lorsque $t = \infty$ alors $U = A$

Cas particulier (FIG. A.1) :

Si à $t = 0$, $U = 0$ (valeur stable avant $t=0$), alors $U = A + B = 0$

et si à $t = \infty$ $U = 5$ alors $U = A = 5$

et donc $5 + B = 0 \Rightarrow B = -5$

$U = 5 - 5.e^{-\frac{t}{\tau}} = 5(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$

La constante de temps τ représente la dynamique du système. Elle correspond à la valeur à laquelle la tangente à l'origine coupe l'axe de charge maximale. Plus τ sera petit, plus le système réagira rapidement. Par exemple, si on applique une tension V à un condensateur C à travers une résistance R , alors τ est égal à la résistance multipliée par la capacité ($\tau = RC$), donc plus la résistance sera petite, plus le condensateur se chargera vite.

Le tableau ci-dessous (TAB. A.1) indique l'évolution de la charge en fonction de la constante de temps.

τ	% de charge
0	0
0.69	50
1	63
2	86
3	95
4	98
5	99

TAB. A.1 – Évolution de la charge en fonction de la constante de temps.

Annexe B

Calcul de l'intégrale elliptique de 1er ordre

Le calcul de l'intégrale elliptique [91, 92, 93] est effectué via 3 facteurs, a_n , b_n , c_n et est réalisable si la valeur de k se situe entre 0,01 et 0,99.

Le calcul commence par une étape d'initialisation, qui est suivi d'une boucle de calcul jusqu'à ce que c_n soit égal à zéro, le résultat de l'intégrale est $K(k)$ qui est une fonction des a_n .

1ère étape : initialisation des variables

$$a_0 = 1$$

$$b_0 = \sqrt{1 - k^2}$$

$$c_0 = k$$

$$K(k) = \frac{\pi}{2a_N}$$

2ième étape : itération

$$a_n = \frac{a_{n-1} + b_{n-1}}{2}$$

$$b_n = \sqrt{a_{n-1} * b_{n-1}}$$

$$c_n = \frac{a_{n-1} - b_{n-1}}{2}$$

$$K(k) = \frac{\pi}{2a_N}$$

Exemple

En sachant que $k = \frac{a}{b}$ et si la largeur de piste a vaut $50 \mu\text{m}$ et que b vaut $70 \mu\text{m}$, alors :

$$k = \frac{50}{70} = 0,71428$$

et $K(k) = 1,86283$

Le tableau ci-dessous (TAB. B.1) indique les différentes étapes de calcul.

n iteration	a_n	b_n	c_n	$K(k)$
0	1	0,69985	0,71428	2,19911
1	0,84992	0,83657	0,15007	1,84819
2	0,84324	0,84322	0,00668	1,86281
3	0,84323	0,84323	0,00001	1,87022
4	0,84323	0,84323	0,00000	1,86283

TAB. B.1 – Calcul par itération de l'intégrale elliptique.

Bibliographie

- [1] G. Asch, *Les capteurs en instrumentation industrielle-7ème édition*. Dunod, 2010.
- [2] P. Mielle, *Le nez électronique, dans Microcapteurs de gaz*. édition F. Ménil, Hermes and Lavoisier, 2008.
- [3] J. S. Wilson, *Sensor Technology Handbook*, vol. 1. Newnes, 2005.
- [4] S. R. Morrison, “Selectivity in semiconductor gas sensors,” *Sensors and Actuators*, vol. 12, no. 4, pp. 425–440, 1987.
- [5] J. Watson, K. Ihokura et G. S. V. Coles, “The tin dioxide gas sensor,” *Measurement Science and Technology*, vol. 4, p. 711, 1993.
- [6] M. Fleischer et H. Meixner, “Selectivity in high-temperature operated semiconductor gas-sensors,” *Sensors & Actuators B*, vol. 52, no. 1-2, pp. 179–187, 1998.
- [7] M. Frietsch, F. Zudock, J. Goschnick et M. Bruns, “CuO catalytic membrane as selectivity trimmer for metal oxide gas sensors,” *Sensors & Actuators B*, vol. 65, no. 1-3, pp. 379–381, 2000.
- [8] H. Nanto, T. Minami et S. Takata, “Zinc-oxide thin-film ammonia gas sensors with high sensitivity and excellent selectivity,” *Journal of Applied Physics*, vol. 60, no. 2, pp. 482–484, 1986.
- [9] J. Brunet, L. Spinelle, A. Pauly, M. Dubois, K. Guerin, M. Bouvet, C. Varenne, B. Lauron et A. Hamwi, “All-organic device with integrated chemical filter dedicated to the selective measurement of NO₂ in air,” *Organic Electronics*, vol. 11, no. 7, pp. 1223–1229, 2010.
- [10] J. P. Viricelle, A. Pauly, L. Mazet, J. Brunet, M. Bouvet, C. Varenne et C. Pijolat, “Selectivity improvement of semi-conducting gas sensors by selective filter for atmospheric pollutants detection,” *Materials Science and Engineering : C*, vol. 26, no. 2-3, pp. 186–195, 2006.
- [11] T. K. Ishii, *Handbook of Microwave Technology : Components and Devices*, vol. 1. Academic Press, 1995.

- [12] M. Vilaseca, J. Coronas, A. Cirera, A. Cornet, J. R. Morante et J. Santamaria, "Gas detection with SnO₂ sensors modified by zeolite films," *Sensors & Actuators B*, vol. 124, no. 1, pp. 99–110, 2007.
- [13] W. Göpel et K. D. Schierbaum, "SnO₂ sensors : current status and future prospects," *Sensors & Actuators B*, vol. 26, no. 1, pp. 1–12, 1995.
- [14] L. E. Depero, M. Ferroni, V. Guildi, G. Marca, G. Martinelle, P. Nelli, L. Sangaletti et G. Sberveglieri, "Preparation and micro-structural characterization of nanosized thin film of TiO₂—WO₃ as a novel material with high sensitivity towards NO₂," *Sensors & Actuators B*, vol. 36, no. 1-3, pp. 381–383, 1996.
- [15] T. Doll, A. Fuchs, I. Eisele, G. Faglia, S. Groppelli et G. Sberveglieri, "Conductivity and work function ozone sensors based on indium oxide," *Sensors & Actuators B*, vol. 49, no. 1-2, pp. 63–67, 1998.
- [16] M. Kaur, S. K. Gupta, C. A. Betty, V. Saxena, V. R. Katti, S. C. Gadkari et J. V. Yakhmi, "Detection of reducing gases by SnO₂ thin films : an impedance spectroscopy study," *Sensors & Actuators B*, vol. 107, no. 1, pp. 360–365, 2005.
- [17] J. P. Crine et G. Bélanger, "Influence de la lumière du jour et de l'épaisseur sur la conductivité de la phtalocyanine de fer," *Canadian Journal of Physics*, vol. 58, no. 6, pp. 746–749, 1980.
- [18] J. M. Navarro, *Cellules photovoltaïques organiques transparentes dans le visible*. Thèse doctorat, Université de Toulouse.
- [19] T. K. Ishii, *Handbook of Microwave Technology : Applications*, vol. 2. Academic Press, 1995.
- [20] M. Bouvet et A. Pauly, "Molecular semiconductor-based gas sensors," *The Encyclopedia of Sensors*, edited by C.A. Grimes, E.C. Dickey, M.V. Pishko, American Scientific Publishers, vol. 6, pp. 227–270, 2006.
- [21] G. Meijer, "Thermal sensors based on transistors," *Sensors & Actuators B*, vol. 10, no. 1-2, pp. 103–125, 1986.
- [22] M. Kimura et K. Toshima, "Thermistor-like PN junction temperature-sensor with variable sensitivity and its combination with a micro-air-bridge heater," *Sensors & Actuators A*, vol. 108, no. 1-3, pp. 239–243, 2003.
- [23] J. Jouhannaud, *Conception et élaboration de nanocapteurs sélectifs pour l'analyse des mélanges gazeux*. Thèse doctorat, Université de Bourgogne, 2008.
- [24] T. J. Seebeck, "Magnetische polarisation der metalle und erze durch temperatur-differenz," *Abhandlungen Akademie Wissenschaften*, vol. 70, pp. 289–346, 1821.

- [25] J. C. A. Peltier *Annales de chimie et de physique*, vol. 56, pp. 371–386, 1834.
- [26] D. D. L. Wijngaards, S. H. Kong, M. Bartek et R. F. Wolffenbuttel, “Design and fabrication of on-chip integrated polySiGe and polySi Peltier devices,” *Sensors & Actuators A*, vol. 85, pp. 316–323, 2000.
- [27] W. M. Yim et F. D. Rosi, “Compound tellurides and their alloys for peltier cooling—A review,” *Solid-State Electronics*, vol. 15, no. 10, pp. 1121–1134, 1972.
- [28] D. G. Stuart, L. H. Ott et F. C. Cheshire, “Thermal electrodes based on ‘Peltier effect’,” *Electroencephalography and Clinical Neurophysiology*, vol. 14, no. 1, pp. 132–135, 1962.
- [29] H. Takeda, S. Maruyama, J. Okajima, S. Aiba et A. Komiya, “Development and estimation of a novel cryoprobe utilizing the Peltier effect for precise and safe cryosurgery,” *Cryobiology*, vol. 59, pp. 275–284, 2009.
- [30] P. M. C. Dias, “William Thomson and the heritage of caloric,” *Annals of Science*, vol. 53, no. 5, pp. 511–520, 1996.
- [31] H. C. Ørsted, “Experimenta circa effectum conflictus electrici in acum magneticam,” 1820.
- [32] M. Faraday, “On a new law of electric conduction. on conducting power generally,” *Philosophical Transactions of the Royal Society*, vol. 123, pp. 507–522, 1833.
- [33] A.-E. Becquerel, “Mémoire sur les effets électriques produits sous l’influence des rayons solaires,” *Comptes rendus de l’Académie des Sciences*, no. 9, pp. 561–567, 1839.
- [34] S. B. Lang, *Sourcebook of Pyroelectricity*. Gordon & Breach Science, London, UK, 584 p., 1974.
- [35] Y. Shapira, S. M. Cox et D. Lichtman, “Chemisorption, photodesorption and conductivity measurements on ZnO surfaces,” *Surface Science*, vol. 54, no. 1, pp. 43–59, 1976.
- [36] S. Gomri, J. L. Seguin et K. Aguir, “Modeling on oxygen chemisorption-induced noise in metallic oxide gas sensors,” *Sensors & Actuators B*, vol. 107, no. 2, pp. 722–729, 2005.
- [37] Volkenshteĭ, *Electronic processes on semiconductor surfaces during chemisorption*.
- [38] P. Calvini et A. C. Levi, “Elastic theory of surface deformation in molecular physisorption,” *Surface Science*, vol. 594, no. 1, pp. 43–53, 2005.
- [39] A. C. Levi et C. Pisoni, “Surface deformation in molecular physisorption,” *Surface Science*, vol. 566, pp. 683–687, 2004.
- [40] L. W. Bruch, “Theory of physisorption interactions,” *Surface Science*, vol. 125, no. 1, pp. 194–217, 1983.

- [41] P. Nordlander, C. Holmberg et J. Harris, "Physisorption interaction of H₂ with simple metals," *Surface Science*, vol. 175, no. 2, pp. L753–L758, 1986.
- [42] G. Gilli et P. Gilli, "Towards an unified hydrogen-bond theory," *Journal of Molecular Structure*, vol. 552, pp. 1–15, 2000.
- [43] A. D. Buckingham, J. E. Del Bene et S. A. C. McDowell, "The hydrogen bond," *Chemical Physics Letters*, vol. 463, no. 1–3, pp. 1–10, 2008.
- [44] A. Airoudj, *Etude de guides d'onde polymères fluorés par voie plasma et développement de nouveaux capteurs photoniques à base de polyaniline*. Thèse doctorat, Université du Maine, 2007.
- [45] H. Steffes, A. Schleunitz, U. Gernet, R. Chabicovsky et E. Oberneier, "A novel optical gas sensor based on sputtered In_xO_yN_z films with gold-nano-dots," *Microelectronic Engineering*, vol. 83, pp. 1197–1200, 2006.
- [46] G. Sauerbrey, "Verwendung von schwingquarzen zur wägung dünner schichten und für mikrowägung," *Zeitschrift für Physik*, vol. 155, no. 2, pp. 206–222, 1959.
- [47] C. Zimmermann, *Conception, réalisation et étude de micro-capteurs à ondes de Love pour applications en milieu gazeux. Cas de la détection de composés organophosphorés*. Thèse doctorat, Université de Bordeaux, 2002.
- [48] L. Blanc, G. Tortissier, A. Tetelin, J. L. Lachaud, C. Boissière, C. Dejous et D. Rebière, "Plateforme à ondes de Love (Guided SH-SAW) à couche sensible mésoporeuse pour la détection de composés chimique à l'état de vapeur," *10ème Congrès Français d'Acoustique, Lyon, France*, 2010.
- [49] C. Lim, W. Wang, S. Yang et K. Lee, "Development of SAW-based multi-gas sensor for simultaneous detection of CO₂ and NO₂," *Sensors & Actuators B*, vol. 154, no. 1, pp. 9–16, 2011.
- [50] M. Penza, P. Aversa, G. Cassano, W. Wlodarski et K. Kalantar-Zadeh, "Layered saw gas sensor with single-walled carbon nanotube-based nanocomposite coating," *Sensors & Actuators B*, vol. 127, no. 1, pp. 168–178, 2007.
- [51] M. Penza, E. Milella et V. I. Anisimkin, "Monitoring of NH₃ gas by LB polypyrrole-based saw sensor," *Sensors & Actuators B*, vol. 47, no. 1-3, pp. 218–224, 1998.
- [52] Y. J. Lee, H. B. Kim, Y. R. Roh, H. M. Cho et S. Baik, "Development of a saw gas sensor for monitoring SO₂ gas," *Sensors & Actuators A*, vol. 64, pp. 173–178, 1998.
- [53] S. Bender, F. L. Dickert, W. Mokwa et P. Pachatz, "Investigations on temperature controlled monolithic integrated surface acoustic wave (saw) gas sensors," *Sensors & Actuators B*, vol. 93, no. 1–3, pp. 164–168, 2003.

- [54] F. Bender, N. Barié, G. Romoudis, A. Voigt et M. Rapp, “Development of a preconcentration unit for a saw sensor micro array and its use for indoor air quality monitoring,” *Sensors & Actuators B*, vol. 93, no. 1-3, pp. 135–141, 2003.
- [55] M. Rapp, J. Reibel, A. Voigt, M. Balzer et O. Bulow, “New miniaturized saw-sensor array for organic gas detection driven by multiplexed oscillators,” *Sensors & Actuators B*, vol. 65, pp. 169–172, 2000.
- [56] F. Zee et J. W. Judy, “Micromachined polymer-based chemical gas sensor array,” *Sensors & Actuators B*, vol. 72, no. 2, pp. 120–128, 2001.
- [57] J. Brunet, A. Pauly, L. Mazet, J. P. Germain, M. Bouvet et B. Malezieux, “Improvement in real time detection and selectivity of phthalocyanine gas sensors dedicated to oxidizing pollutants evaluation,” *Thin Solid Films*, vol. 490, no. 1, pp. 28–35, 2005.
- [58] V. Parra, M. Bouvet, J. Brunet, M. L. Rodríguez-Méndez et J. A. De Saja, “On the effect of ammonia and wet atmospheres on the conducting properties of different lutetium bisphthalocyanine thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 24, pp. 9012–9019, 2008.
- [59] J. P. Germain, A. Pauly, C. Maleysson, J. P. Blanc et B. Schöllhorn, “Influence of peripheral electron-withdrawing substituents on the conductivity of zinc phthalocyanine in the presence of gases. part 2 : oxidizing gases,” *Thin Solid Films*, vol. 333, no. 1-2, pp. 235–239, 1998.
- [60] B. Schöllhorn, J. P. Germain, A. Pauly, C. Maleysson et J. P. Blanc, “Influence of peripheral electron-withdrawing substituents on the conductivity of zinc phthalocyanine in the presence of gases. part 1 : reducing gases,” *Thin Solid Films*, vol. 326, no. 1-2, pp. 245–250, 1998.
- [61] M. Batzill et U. Diebold, “The surface and materials science of tin oxide,” *Progress in Surface Science*, vol. 79, no. 2-4, pp. 47–154, 2005.
- [62] M. Bouvet, G. Guillaud, A. Leroy, A. Maillard, S. Spirkovitch et F. G. Tournilhac, “Phthalocyanine-based field-effect transistor as ozone sensor,” *Sensors & Actuators B*, vol. 73, no. 1, pp. 63–70, 2001.
- [63] G. Guillaud, J. Simon et J. P. Germain, “Metallophthalocyanines. gas sensors, resistors and field effect transistors,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 178-180, pp. 1433–1484, 1998.
- [64] A. Oprea, U. Weimar, E. Simon, M. Fleischer, H. P. Frerichs, C. Wilbertz et M. Lehmann, “Copper phthalocyanine suspended gate field effect transistors for NO₂ detection,” *Sensors & Actuators B*, vol. 118, no. 1-2, pp. 249–254, 2006.
- [65] S. Z. Ali, F. Udrea, W. I. Milne et J. W. Garder, “Tungsten-based SOI microhotplates for smart gas sensors,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 17, no. 6, pp. 1408–1417, 2008.

- [66] C. C. Lu, K. H. Liao, F. Udrea, J. A. Covington et J. W. Garder, "Multi-field simulations and characterization of CMOS-MEMS high-temperature smart gas sensors based on SOI technology," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 18, no. 075010, 2008.
- [67] D. Nicolas-Debarnot et F. Poncin-Epaillard, "Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors," *Analytica Chimica Acta*, vol. 475, pp. 1–15, 2003.
- [68] N. Peng, Q. Zhang, Y. C. Lee, O. K. Tan et N. Marzari, "Gate modulation in carbon nanotube field effect transistors-based NH₃ gas sensors," *Sensors & Actuators B*, vol. 132, no. 1, pp. 191–195, 2008.
- [69] J. Zhang, A. Boyd, A. Tselev, M. Paranjape et P. Barbara, "Mechanism of NO₂ detection in carbon nanotube field effect transistor chemical sensors," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 123112, 2006.
- [70] S. Ramo, J. R. Whinnery et T. Van Duzer, *Fields and waves in communication electronics*. Wiley-India, 2007.
- [71] J. Jouhannaud, J. Rossignol et D. Stuerger, "Développement d'un nouveau capteur de gaz basé sur la détection à large bande micro-onde," *Comptes Rendus Physique*, vol. 8, no. 3-4, pp. 456–461, 2007.
- [72] N. Tesla, "System of transmission of electrical energy," 1900. US Patent #645,576.
- [73] N. Tesla, "Apparatus for transmission of electrical energy," 1900. US Patent #649,621.
- [74] P. Brenner, "Tesla against Marconi : The dispute for the radio patent paternity," in *EUROCON 2009, EUROCON'09. IEEE*, pp. 1035–1042, IEEE, 2009.
- [75] J. Jouhannaud, J. Rossignol et D. Stuerger, "Rapid synthesis of tin (iv) oxide nanoparticles by microwave induced thermohydrolysis," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 181, no. 6, pp. 1439–1444, 2008.
- [76] L. Combemale, G. Caboche, D. Stuerger et D. Chaumont, "Microwave synthesis of yttria stabilized zirconia," *Materials Research Bulletin*, vol. 40, no. 3, pp. 529–536, 2005.
- [77] Y. Hongtao, L. Hanxing, L. Dabing et C. Minghe, "Microwave synthesis of high dielectric constant CaCu₃Ti₄O₁₂," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 208, no. 1–3, pp. 145–148, 2008.
- [78] X.-M. Li, G.-W. Le et Y.-H. Shi, "Microwave-assisted solid-phase oligosaccharides synthesis reaction and scavenging activity of synthetic product to free radical," *Carbohydrate Polymers*, vol. 64, no. 2, pp. 274–281, 2006.

- [79] J. C. Maxwell, "A dynamical theory of the electromagnetic field," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 155, pp. 459–512, 1865.
- [80] O. Heaviside, "On the forces, stresses, and fluxes of energy in the electromagnetic field," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. A*, vol. 183, pp. 423–480, 1892.
- [81] E. B. Wilson, "Vector analysis of Josiah Willard Gibbs – The history of a great mind," *Charles Scriber's Sons*, 1901.
- [82] W. R. Hamilton, "On a new species of imaginary quantities connected with a theory of quaternions," in *Proceedings of the Royal Irish Academy*, vol. 2, pp. 424–434, 1844.
- [83] L. F. Chen, C. K. Neo, V. V. Varadan, V. K. Varadan et C. K. Ong, *Microwave electronics*. Wiley Online Library, 2004.
- [84] H. Huang, O. K. Tan, Y. C. Lee, T. D. Tran, M. S. Tse et X. Yao, "Semiconductor gas sensor based on tin oxide nanorods prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition with postplasma treatment," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 163123, 2005.
- [85] B. C. Wadell, *Transmission Line Design Handbook*. Artech House, Inc. 685 Canton Street, Norwood, MA 02062, 513 p. , 1991.
- [86] A. Sihvola, "Mixing rules with complex dielectric coefficients," *Subsurface Sensing Technologies and Applications*, vol. 1, pp. 393–415, 2000.
- [87] J. Krupka, "Frequency domain complex permittivity measurements at microwave frequencies," *Measurement Science and Technology*, vol. 17, pp. R55–R70, 2006.
- [88] V. N. Nechaev et A. V. Shuba, "On the permittivity of multilayer ferroelectric films," *Bulletin of the Russian Academy of Science : Physics*, vol. 72, no. 9, pp. 1230–1233, 2008.
- [89] R. N. Simons, *Coplanar Waveguide Circuits, Components, and Systems*. Wiley & Sons, 2004.
- [90] M. Riazat, I. J. Feng, R. Majidi Ahy et B. A. Auld, "Single-mode operation of coplanar waveguides," *Electronics Letters*, vol. 23, no. 24, pp. 1281–1283, 1987.
- [91] H. C. Miller, "Inductance formula for a single-layer circular coil," *Proceedings of the IEEE*, vol. 75, no. 2, pp. 256–257, 1987.
- [92] M. Abramowitz et I. A. Stegun, *Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables*, vol. 55. New York : Dover publications, ninth dover printing, tenth printing ed., 1964.
- [93] S. S. Sidhu, "Computation of the elliptic functions used in calculating electron emission from surfaces," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 21, no. 3, pp. 879–880, 1982.

- [94] S. Jahn, M. Margraf, V. Habchi et R. Jacob, “Qucs technical papers, qucs.sourceforge.net/docs/technical.pdf,” 2003.
- [95] K. Chang, L. H. Hsieh et J. Wiley, *Microwave ring circuits and related structures*. Wiley Online Library, 2004.
- [96] R. Hopkins, “The microstrip ring resonator for characterising microwave materials,” *Advanced Technology Institute, School of Electronics and Physical Science, University of Surrey*, 2006.
- [97] N. Ab Wahab, M. K. Mohd Salleh, O. H. Hassan et Z. Awang, “Circuit diagram of a single-mode microwave ring resonator,” in *Industrial Electronics and Applications (ISIEA), 2011 IEEE Symposium on*, pp. 598–600, IEEE, 2011.
- [98] J. Rossignol et A. Thionnet, “Détection d’endommagement dans les composites fibres/résine à l’aide de la technologie micro-onde,” *Revue des composites et des matériaux avancés*, vol. 16, pp. 263–278, 2006.
- [99] J. Rossignol, M. L. Pastor et A. Thionnet, “Détection d’endommagement dans les composites à l’aide d’une technologie utilisant des micro-ondes et par thermographie infrarouge,” *Matériaux 2010 – Nantes, France*, 2010.
- [100] J. Rossignol et A. Thionnet, “Une nouvelle technique de détection des endommagements dans les composites basée sur l’utilisation des micro-ondes et des circuits micro-rubans résonants,” *Compte Rendus Mécanique*, vol. 334, no. 11, pp. 719–724, 2006.
- [101] C. Plassard, E. Bourillot, J. Rossignol, Y. Lacroute, E. Lepleux, L. Pacheco et E. Lesniewska, “Detection of defects buried in metallic samples by scanning microwave microscopy,” *Physical Review B*, vol. 83, no. 12, p. 121409, 2011.
- [102] J. Smoliner, H. P. Huber, M. Hochleitner, M. Moertelmaier et F. Kienberger, “Scanning microwave microscopy/spectroscopy on metal-oxide-semiconductor systems,” *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 6, pp. 064315–064315, 2010.
- [103] T. Sizun, T. Patois, M. Bouvet et B. Lakard, “Microstructured electrodeposited polypyrrole-phthalocyanine hybrid material, from morphology to ammonia sensing,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, pp. 25246–25253, 2012.
- [104] Y. Chen, N. Li, N. Yuan, J. Gao, R. Gu, G. Lu et M. Bouvet, “Tuning the semiconducting nature of bis(phthalocyaninato)holmium complexes via peripheral substituents,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, pp. 22142–22149, 2012.
- [105] A. Braun et J. Tcherniac, “Über die produkte der einwirkung von acetanhydrid auf phtalimid,” *Chemische Berichte*, vol. 40, no. 2, pp. 2709–2714, 1907.

- [106] R. P. Linstead, "212. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 1016–1017, 1934.
- [107] G. T. Byrne, R. P. Linstead et A. R. Lowe, "213. Phthalocyanines. Part II. The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 1017–1022, 1934.
- [108] R. P. Linstead et A. R. Lowe, "214. Phthalocyanines. Part III. Preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 1022–1027, 1934.
- [109] C. E. Dent et R. P. Linstead, "215. Phthalocyanines. Part IV. Copper phthalocyanines," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 1027–1031, 1934.
- [110] C. E. Dent, R. P. Linstead et A. R. Lowe, "217. Phthalocyanines. Part VI. The structure of the phthalocyanines," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 1033–1039, 1934.
- [111] R. P. Linstead et A. R. Lowe, "216. Phthalocyanines. Part V. The molecular weight of magnesium phthalocyanine," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 1031–1033, 1934.
- [112] P. A. Barrett, C. E. Dent et R. P. Linstead, "382. Phthalocyanines. Part VII. Phthalocyanine as a co-ordinating group. A general investigation of the metallic derivatives," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 1719–1736, 1936.
- [113] J. M. Robertson, "An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper and platinum compounds," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 615–621, 1935.
- [114] J. M. Robertson, "An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part II. Quantitative structure determination of the metal-free compound," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 1195–1209, 1936.
- [115] J. M. Robertson et I. Woodward, "An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part III. Quantitative structure determination of the nickel phthalocyanine," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 219–230, 1937.
- [116] M. Bouvet, *Capteurs à semi-conducteurs moléculaires, dans Capteurs chimiques, biologiques et biopuces*. édition R. Lalauze, Hermes, 2012.
- [117] D. D. Eley, "Phthalocyanines as semiconductors," *Nature*, vol. 162, no. 4125, p. 819, 1948.
- [118] M. Bouvet, E. A. Silinsh et J. Simon, "Determination of energy gap values in molecular crystals II. Intrinsic dark conductivity and electrochemical methods molecular materials," *Molecular materials*, vol. 5, pp. 255–277, 1995.

- [119] J.-J. André, K. Holczer, P. Petit, M.-T. Riou, C. Clarisse, R. Even, M. Fourmigué et J. Simon, “Electrical and magnetic properties of thin films and single crystals of bis(phthalocyaninato)lutetium,” *Chemical Physics Letters*, vol. 115, no. 4–5, pp. 463–466, 1985.
- [120] R. Murdey, N. Sato et M. Bouvet, “Frontier electronic structures in fluorinated copper phthalocyanine thin films studied using ultraviolet and inverse photoemission spectroscopies,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 455, no. 1, pp. 211–218, 2006.
- [121] X. Wang, S. Ji, H. Wang et D. Yan, “Room temperature nitrogen dioxide chemresistor using ultrathin vanadyl-phthalocyanine film as active layer,” *Sensors & Actuators B*, vol. 160, no. 1, pp. 115–120, 2011.
- [122] A. Capobianchi, A. M. Paoletti, G. Rossi, G. Zanotti et G. Pennesi, “Interaction of Langmuir-Blodgett and spin-coated films of μ -carbido-bridged ironphthalocyanine with NO_2 : Optical and conductimetric behavior,” *Sensors & Actuators B*, vol. 142, no. 1, pp. 159–165, 2009.
- [123] I. Muzikante, V. Parra, R. Dobulans, E. Fonavs, J. Latvels et M. Bouvet, “A novel gas sensor transducer based on phthalocyanine heterojunction devices,” *Sensors*, vol. 7, no. 11, pp. 2984–2996, 2007.
- [124] C. Granito, J. N. Wilde, M. C. Petty, S. Houghton et P. J. Iredale, “Toluene vapour sensing using copper and nickel phthalocyanine Langmuir-Blodgett films,” *Thin Solid Films*, no. 284–285, pp. 98–101, 1996.
- [125] B. Wang, X. Zuo, Y. Wu, Z. Chen, C. He et W. Duan, “Comparative gas sensing in copper porphyrin and copper phthalocyanine spin-coating films,” *Sensors & Actuators B*, vol. 152, pp. 191–195, 2011.
- [126] N. Padma, A. Joshi, A. Singh, S. K. Deshpande, D. K. Aswal, S. K. Gupta et J. V. Yakhmi, “ NO_2 sensors with room temperature operation and long term stability using copper phthalocyanine thin films,” *Sensors & Actuators B*, vol. 143, no. 1, pp. 246–252, 2009.
- [127] M. Masui, M. Sasahara, T. Wada et M. Takeuchi, “Gas sensitive properties of copperphthalocyanine thin films,” *Applied Surface Science*, vol. 92, pp. 643–646, 1996.
- [128] X. Ma, H. Chen, M. Shi, G. Wu, M. Wang et J. Huang, “High gas-sensitivity and selectivity of fluorinated zinc phthalocyanine film to some non-oxidizing gases at room temperature,” *Thin Solid Films*, vol. 489, no. 1, pp. 257–261, 2005.
- [129] A. Chowdhury, B. Biswas, R. N. Bera et B. Mallik, “Nanostructured organic-inorganic heterojunction diodes as gas sensors,” *The Royal Society of Chemistry. RSC Advances*, 2012.

- [130] G. Maggioni, M. G. Manera, J. Spadavecchia, M. Tonezzer, S. Carturan, A. Quaranta, C. de Julián Fernández, R. Rella, P. Siciliano, G. Della Mea, L. Vasanelli et P. Mazzoldi, “Optical response of plasma-deposited zinc phthalocyanine films to volatile organic compounds,” *Sensors & Actuators B*, vol. 127, no. 1, pp. 150–156, 2007.
- [131] L. Gaffo, O. D. D. Couto Jr, R. Giro, M. J. S. P. Brasil, D. S. Galvão, F. Cerdeira, O. N. de Oliveira Jr et K. Wohnrath, “Effects of chlorine gas exposure on the optical properties of rhodium phthalocyanine films,” *Solid State Communications*, vol. 131, no. 1, pp. 53–56, 2004.
- [132] C. J. Liu, C. H. Peng, Y. H. Ju et J. C. Hsieh, “Titanyl phthalocyanine gas sensor for NO₂ detection,” *Sensors & Actuators B*, vol. 52, no. 3, pp. 264–269, 1998.
- [133] T. Tsuzuki, Y. Kuwabara, N. Noma, Y. Shirota et M. R. Willis, “Effect of morphology on photovoltaic properties of titanyl phthalocyanine,” *Journal of Applied Physics*, vol. 35, pp. 447–450, 1996.
- [134] A. Capobianchi, A. M. Paoletti, G. Pennesi et G. Rossi, “Effect of nitrogen dioxide on titanium bisphthalocyaninato thin films,” *Sensors & Actuators B*, vol. 48, no. 1–3, pp. 333–338, 1998.
- [135] F. Baldini, A. Capobianchi, A. Falai et G. Pennesi, “A new sandwich-type diphthalocyanine as a potential optical transducer for NO₂ detection,” *Sensors & Actuators B*, vol. 51, no. 1–3, pp. 176–180, 1998.
- [136] L. Alagna, A. Capobianchi, A. M. Paoletti, G. Pennesi, G. Rossi, M. P. Casaletto, A. Generosi, B. Paci et V. R. Albertini, “The effect of NO₂ on spectroscopic and structural properties of evaporated ruthenium phthalocyanine dimer,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, pp. 2478–2753, 2006.
- [137] M. E. Azim-Araghi et A. Krier, “The influence of ammonia, chlorine and nitrogen dioxide on chloro-aluminium phthalocyanine thin films,” *Applied Surface Science*, vol. 119, no. 3, pp. 260–266, 1997.
- [138] C. Maleysson, D. Bouche-Pillon et A. Pauly, “Structure of (PcAlCl)_n thin films as a function of annealing conditions,” *Thin Solid Films*, vol. 229, no. 2, pp. 260–264, 1993.
- [139] S. Gupta et N. M. Tridibendra, “Manganese phthalocyanine for the detection of fish freshness by its trimethylaminr emission,” *Sensors & Actuators B*, vol. 41, no. 1–3, pp. 199–202, 1997.
- [140] C. J. Liu, “Response characteristics of lead phthalocyanine ga sensor : Effect of operating temperature and postdeposition annealing,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 14, no. 3, pp. 753–756, 1997.

- [141] Y. Sadaoka, T. A. Jones et W. Göpel, "Fast NO₂ detection at room temperature with optimized lead phthalocyanine thin-film structures," *Sensors & Actuators B*, vol. 1, no. 1–6, pp. 148–153, 1990.
- [142] P. T. Mosley, "New trends and future prospects of thick- and thin-film gas sensors," *Sensors & Actuators B*, vol. 3, no. 3, pp. 167–174, 1991.
- [143] G. Barochi, J. Rossignol et M. Bouvet, "Development of microwave gas sensors," *Sensors & Actuators B*, vol. 157, no. 2, pp. 374–379, 2011.
- [144] T. Sizun, M. Bouvet et J.-M. Suisse, "Humidity effect on ammonia sensing properties of substituted and unsubstituted cobalt phthalocyanines," *Talanta*, vol. 97, pp. 318–324, 2012.
- [145] T. Sizun, M. Bouvet, Y. Chen, J.-M. Suisse, G. Barochi et J. Rossignol, "Differential study of substituted and unsubstituted cobalt phthalocyanines for gas sensor applications," *Sensors & Actuators B*, vol. 159, no. 1, pp. 163–170, 2011.
- [146] M. Bouvet, H. Xiong et V. Parra, "Molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions : Oligothiophene/bisphthalocyanine (LuPc₂) and perylene/bisphthalocyanine as new structures for gas sensing," *Sensors & Actuators B*, vol. 145, no. 1, pp. 501–506, 2010.
- [147] Y. Chen, M. Bouvet, T. Sizun, G. Barochi, J. Rossignol et E. Lesniewska, "Enhanced chemosensing of ammonia based on the novel molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions," *Sensors & Actuators B*, vol. 155, no. 1, pp. 165–173, 2011.
- [148] Y. Chen, M. Bouvet, T. Sizun, Y. Gao, C. Plassard, E. Lesniewska et J. Jiang, "Facile approaches to build ordered amphiphilic tris(phthalocyaninato) europium triple-decker complex thin films and their comparative performances in ozone sensing," *Physical Chemistry*, vol. 12, pp. 12851–12861, 2010.
- [149] T. Sizun, *Matériaux moléculaires et dispositifs pour la détection de polluants olfactifs*. Thèse doctorat, Université de Bourgogne, 2012.
- [150] J. Rossignol, G. Barochi, B. de Fonseca, J. Brunet, A. Pauly et L. Markey, "Microwave-based gas sensor with phthalocyanine film at room temperature," *Sensors & Actuators B*, 2013.
- [151] B. De Fonseca, M. Bouvet, J.-M. Suisse et J. Rossignol, "Deposition and production of highly reproducible hybrid Cu[(tBu)₄Pc]-polystyrene thin layers via spin casting," *Polymer Engineering & Science*, vol. 53, no. 3, pp. 524–530, 2012.
- [152] J. D. Wright, "Gas adsorption on phthalocyanines and its effects on electrical properties," *Progress in Surface Science*, vol. 31, no. 1, pp. 1–60, 1989.

- [153] D. B. Singh, A. Kumar, V. P. Tayal et B. Sanyal, "Dielectric behaviour of epoxy and polyester laminates in moisture and electronic packaging exhalates," *Journal of Materials Science*, vol. 23, no. 2, pp. 528–534, 1988.
- [154] J. W. Schmidt et M. R. Moldover, "Dielectric permittivity of eight gases measured with cross capacitors," *International Journal of Thermophysics*, vol. 24, no. 2, pp. 375–403, 2003.

Bibliographie personnelle

Articles

- Y. Chen, M. Bouvet, T. Sizun, G. Barochi, J. Rossignol et E. Lesniewska, “Enhanced chemosensing of ammonia based on the novel molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions,” *Sensors & Actuators B*, vol. 155, no. 1, pp. 165–173, 2011.
- G. Barochi, J. Rossignol et M. Bouvet, “Development of microwave gas sensors,” *Sensors & Actuators B*, vol. 157, no. 2, pp. 374–379, 2011.
- T. Sizun, M. Bouvet, Y. Chen, J.-M. Suisse, G. Barochi et J. Rossignol, “Differential study of substituted and unsubstituted cobalt phthalocyanines for gas sensor applications,” *Sensors & Actuators B*, vol. 159, no. 1, pp. 163–170, 2011.
- M. Bouvet, J.-M. Suisse, T. Sizun, A. Kumar, G. Barochi, B. de Fonseca et J. Rossignol, “The multimodal detection as a tool for molecular material-based gas sensing,” *Sensors & Actuators B*, 2013.
- J. Rossignol, G. Barochi, B. de Fonseca, J. Brunet, A. Pauly et L. Markey, “Microwave-based gas sensor with phthalocyanine film at room temperature,” *Sensors & Actuators B*, 2013.

Actes de congrès

- J. Rossignol, G. Barochi, B. de Fonseca, J. Brunet, M. Bouvet, A. Pauly et L. Markey, “Development of gas sensors by microwave transduction with phthalocyanine film,” *Procedia Engineering*, vol. 47, pp. 1191–1194, 2012.
- M. Bouvet, J.-M. Suisse, T. Sizun, A. Kumar, G. Barochi, B. de Fonseca et J. Rossignol, “Multimodal gas detection using molecular materials,” *Proceedings of the 14th International Meeting on Chemical Sensors (IMCS 2012), Nürenberg, Germany, May 20-23*, pp. 428–431, 2012.