

# UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Sciences et Ingénierie pour l'Information

Laboratoire XLIM – Département MINACOM

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

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

présentée et soutenue par

Carlos Alberto PARAGUA MACURI

le 21 janvier 2016

**Conception de capteurs de gaz radiofréquences à base de nanotubes  
de carbone et imprimés par jet d'encre**

Thèse dirigée par Stéphane BILA et Kamel FRIGUI

JURY :

D. BAILLARGEAT	Professeur à l'Université de Limoges, XLIM	<b>Président</b>
C. DEJOURS	Professeur à l'INP de Bordeaux, IMS	<b>Rapporteur</b>
H. AUBERT	Professeur à l'INP de Toulouse, LAAS	<b>Rapporteur</b>
E. PICHONAT	Maitre de Conférences à Polytech Lille, IEMN	<b>Examineur</b>
E. CLOUTET	Directeur de recherche CNRS, ENSCBP	<b>Examineur</b>
P. COQUET	Professeur à l'Université de Lille 1, CINTRA	<b>Examineur</b>
K. FRIGUI	Enseignant-chercheur à l'Ecole d'ingénieurs 3IL	<b>Examineur</b>
S. BILA	Chargé de recherche CNRS, XLIM	<b>Examineur</b>
N. DELHOTE	Maitre de Conférences à l'IUT Limoges, XLIM	<b>Invité</b>
R. NOGUERA	Directeur de CERADROP	<b>Invité</b>



*A mes parents et ma sœur*

# Remerciements

Mon travail de thèse s'est déroulé dans le cadre de l'école Doctorale Sciences et Ingénierie pour l'Information, Mathématiques (SIIM), au sein de l'Institut de Recherche XLIM du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS). Je remercie les directeurs successifs du XLIM, Dominique CROS et Dominique BAILLARGEAT, pour la confiance qu'ils m'ont accordée.

Ces travaux de recherche ont été menés au sein du département Micro et Nanotechnologies pour Composants Optoélectroniques et Microondes (MINACOM) sous la direction de Valérie MADRANGEAS. Je la remercie pour son accueil et pour les moyens mis à ma disposition pour la réalisation de mes travaux.

Je voudrais témoigner tout particulièrement ma reconnaissance à M. Stéphane BILA, Chargé de Recherche CNRS et M. Kamel FRIGUI, Enseignant-Chercheur à l'Ecole d'ingénieurs 3IL de Limoges, qui ont dirigé cette thèse. Je les exprime mes vifs remerciements pour l'aide constante durant l'élaboration de ce travail. Ses conseils, ses compétences scientifiques et humaines, l'enthousiasme qu'ils ont su me communiquer ainsi que la confiance qu'ils m'ont témoigné, m'ont permis d'accomplir ma tâche dans les meilleures conditions.

Je suis très honoré que le Professeur Corinne DEJOURS de l'Institut National Polytechnique de Bordeaux et que le Professeur Hervé AUBERT de l'Institut National Polytechnique de Toulouse aient accepté la charge de juger ces travaux. Je les remercie chaleureusement pour leur dévouement.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait M. Dominique BAILLARGEAT, Directeur de l'Institut de Recherche XLIM, en acceptant de participer à ce jury en tant que président. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour l'intérêt porté à ce travail et ses précieux conseils.

Je remercie également Mme. Emmanuelle PICHONAT Maître de Conférences à l'Ecole d'ingénieurs Polytech Lille, M. Eric CLOUTET directeur de recherche CNRS à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie, de Biologie et de Physique et M. Philippe COQUET

de Professeur à l'Université de Lille 1 et actuel Directeur du laboratoire CINTRA à Singapour, d'avoir accepté de participer à mon jury comme examinateurs.

Un merci particulier aux Professeurs, Enseignants-Chercheurs, Chercheurs et Ingénieurs de XLIM composé de Nicolas DELHOTE, Olivier TANTOT, Aurélien PERIGAUD, Serge VERDEYME, Thierry TRIGAUD, Johann BOUCLE, Rémi ANTONY, Aurélien CRUNTEANU, Pierre BLONDY, Bernard RATIER, Dominique CROS qui ont su par leur expérience m'aider à avancer dans ces travaux à divers moments.

Je remercie M. Damien PASSERIEUX, qui m'a apporté sa précieuse participation lors des manipulations et des mesures.

Je remercie également Mme. Marie-Laure GUILLAT, secrétaire du département MINACOM, pour ses précieux services, sa gentillesse et sa disponibilité.

Ces remerciements vont nécessairement aussi à mes collègues doctorants, post-doctorants et stagiaires : Yoann MARCHIVES, Samuel NGOHO, Paul LESHOURIS, Zeineb BEN AZIZA, Khalil DRISSI, Aymen ABDELGHANI, William FEURAY, Johann SENCE, Eden SOROLLA, Jean-Charles OBSCUR, Bilel LOUAHEM M'SABAH, Claudio CRISTOFERI, Richard GARUZ, Erwan CAPITAINE, David MOREAU, Patrick CADROAS, Maryna KUDINOVA, Pierre LECLERC, Damien POMAREDE, Raphaël FLORENTIN, Pascaline DARRE, Ekaterina ILINOVA, Agostino BENVEGNO, Abhijeet DASGUPTA, Rafael DE SOUSA MARINHO, Thibaut GALLET, ainsi que les anciens doctorants de XLIM : Jammal, Christophe, Faten, Ahmad, Rim, Anthony. Je les remercie pour leur aide, leur soutien et leur bonne humeur qui apportent beaucoup à l'ambiance du laboratoire, sans oublier bien sûr toutes les activités extra-académiques que nous avons partagé.

A toutes les personnes (liste trop longue) appartenant ou non à la famille du XLIM, qui ont contribué de près ou de loin, directement ou indirectement à l'aboutissement de ce travail, trouvez ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à mes parents, à ma sœur, à toute ma famille pour leur soutien constant et leur patience. Je n'oublie pas les différentes bonnes amitiés que j'ai pu tisser au cours de ma vie à qui je dois en bonne partie l'accomplissement

de ce travail par l'espoir et la confiance qu'ils ont toujours su me donner. Qu'ils trouvent avec ceci un modeste geste de reconnaissance et de remerciement.

Enfin, Je tiens à remercier du plus profond de mon cœur le Seigneur et ma Mère d'Amour la Vierge Marie pour cette immense grâce dans ma vie professionnelle. Merci pour m'avoir donné la force, la paix et la joie dans les moments de faiblesse, de colère ou de dépression au long de ce chemin. Quand le Seigneur donne, Il ne donne pas à moitié.

# Sommaire

Remerciements .....	iv
Sommaire .....	vii
Liste des abréviations .....	xi
Introduction Générale.....	1
Chapitre I : Intérêt des nanotubes de carbone pour la réalisation de capteurs de gaz.....	7
1.- Introduction.....	8
2.- Capteurs à base d'oxydes métalliques .....	10
2.1.- Capteurs à base d'oxyde d'étain .....	10
2.2.- Capteurs à base d'oxyde de tungstène .....	13
2.3.- Capteurs à base d'oxyde de titane.....	14
2.4.- Principe de fonctionnement des capteurs à base d'oxydes métalliques.....	15
2.4.1.- Conductivité dans la surface de l'oxyde métallique .....	16
2.4.2.- Dopants dans les oxydes métalliques.....	17
3.- Nanotubes de carbone .....	19
3.1.- Structure .....	20
3.2.- Propriétés générales .....	22
3.3.- Méthodes de fabrication.....	23
3.3.1.- Décharge d'arc .....	23
3.3.2.- Ablation laser .....	24
3.3.3.- Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) .....	24
3.4.- Fonctionnalisation.....	26
3.5.- Purification.....	27
4.- Capteurs de gaz à base de nanotubes de carbone.....	28
4.1.- Interaction des gaz et des nanotubes de carbone .....	31
4.2.- Fabrication de capteurs de gaz à base de nanotubes de carbone.....	35
4.3.- Différents types de capteurs de gaz à base de nanotubes de carbone .....	36
4.3.1.- Capteurs de gaz à base de FET avec CNTs semiconducteurs .....	37
4.3.2.- Capteurs de gaz avec deux charges résistives à base de CNTs.....	37
4.3.3.- Chambre d'ionisation améliorée avec CNTs pour la détection de gaz.....	38
4.3.4.- Résonateur à base de CNTs .....	38
5.- Conclusion .....	42
6.- Références.....	44

Chapitre II : La technologie de jet d'encre pour l'impression des composants multi-matériaux .....	57
1.- Introduction.....	58
2.- Intérêts du prototypage rapide par jet d'encre .....	59
2.1.- Présentation de la technologie jet d'encre .....	60
2.1.1.- Historique.....	60
2.1.2.- Applications du jet d'encre dans le domaine RF .....	61
2.2.- Les différents modes de fonctionnement des imprimantes à jet d'encre .....	71
2.2.1.- Le jet continu (« CIJ ») .....	71
2.2.1.1.- Déflexion binaire .....	72
2.2.1.2.- Déflexion multiple .....	72
2.2.2.- La goutte à la demande (« DOD »).....	73
2.2.2.1.- Le procédé thermique .....	73
2.2.2.2.- La thermofusion .....	73
2.2.2.3.- Le procédé piézoélectrique .....	74
2.3.- Les différentes solutions éjectées par la technologie jet d'encre.....	75
2.3.1.- Ejection de poudres en suspension .....	75
2.3.2.- Ejection de polymères.....	76
2.3.3.- Ejection de sels inorganiques.....	77
2.4.- Intérêt de l'utilisation du jet d'encre.....	77
3.- L'équipement pour l'impression par jet d'encre.....	79
3.1.- Dispositif mécanique de déplacement des têtes.....	79
3.2.- Dispositif d'impression.....	80
4.- Caractéristiques des encres déposées.....	87
4.1.- Encre métallique .....	87
4.2.- Encre polymère .....	89
5.- Procédé de fabrication de dispositifs imprimés par jet d'encre .....	91
5.1.- Etapes pré-impression.....	91
5.1.1.- Préparation du substrat.....	91
5.1.2.- Préparation de l'encre .....	93
5.1.3.- Préparation de la cartouche et tête d'impression .....	93
5.2.- Dispositifs fabriqués par jet d'encre .....	94
5.2.1.- Paramètres d'impression.....	95
5.2.2.- Structures imprimées .....	98
6.- Conclusion .....	101

7.- Références.....	102
Chapitre III : Modélisation des motifs imprimés par jet d'encre pour des structures RF .....	109
1.- Introduction.....	110
2.- Les modèles existants et le besoin d'une nouvelle approche.....	111
3.- Choix et caractérisation du substrat .....	116
3.1.- Le papier en tant que substrat RF .....	116
3.2.- Caractérisation RF du papier .....	118
4.- Etude et caractérisation des motifs multi-matériaux imprimés par jet d'encre .....	122
4.1.- Caractérisation de l'encre métallique.....	122
4.1.1.- Etude en DC .....	122
4.1.1.1.- Mesure de la résistance surfacique .....	122
4.1.1.2.- Mesure de l'épaisseur .....	125
4.1.1.3.- Calcul de la conductivité.....	125
4.1.2.- Etude en RF.....	126
4.1.2.1.- Mesure de la conductivité par la méthode du résonateur diélectrique.....	126
4.1.2.2.- Calcul de la conductivité par la méthode analytique .....	130
4.2.- Caractérisation de l'encre polymère-CNTs .....	133
4.2.1.- Etude en DC.....	133
4.2.1.1.- Mesures de la Résistance surfacique.....	133
4.2.1.2.- Mesures de l'épaisseur .....	134
4.2.1.3.- Calcul de la conductivité.....	135
4.2.2.- Etude en RF.....	135
4.2.2.1.- Mesures et rétro-simulation .....	136
5.- Modèle de type circuit pour les motifs imprimés par jet d'encre .....	142
5.1.- Description de la structure et extraction des paramètres caractéristiques.....	142
5.2.- Résultats de simulations.....	147
6.- Implémentation et validation .....	150
7.- Conclusion .....	159
8.- Références.....	161
Chapitre IV : Conception et réalisation d'un capteur de gaz à base de nanotubes de carbone imprimé par jet d'encre .....	165
1.- Introduction.....	166
2.- Etat de l'art des capteurs de gaz à base de nanotubes de carbone imprimés par jet d'encre .....	168
3.- Conception des structures RF pour des capteurs de gaz .....	183

3.1.- Structures sur papier .....	183
3.2.- Structures sur kapton.....	195
4.- Conception d'une cellule de mesures sous gaz en hyperfréquences.....	203
4.1.- Simulations de la cellule de test.....	204
4.2.- Validation de la cellule par caractérisation électrique d'un capteur basé sur une ligne avec stub.....	206
5.- Essais préliminaires en présence de gaz .....	212
5.1.- Caractérisation sous gaz de l'élément sensible en DC.....	212
5.2.- Modélisation des structures RF en présence de gaz.....	221
6.- Conclusion .....	231
7.- Références.....	233
Conclusion Générale et Perspectives .....	235
Production Scientifique .....	241
Conférences Internationales avec comité de lecture .....	241
Conférences Nationales avec comité de lecture .....	242
Annexe A : Logiciel de commande de l'imprimante Dimatix .....	243
Liste des figures .....	247
Liste des tableaux .....	260

# Liste des abréviations

Ici nous décrivons les abréviations plus utilisées dans ce document.

<b>Abréviation</b>	<b>Nom complet</b>
CAMUS	CArbon & Microwave-based Ultrasensitive Gas Sensor
CAO	Conception Assistée par Ordinateur
CCD	Charge-Coupled Device
CH <sub>4</sub>	Méthane
CIJ	Continuous Ink Jet
CNT	Carbon Nanotube
CO	Monoxyde de Carbone
CO <sub>2</sub>	Dioxyde de Carbone
-COOH	Radical carboxyle
CPW	Coplanar Waveguide
CVD	Chemical Vapor Deposition
DEP	Diélectrophorese
DFT	Density Functional Theory
DMF	Diméthylformamide
DMMP	Diméthyl Methylphosphonate
DMSO	Diméthyl Sulfoxide
DOD	Drop On Demand
DUT	Data Unit Test
DWCNT	Double Wall Carbon Nanotube
FET	Field Effect Transistor
GPS	Global Positioning System
GSM	Global System for Mobile
HR	Humidité Relative
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxyde d'Indium III
ISM	Industrial, Scientific and Medical radio band
LCP	Liquid Crystal Polymer
MWCNT	Multi Wall Carbon Nanotube
NH <sub>3</sub>	Ammoniac
NO <sub>2</sub>	Dioxyde d'azote
O <sub>2</sub>	Oxygène
-OH	Radical hydroxyle
OLED	Organic Light Emitting Diode
PABS	Poly-AminoBenzene Sulfonic acid
PANI	Polyaniline
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PEDOT : PSS	Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate
PEN	Polyethylene Naphthalate
PET	Poly-Ethylene Terephthalate
PLED	Polymer Light Emitting Diode
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
RCS	Radar Cross Section
RF	Radio Frequency

RFID	Radio Frequency IDentification
SiO <sub>2</sub>	Dioxyde de Silicium
SnO <sub>2</sub>	Dioxyde d'Etain
SWCNT	Single Wall Carbon Nanotube
TiO <sub>2</sub>	Dioxyde de Titanium
VOC	Volatile Organic Compound
WO <sub>3</sub>	Oxyde de Tungstène VI ou Tri-Oxyde de Tungstène

## Introduction Générale

Dans les domaines de la sécurité, de la santé et de l'environnement, la détection de composés chimiques, notamment les composés organiques volatils (COV ou VOC en anglais), et des gaz toxiques est une préoccupation majeure de la société. En effet, les domaines d'application des capteurs de gaz sont nombreux comme, par exemple dans le secteur domestique, pour détecter des fuites de gaz ou les mauvaises combustions ; dans le secteur automobile, pour détecter la présence des gaz dans l'habitacle, les mauvaises combustions au niveau du pot d'échappement et aussi la présence de composants comme le plomb dans l'essence ; dans le secteur industriel, notamment pour vérifier le respect des normes antipollution ; dans le secteur environnemental, pour détecter des gaz contribuant à l'effet de serre, etc.

Au niveau mondial, nous pouvons voir qu'il y a une forte activité de recherche dans le domaine des capteurs chimiques et plus particulièrement des capteurs de gaz, avec plus de 15000 articles publiés en 2011 aux Etats-Unis, en Europe, au Japon et en Asie de l'Est (Inde, Chine, Corée du Sud). Les besoins et les demandes sont de plus en plus nombreux mais aussi avec des normes environnementales plus strictes, notamment en matière d'émission de polluants dans l'atmosphère (ISO 14000, le Protocole de Kyoto).

Selon une déclaration de l'Organisation mondiale de la santé (OMS), la pollution de l'air est responsable de la mort de 2,4 millions de personnes dans le monde. En France, 11 millions de tonnes de polluants (métaux lourds ou gaz) émis chaque année dans l'atmosphère sont responsables de 30000 décès prématurés. En moyenne, ces polluants représentent une réduction de l'espérance de vie d'environ un an. Selon l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME), ils causent des problèmes cardiaques, respiratoires ou de fertilité.

Cependant, très peu de fabricants de capteurs chimiques industriels sont présents en Europe (principalement Royaume-Uni, Allemagne et Suisse). Le défi pour le développement scientifique de cette activité est la recherche de capteurs robustes, à la fois sensibles et sélectifs, mais également à faible consommation d'énergie, à faible coût et conformables.

Dans ce but, la recherche actuelle est orientée globalement sur deux axes interdépendants. Le premier axe concerne des nouveaux matériaux nanostructurés composites (nanoparticules, nano-fils, nanotubes de carbone, graphène, etc.) pour la détection appelée à "variation d'impédance classique" avec le développement de nouveaux dispositifs d'adsorption des particules cibles. Le deuxième axe représente le développement de nouvelles technologies et techniques pour : la détection des émissions de contamination, la miniaturisation des dispositifs, la simplification et la réduction du coût de fabrication, la conformabilité des dispositifs, et enfin le développement de réseaux de capteurs différents pour atteindre ce qu'on appelle un nez électronique intégré.

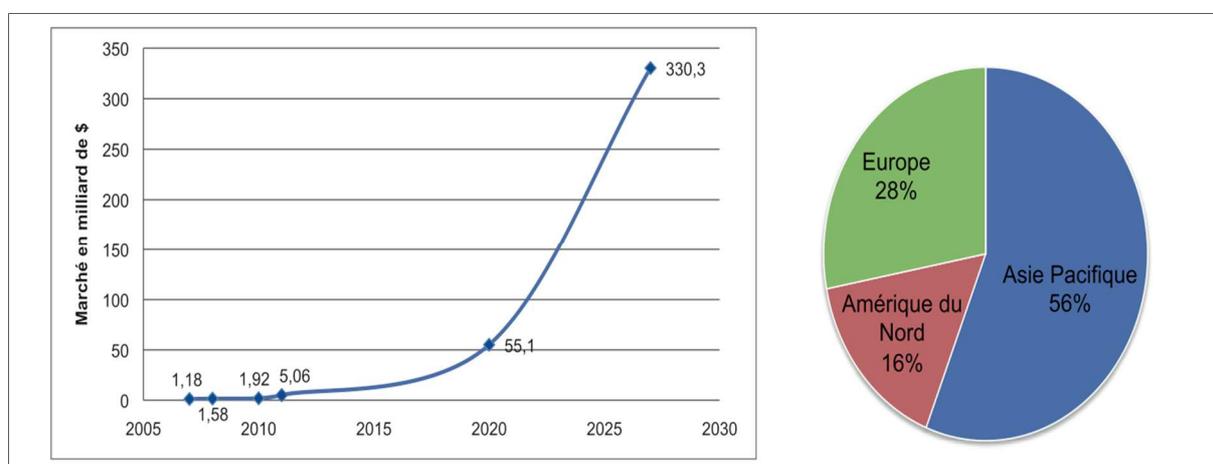


Figure 1.- Perspective du marché et distribution de l'électronique imprimée dans le monde : pour les 20 prochaines années (gauche), sur trois zones géographiques (droite).

L'étude économique très récente IDTechEx appuie fortement ces axes avec des chiffres. Ils prédisent que le marché de l'électronique imprimée qui intègre les couches minces potentiellement imprimables aura une croissance exponentielle dans les vingt prochaines années (Figure 1). Dans ces nouveaux marchés pour l'électronique imprimée, l'Asie a une présence significative dans la recherche et le développement de nouveaux composants sur substrat flexible. Par exemple, Taiwan apparaît comme le pays de l'électronique sur papier (300 millions de dollars) avec l'ouverture en 2007 de la « Flexible Electronics Pilot Lab », pour développer des activités allant de la synthèse des matériaux à des essais de production. Il est prévu que l'utilisation de matériaux tels que les CNTs et le graphène dédiée aux domaines de l'environnement et de la santé va augmenter dans les dix prochaines années, d'une part, grâce à leur capacité à être intégrés dans l'électronique imprimée et d'autre part, grâce à leur

facilité à être fonctionnalisés (de façon covalente ou non covalente), ce qui rend les capteurs flexibles imprimés hautement sensibles et sélectifs à des particules ciblées. L'étude économique pour les dix prochaines années montre que la valeur de ces dispositifs, qui incorporent partiellement des matériaux flexibles imprimés atteindra plus de 63 milliards de dollars avec un taux de croissance annuel (CAGR) de 22,1%. Egalement, les prévisions de la firme de recherche IC Insights Inc. (dans son magazine R&D), sont dans la même direction pour ces capteurs aux propriétés physiques avancées.

Dans cette optique, les nanotubes de carbone (CNT) sont un excellent candidat grâce à leurs très bonnes propriétés électriques et mécaniques, leur facilité à les produire actuellement font d'eux un matériau très intéressant à faible coût. Leurs dimensions nous donnent aussi une surface spécifique considérable et donc, la possibilité d'une grande sensibilité. Le fait de pouvoir les fonctionnaliser avec différents radicaux fait qu'ils peuvent être sélectifs à une espèce cible.

Un des inconvénients majeurs des micro-capteurs de gaz est la limitation actuelle de l'autonomie énergétique. En effet, les transducteurs convertissant la grandeur de mesure en un signal électrique exploitable, utilisent généralement une transduction à base d'impédance (capacité, l'inductance et résistance) ou potentiométrique (tension), ce qui nécessite une alimentation électrique. Par exemple, dans le cas de capteurs à oxyde métallique, une entrée de puissance qui chauffe l'élément sensible pour faciliter l'adsorption et la désorption des gaz doit être ajoutée. Le signal doit alors être conditionné, amplifié, numérisé et enfin transmis.

Les caractéristiques des capteurs communicants avec autonomie énergétique et des mesures en temps réel sont des enjeux majeurs pour la nouvelle génération de réseaux de capteurs distribués. La transduction électromagnétique est une solution à ces contraintes car travailler avec la technologie RF nous permet la possibilité d'une connexion (communication) sans fil et donc, une bonne connectivité avec la possibilité de la réaliser en temps réel. De plus, l'utilisation des structures passives minimisent la consommation d'énergie.

Nous vivons cette décennie le boom de l'électronique flexible, depuis que LG a lancé son projet sur les écrans flexibles à base d'OLEDs ou P-OLEDs, plusieurs entreprises et marques se sont mis à travailler pour différents dispositifs tels que des ordinateurs, des téléviseurs, des téléphones portables, des tablettes, etc. De même pour atteindre la

conformabilité de dispositifs comme les capteurs, l'utilisation des substrats flexibles dans la fabrication est essentielle. D'où l'intérêt de travailler avec le papier, le kapton, les PET, etc.

Afin de pouvoir développer la production sur ces substrats flexibles, l'utilisation des nouvelles technologies de fabrication est nécessaire. Justement dans les dernières années plusieurs technologies émergentes sont apparues telles que : l'impression par jet d'encre (inkjet printing), l'impression par sérigraphie (screen printing), l'impression par vaporisation (spray printing), etc. Parmi elles, l'impression par jet d'encre est une technologie de dépôt de couches minces très utilisée actuellement, car elle reste versatile grâce à sa facilité et performance. La résolution et les possibilités d'impression dont on dispose restent des atouts très importants. De plus, elle reste peu chère en comparaison des autres technologies du même type.

Un aspect très important qui a été laissé de côté est la modélisation des couches minces des éléments sensibles. Les principaux travaux de modélisation en hyperfréquences des nanotubes de carbone portent sur un paquet (bundle) de nanotubes pour des applications dans les interconnexions ou dans les transistors à effet de champ. Concernant les couches imprimées des solutions contenant des nanotubes de carbone, très peu de travaux ont été répertoriés actuellement. Les modèles présentés sont généralement complexes, car la nature de l'objet imprimé dépend de nombreux paramètres restant à déterminer. Ils dépendent de l'application et/ou de la structure : en effet, dans différents travaux, on retrouve des modèles dépendant de l'application visée ou de la structure utilisée au cours des expériences. Une autre contrainte ou difficulté rencontrée est le fait de ne pas savoir si le modèle présenté est encore valable après que l'on ait changé des paramètres tels que le type de solution utilisée, la forme du motif, l'épaisseur du dépôt, etc., tout en conservant la même structure pour la même application.

En se basant sur ces difficultés rencontrées, nous proposons donc, un modèle simple et multifonctionnel ainsi que la méthodologie de paramétrage du modèle. Ce modèle contient des éléments localisés, il est applicable à différentes structures RF et permet de représenter le motif de couches minces des nanotubes de carbone imprimées après des changements de paramètres tels que la forme, les dimensions, le nombre de couches, etc. Si le type de solution ou la structure utilisée change, il suffit de suivre la méthodologie de paramétrage mais le schéma du modèle reste le même.

En résumé, l'explosion ces dernières années dans le marché des télécommunications a conduit à l'émergence du concept de réseau de capteurs. Ce nouveau concept d'objets communicants répond au besoin croissant de déployer des capteurs pour surveiller et analyser les applications distribuées. Ces systèmes reposent sur une architecture construite autour de capteurs autonomes sans fil qui sont constitués de matériaux nanostructurés, très efficaces en termes d'adsorption de composés chimiques, et de nouveaux appareils de communication à faible coût, imprimés sur des substrats flexibles. Leur modélisation est aussi un aspect important afin de comprendre leur comportement dans différentes situations de fonctionnement.

En conséquence, ces thématiques sont présentées dans ce manuscrit. Nos travaux de recherche s'articulent autour de quatre chapitres :

Le Chapitre I : se divise en deux parties. Dans la première partie, nous proposons un état de l'art des capteurs de gaz, notamment l'ancienne génération à base de différents types d'oxydes métalliques et leur principe de fonctionnement. La deuxième partie de ce chapitre introduit brièvement les généralités sur les nanotubes de carbone, leurs principales propriétés, les méthodes de fabrication ainsi que les premiers capteurs à base de nanotubes de carbone (CNT).

Le Chapitre II : est consacré à la présentation de la technologie d'impression par jet d'encre et aux différentes structures fabriquées au sein du laboratoire. Nous abordons ainsi, dans un premier temps, les principaux aspects techniques de cette technologie, l'équipement dont nous disposons, les caractéristiques des encres déposées ainsi que le procédé de fabrication pour ensuite présenter les dispositifs fabriqués par impression par jet d'encre qui nous serviront de véhicules de tests pour la conception de composants hyperfréquences.

Le Chapitre III : porte sur la modélisation des motifs imprimés par jet d'encre pour des structures hyperfréquences. Nous commençons par une étude des modèles existants et mettons en évidence le besoin d'une nouvelle approche. Ensuite, nous développons tout le processus suivi, dès la caractérisation du substrat jusqu'à la caractérisation des encres multi-matériaux pour l'étude des motifs multi-matériaux imprimés par jet d'encre. Finalement, nous présentons un modèle circuit que nous implémentons et validons.

Le Chapitre IV : est dédié à la conception d'un capteur de gaz à base de nanotubes de carbone en utilisant la technologie d'impression par jet d'encre. Nous regardons d'abord, les travaux concernant les capteurs de gaz fabriqués sous la même technologie. Ensuite, nous présentons la conception des différentes structures RF ainsi que la conception d'une cellule pour des mesures en hyperfréquences. Finalement, nous montrons nos premiers essais de détection de gaz. Une partie de ces derniers travaux se déroulent dans le cadre du projet ANR CAMUS.

Enfin, des conclusions et perspectives concernant les travaux montrés dans cette thèse, sont présentées.

# **Chapitre I : Intérêt des nanotubes de carbone pour la réalisation de capteurs de gaz**

## **1.- Introduction**

Les préoccupations actuelles de protection de l'environnement se focalisent sur la qualité de l'air dans l'industrie, les lieux publics, les transports et les foyers domestiques. Depuis quelques décennies, il a fallu développer différentes compétences au niveau de la détection des gaz dangereux pour la santé et l'environnement. Différentes approches ont été étudiées comme par exemple des systèmes basés sur la détection infrarouge, électrochimique ou à photo-ionisation ; mais leur principal problème est leur consommation de puissance assez importante ainsi que la complexité de l'électronique associée. Actuellement les équipements de détection de gaz les plus répandus sont les capteurs électrochimiques, à base d'oxydes métalliques, catalytiques, etc.

Ces technologies doivent répondre aux besoins du marché comme un faible coût de fabrication, une basse consommation énergétique, une bonne reproductibilité ainsi qu'une portabilité élevée. En conséquence, parmi les capteurs développés jusqu'à la fin des années 2000, les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques répondaient le mieux à ces besoins. Depuis les premiers capteurs fabriqués dans les années 60, de nombreux travaux de recherche ont permis d'améliorer leurs performances principalement en termes de sensibilité, sélectivité et stabilité.

Depuis quelques années, de nouveaux défis concernant la détection de gaz sont apparus et ont fait l'objet de recherches intensives discutées dans différentes conférences internationales comme le forum international MNT Gas Sensor Forum de décembre 2006. Notamment, un enjeu concerne l'amélioration de la sélectivité et de la stabilité pour les capteurs à base de semiconducteurs et de nanomatériaux. Des priorités technologiques ont ainsi été définies. En ce qui concerne les nanomatériaux, ces priorités sont l'étude des matériaux fonctionnalisés pour la filtration et la séparation des espèces de gaz et la reproductibilité dans la fabrication des nanotubes de carbone, des boîtes quantiques (quantum dots) ou des oxydes métalliques nanostructurés pour améliorer la sensibilité et la sélectivité aux gaz. En ce qui concerne plus particulièrement les nanotubes de carbone, leur intégration dans les systèmes de détection de gaz a fait l'objet d'études intensives à partir des années 2000. Parallèlement, depuis cette dernière décennie, il y a un intérêt particulier pour explorer différentes technologies de fabrication et de dépôt de ces nanostructures.

Ce premier chapitre est divisé en deux parties. Dans la première partie on propose une revue bibliographique rapide des capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques et dans la deuxième, on discute des nanotubes de carbone en donnant d'abord quelques généralités puis en se focalisant sur leur utilisation dans les capteurs de gaz.

## **2.- Capteurs à base d'oxydes métalliques**

Typiquement dans les capteurs qui utilisent des oxydes métalliques dans les couches actives, on mesure la variation de la résistance électrique du matériau en présence du gaz [I.1]. La détection est due à la variation de la concentration d'oxygène adsorbé sur la surface de ces oxydes métalliques. Ce changement s'effectue par adsorption des traces de gaz de type oxydant ou réducteur sur la surface du matériau et sa réaction catalytique subséquente avec l'oxygène adsorbé. La conductivité électrique dépend du gaz dans l'environnement extérieur et la température de fonctionnement à laquelle le matériau est soumis. Comme le signal généré par la couche sensible dépend fortement de la température d'opération, les capteurs utilisent un élément capable de chauffer ces couches (radiateur ou appareil de chauffage). Cet élément se compose généralement de platine ou de polysilicium, et est habituellement placé dans la face arrière du substrat. Cet élément de chauffage doit être capable de générer une température supérieure à la température de travail, typiquement 50°C au-dessus de la température de fonctionnement pour récupérer son état initial (désorption des contaminants gazeux) après avoir été exposée aux gaz à détecter.

Bien qu'il existe une variété d'oxydes métalliques qui ont montré un changement dans ses propriétés à certaines traces de gaz, dans ce document, nous allons nous concentrer à référencer trois d'entre eux, qui sont les plus utilisés : l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), l'oxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ) et l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ).

### **2.1.- Capteurs à base d'oxyde d'étain**

L'oxyde d'étain est sans doute l'oxyde métallique le plus étudié dans la détection des gaz, car ce matériau très bon marché présente une sensibilité élevée à une grande variété de gaz. Les études comprennent l'utilisation d'un grand nombre de dopants pour améliorer le temps de réponse, la température de fonctionnement et la sélectivité entre autres propriétés. La morphologie de la surface de ce type de capteur a été caractérisée en utilisant diverses techniques afin d'expliquer les résultats obtenus par de nombreux chercheurs qui ont travaillé avec ce matériau.

L'oxyde d'étain a deux formes stables SnO et SnO<sub>2</sub>. Dans son état pur le SnO<sub>2</sub> est un semi-conducteur avec une bande interdite (band gap) de 3,6 eV et présente une bonne sensibilité aux gaz sous la forme non-stœchiométrique, c'est-à-dire SnO<sub>2-x</sub>, [I.2], [I.3].

En règle générale, le principe de détection repose sur la variation de la conductance, cette variation dépend du gaz de l'environnement et de la température de fonctionnement, ce qui permet la détection de nombreux gaz toxiques à des niveaux très faibles. Typiquement on parle de parties par million (ppm) ou, dans certains cas, de sensibilités en dessous d'une ppm, en parties par milliard, per billion en anglais (ppb). Dans sa forme intrinsèque, l'oxyde d'étain est sensible à de nombreux gaz tels que nous pouvons le voir dans le Tableau I-1.

<b>Gaz</b>	<b>Concentration</b>	<b>Température de fonctionnement</b>
NH <sub>3</sub>	0.1 à 300 ppm	350 °C [I.4]
CH <sub>3</sub> CHO		
H <sub>2</sub> S		
NO <sub>2</sub>	10 à 250 ppb	135 °C [I.5]
CO	1 à 20 ppm	350 °C [I.5]
Benzène (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	10 à 100 ppm	350 °C [I.6]
O-xylène (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> )		
CO	200 à 3000 ppm	25 °C – 400 °C [I.7]
SO <sub>2</sub>	1000 ppm	25 °C – 700 °C [I.8]-[I.26]
O <sub>2</sub>	2 à 100 torrs	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0 à 50%	
H <sub>2</sub> S	1.5 ppm	
NO / NO <sub>x</sub>	1%	
Butane (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	1000 ppm	
Humidité Relative	80% HR	
H <sub>2</sub>	1%	
O <sub>3</sub>	800 ppm	

Tableau I-1.- Espèces détectées avec des capteurs à base d'oxyde d'étain.

Ces gaz interagissent avec le matériau sensible et induisent une réponse réversible et reproductible [I.9]. Pour expliquer de façon simple, la résistance électrique d'un matériau comprend trois contributions, qui sont: la résistance de volume du matériau, la résistance de

surface (résistance entre les grains de la surface d'oxyde formant la couche active) et la résistance de contacts entre le matériau et les électrodes. La conductivité de l'oxyde d'étain est dominée par la conductivité de surface. Face à l'exposition du matériau aux différentes concentrations de polluants gazeux, la résistance de surface varie, ce qui produit un changement définitif dans la résistance électrique de l'ensemble. Ce changement peut être très important si la relation entre la surface qui est exposée au gaz et le volume du matériau est suffisamment grande et la température de fonctionnement est maintenue le long des dimensions physiques de la couche active. La structure du SnO<sub>2</sub> généralement dans sa forme naturelle est polycristalline et la taille des grains et de leurs agglomérations jouent un rôle important dans les changements de résistance qui se produisent lors de l'exposition du matériau aux différents gaz [I.22]-[I.27].

Le SnO<sub>2</sub> dans sa forme pure comme détecteur de gaz toxiques n'est pas sélective et sa stabilité thermique est faible, en particulier lorsque l'on travaille à des températures élevées [I.28]. Certaines études ont tenté de remédier à ces inconvénients, par exemple, en utilisant des colonnes chromatographiques pour séparer les composants, fonctionnant à des températures de fonctionnement différentes, en utilisant différents traitements de recuit à l'aide de dopants et par la modulation thermique de l'élément chauffant. De même les études ont tendance à rechercher des couches avec des nanoparticules (et donc une zone de haute proportion surface/volume) capables de détecter des gaz tels que le NO<sub>2</sub> à basses températures de fonctionnement (130°C) et une faible sensibilité à l'humidité [I.19]-[I.36].

Il existe un grand nombre de publications dans lesquelles la température de fonctionnement, la sensibilité et la sélectivité sont améliorées grâce à l'ajout de matériaux tels que In, Cd, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [I.37]-[I.40], des métaux nobles ou des oxydes métalliques, bien que peut être les plus utilisés sont les métaux catalytiques tels que le palladium et le platine. En particulier le platine réduit la température de fonctionnement pour le cas particulier du monoxyde de carbone CO. De plus, lorsque le SnO<sub>2</sub> est dopé avec des additifs trivalents [I.41] (comme par exemple l'Al et l'In) la détection de gaz oxydants est favorisée. En outre, si le dopant approprié est choisi, la température de fonctionnement joue un rôle important dans la sélectivité du matériau. Par exemple: l'H<sub>2</sub> (150°C à 250°C, dopé avec du Pd), le CO (50°C à 350°C dopé avec du Pd ou Pt), le CH<sub>4</sub> (200°C à 250°C, dopé avec du Pt, Mo ou Cu), la fumée (20°C à 550°C, dopé avec du Pd), les NO<sub>x</sub> (200°C à 400°C, dopé avec du Pt et Au) et le C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (100°C à 300°C, dopé avec du Pd) [I.42]-[I.59].

## **2.2.- Capteurs à base d'oxyde de tungstène**

Les oxydes de tungstène ont différentes formes telles que:  $WO$ ,  $WO_3$ ,  $W_2O_3$  et  $W_4O_{13}$ . Parmi celles-ci le  $WO_3$  est le plus utilisé comme couche active dans la détection des gaz. Ces couches sont étudiées car elles ont démontré une très haute performance catalytique dans les réactions d'oxydation et de réduction sur leur surface. Elles ont également une très bonne adhérence avec des substrats d'oxyde de silicium et des surfaces de silicium polycristallin [I.60].

Le  $WO_3$  est bien adapté pour détecter les oxydes d'azote fonctionnant à basse et à haute température, en particulier lorsqu'on travaille avec des couches minces. Ces oxydes ont montré une grande sensibilité et une réponse rapide à ce gaz, même en travaillant à basse température [I.61]. De même et en fonction de la préparation de la couche mince, l'oxyde métallique est sensible à l' $O_3$  (175 ppb) avec une température de fonctionnement entre  $200^\circ C$  et  $400^\circ C$  [I.62].

Bien que, dans sa forme intrinsèque le  $WO_3$  détecte le  $NO_x$  et le  $H_2S$  à des températures assez basses ( $\sim 350^\circ C$ ), il est modérément sélectif puisque l'interférence d'autres gaz montre des niveaux faibles par rapport aux autres oxydes métalliques [I.61]-[I.71]. Lorsqu'il est dopé avec des métaux nobles, il devient sensible aux gaz tels que  $NH_3$ , DMA (diméthylamine) et TMA (triméthylaluminium), et si les dopants sont des métaux tels que l'Ag, l'Al et le Ti, ce matériau peut opérer à des températures de l'ordre de  $200^\circ C$  [I.53], [I.72]-[I.73].

Le  $WO_3$  est un bon candidat pour être utilisé dans des applications de détection des gaz concernés pour l'analyse des polluants de l'environnement, en particulier si on souhaite détecter des gaz toxiques tels que le  $NO$  et le  $NO_2$ , qui provoquent des problèmes dans les systèmes nerveux et respiratoires humains. Lorsqu'on travaille avec des couches minces préparées par des méthodes telles que l'évaporation thermique, la pulvérisation cathodique RF ou un sol-gel, les rapports montrent qu'il est possible d'améliorer la sensibilité au  $NO_2$  si la microstructure du  $WO_3$  est contrôlée [I.74]-[I.77].

### **2.3.- Capteurs à base d'oxyde de titane**

L'oxyde de titane est largement utilisé dans les capteurs de gaz de type MOS [I.78]. Pour cet oxyde métallique, les imperfections dans sa surface jouent un rôle important dans la détection des gaz [I.4].

Le TiO<sub>2</sub> a généralement une phase tétragonale appelée rutile ; cette phase est typique notamment lorsque le matériau est recuit à des températures supérieures à 700°C. A des températures de recuit plus basses, le matériau présente une phase octaédrique appelé anatase et une phase rhombique appelé brookite. Ce matériau dans sa phase de rutile a été étudié pour l'obtention de capteurs d'oxygène. Le mécanisme de détection implique essentiellement la diffusion des ions d'oxygène dans le volume du matériau et cela se produit à des températures élevées (700°C à 1000°C). Il est dit que le TiO<sub>2</sub> rutile est un matériau qui génère des capteurs de conductivité contrôlés par le volume. Typiquement les chercheurs utilisent des couches minces nanocristallines car ils peuvent répondre dans une large gamme de températures (200°C à 1000°C) à l'oxygène (1%) [I.79].

Le TiO<sub>2</sub> est un semi-conducteur qui peut être largement utilisé en raison de son faible coût, sa phase stable, sa haute sensibilité à l'oxygène et sa haute stabilité thermique [I.80]. Dans sa forme intrinsèque, il a également montré être sensible aux gaz tels que le CO (200 ppm) et le CH<sub>4</sub> (200 ppm) avec des températures de fonctionnement entre 700°C et 1000°C [I.81]. Lorsqu'il est combiné avec des matériaux différents ou dopé avec des métaux nobles, cet oxyde peut détecter les espèces montrées dans le Tableau I-2 fonctionnant à des températures inférieures à 350 °C [I.40], [I.50], [I.82]-[I.87].

<b>Gaz</b>	<b>Concentration</b>
O <sub>2</sub>	400 ppm
CO	50 ppm
Méthanol	2600 ppm
Ethanol	3000 ppm
Propanol	2100 ppm
H <sub>2</sub>	100 à 1000 ppm
NO <sub>2</sub>	100 à 300 ppm

Tableau I-2.- Espèces détectées avec des capteurs à base d'oxyde de titane dopés.

Certains scientifiques ont enfin mélangé des oxydes métalliques, y compris évidemment le TiO<sub>2</sub> pour détecter le NO<sub>2</sub> (de 1 à 20 ppm) et le CO (0 à 1000 ppm) dans une plage de température de fonctionnement comprise entre 175°C et 800°C [I.88]-[I.91].

## **2.4.- Principe de fonctionnement des capteurs à base d'oxydes métalliques**

Un premier modèle explique l'interaction des gaz avec l'oxyde métallique. Il réside dans la possibilité de ces gaz à extraire un groupe ou des radicaux oxygène de l'oxyde, laissant des trous libres qui agissent comme porteurs de charge [I.92]. L'oxygène de l'air a tendance à ré-oxyder l'oxyde métallique, ce qui élimine les trous. Ainsi il y a une concurrence entre l'oxygène et le gaz polluant. Ce mécanisme intervient dans des matériaux dont la conductivité est dominée par le volume. Ces matériaux travaillent généralement à des températures plus élevées que ceux dominés par la conductivité de surface. La densité de porteurs de charge (et donc la résistance du matériau) ne dépend que de la concentration du gaz contaminant, parce que la pression d'oxygène est constante (lorsqu'on travaille à l'ambiante).

Le second modèle, connu pour expliquer le changement de résistance dans un capteur à oxyde métallique est basé sur l'adsorption de l'oxygène à la surface du matériau. Dans ce cas, les matériaux voient leur conductivité dominée par la surface comme dans le cas du SnO<sub>2</sub> et du WO<sub>3</sub>. La molécule d'oxygène se dissocie pour former O<sup>-</sup> ou O<sub>2</sub><sup>-</sup> en prenant des électrons du semiconducteur [I.92]. Les électrons extraits ont tendance à augmenter la résistance (lorsque l'oxyde présente un comportement semiconducteur de type n). En présence de gaz tels que l'hydrogène, ce gaz réagit avec l'oxygène adsorbé formant de l'eau et l'électron est réinjectée dans le semiconducteur. Le résultat est une opposition entre l'oxygène et l'hydrogène. Le premier extrait les électrons et le second les injecte. La valeur finale de la résistance dépend de la concentration d'hydrogène. Les réactions se montrent dans les équations (I-1) et (I-2) :



Une plus grande densité de H<sub>2</sub> produit une grande quantité d'électrons libres dans l'oxyde semiconducteur de type n faisant que la résistance diminue.

### **2.4.1.- Conductivité dans la surface de l'oxyde métallique**

La conductivité d'une couche d'oxyde métallique semiconducteur (MOX) sensible à un gaz est dominée par une barrière de potentiel de type Schottky qui se développe dans les grains constituant les agglomérations de la couche en présence d'oxygène moléculaire. Une modification de la concentration d'oxygène adsorbé à la surface de ces couches, en raison de la présence d'agents réducteurs ou oxydants qui réagissent avec ces adsorbants ou qui sont directement adsorbés par la couche, amènent à une modification de la hauteur de la barrière de potentiel intra-grains, ce qui provoque la variation de conductivité de la couche.

En présence d'un gaz réducteur (R), le gaz réagit avec l'oxygène adsorbé, libérant les électrons préalablement piégés. Cette réaction est décrite par l'équation (I-3)



Il résulte donc que les électrons libres augmentent dans l'oxyde métallique, réduisant la résistance électrique. Cette réaction affecte également la barrière Schottky. Cette barrière d'énergie est beaucoup moins importante lorsque la réaction ci-dessus s'est produite, à cause de la diminution de la charge sur la surface, comme on le voit sur la Figure I-1.

Ainsi, après exposition à un gaz réducteur, il y aura une petite barrière sur la surface et la conduction électronique entre les grains sera plus facile. Au niveau microscopique, cela implique une diminution supplémentaire de la résistivité électrique en présence d'un gaz réducteur. Dans le cas des gaz oxydants tels que le NO<sub>2</sub>, une augmentation de la barrière Schottky est attendue, en raison de la fixation de plusieurs molécules sur la surface de l'oxyde. La charge ionique de nombreuses molécules devient supérieure à celle de l'oxygène et, par conséquent, la résistivité du matériau augmente [I.95].

En présence de gaz réactifs tels que le CO, il peut y avoir une combustion à la surface de sorte que les ions oxygène recouvrant la surface peuvent diminuer et la résistance peut également diminuer comme conséquence de la réduction de la barrière du potentiel et de la zone de charge d'espace le long de la surface du matériau.

De même, les gaz réducteurs augmentent la résistance des semiconducteurs de comportement électrique de type p, tandis que les gaz oxydants ont tendance à diminuer leur résistance [I.96].

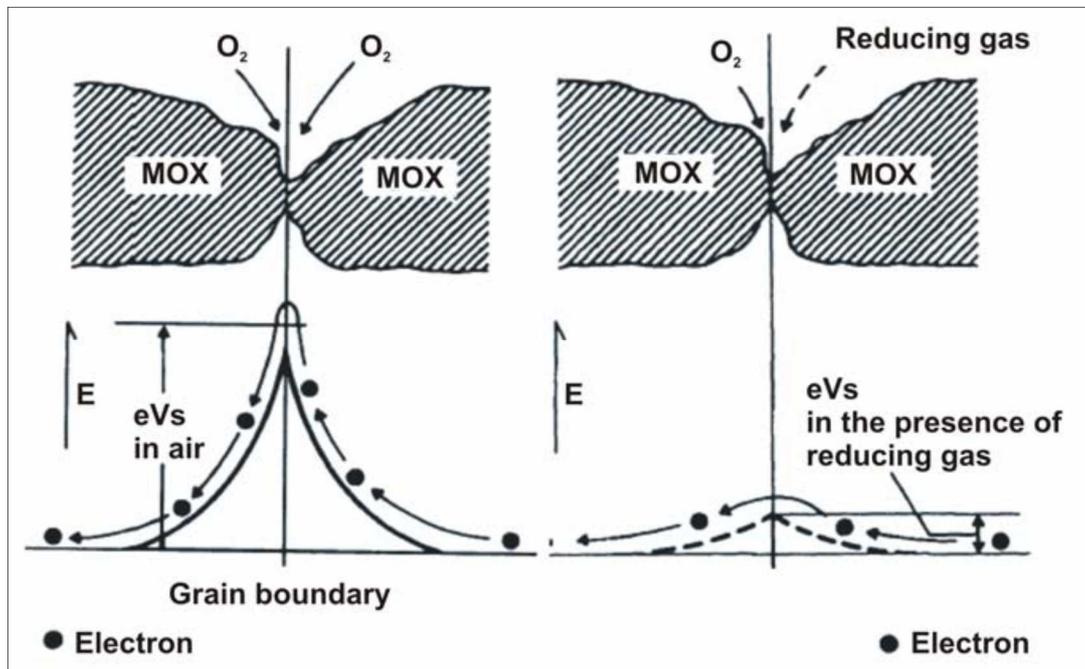


Figure I-1.- Barrière de Schottky entre deux nanocristaux. A gauche, la présence d'oxygène dans la surface augmente la barrière du potentiel. A droite, le nombre d'atomes d'oxygène est diminué en raison de la réaction du gaz réducteur [I.93]-[I.95].

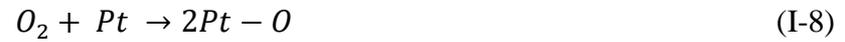
#### 2.4.2.- Dopants dans les oxydes métalliques

De nombreux capteurs de gaz utilisant des oxydes métalliques dans les couches actives ont besoin de déposer des catalyseurs sur la surface du semiconducteur pour accélérer la réaction de la surface avec du gaz et augmenter la sensibilité.

Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse de réaction chimique. L'énergie libre de la réaction ne change pas mais l'énergie d'activation diminue. Par exemple, le Pt peut être considéré comme un catalyseur dans l'oxydation de l'hydrogène. Sans Pt, les réactions sont celles montrées en (I-4), (I-5) et (I-6) :



Les deux premières réactions nécessitent énormément d'énergie et ne se produiront pas à des températures modérées. En présence du Pt comme catalyseur, les réactions (I-7), (I-8) et (I-9) se produisent:



Maintenant, les deux premières réactions nécessitent très peu d'énergie. Les molécules d'hydrogène ou d'oxygène adsorbées à la surface de Pt ajustent facilement leurs liens pour former des groupes Pt – H et Pt – O. Le Pt dissocie efficacement les molécules d'hydrogène et d'oxygène et il les met dans leurs formes actives. Ainsi, la réaction globale a une très faible énergie d'activation et peut être effectuée à des températures relativement basses. Avec le catalyseur, les réactions ont lieu beaucoup plus rapidement.

### 3.- Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont une forme allotropique du carbone appartenant à la famille des fullerènes. Depuis leur découverte en 1991 par Iijima [I.97], les nanotubes de carbone ont suscité un grand intérêt en raison de leurs propriétés physiques uniques: petite taille, faible densité, dureté élevée, haute solidité, et d'excellentes propriétés électroniques et thermiques [I.98]-[I.103]. Les nanotubes de carbone (CNT) sont divisés en deux catégories générales en fonction du nombre de tubes concentriques qui les forment. La première est le nanotube à simple paroi (SWCNT, de l'anglais single wall carbon nanotube), constitué par un réseau d'atomes de carbone qui peut être visualisé comme une feuille de graphite enroulée sous la forme d'un cylindre, dont le diamètre varie typiquement entre 1 et 5 nm. L'autre catégorie est le nanotube multi-parois (MWCNT, de l'anglais multi wall carbon nanotube), qui est un assemblage de cylindres coaxiaux de graphite (Figure I-2). Ils peuvent avoir jusqu'à une cinquantaine de couches, avec un diamètre intérieur typique entre 1,5 et 15 nm et un diamètre extérieur compris entre 2,5 et 30 nm. Parmi les deux catégories, les SWCNT ont des propriétés physiques plus stables, mais le processus technologique pour leur préparation est beaucoup plus complexe et coûteux (par rapport aux MWCNT), ce qui représente une barrière élevée à un usage industriel.

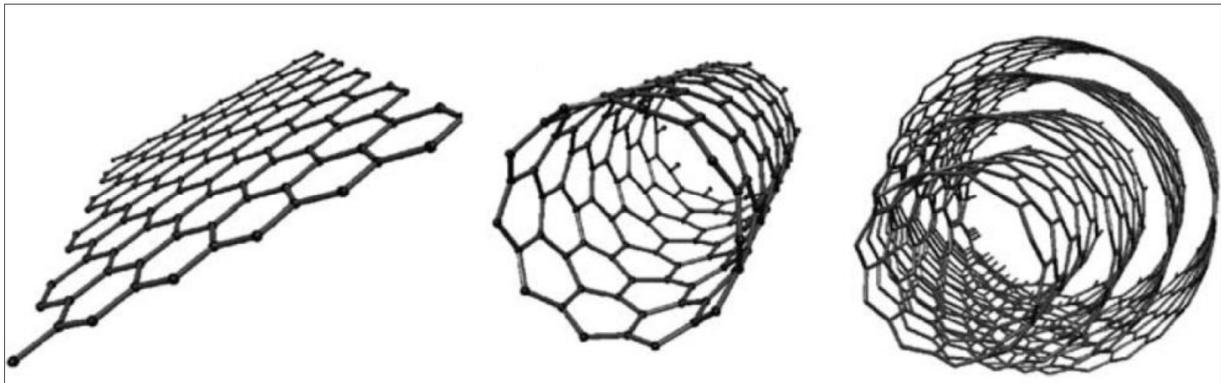


Figure I-2.- De gauche à droite : Feuille de Graphène ; Nanotube de Carbone Simple Paroi (SWCNT) ; Nanotube de Carbone Multi-Paroi (MWCNT) [I.104].

La structure électronique des CNT peut être métallique ou semi-conductrice en fonction de son diamètre et de sa chiralité. Cette diversité des propriétés électroniques ouvre une possibilité pour l'obtention de nouvelles structures nanoélectroniques, tels que les nano fils, nano clusters ou nano bundles.

### 3.1.- Structure

On va s'intéresser brièvement aux caractéristiques d'une feuille de graphène pour ensuite comprendre la nature des nanotubes de carbone. La molécule de graphène est constituée uniquement d'atomes de carbone disposés sous la forme d'un hexagone (Figure I-2). Grâce à cette particularité, on peut obtenir différentes structures en enroulant une feuille de graphène. Ces différences dépendent directement d'un paramètre appelé vecteur de Chiralité  $\vec{Ch}$  (et du vecteur perpendiculaire  $\vec{T}$ ). Cette feuille de graphène présente une structure de type nid d'abeille, dont on peut donner 2 vecteurs directeurs  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$ . Ces deux directions suivent les axes principaux du réseau cristallin du graphène (Figure I-3).

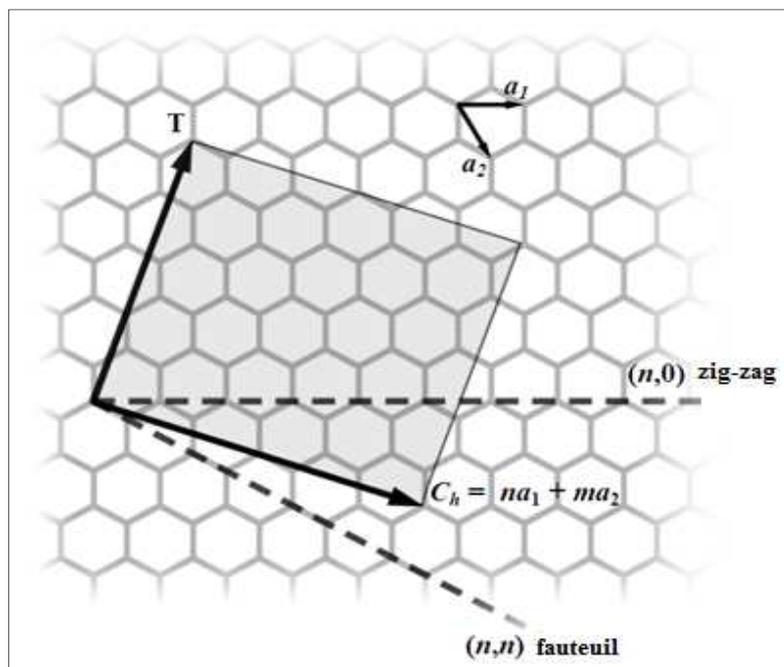


Figure I-3.- Définition du vecteur de Chiralité  $\vec{Ch}$  représenté sur une feuille de graphène [I.105].

Le vecteur de chiralité  $\vec{Ch}$  est donc défini en fonction de ces composantes et de deux entiers n et m, de la façon suivante :  $\vec{Ch} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ . L'angle chiral est défini comme l'angle entre le vecteur de chiralité  $\vec{Ch}$  et la direction « zigzag » et il est défini selon l'expression (I-10)

$$\theta = \tan^{-1}\left[\frac{\sqrt{3}m}{2n + m}\right] \quad (\text{I-10})$$

Suivant les valeurs des indices  $n$  et  $m$ , trois types de structures différentes et deux comportements électriques distincts de nanotubes peuvent être générés par l'enroulement de la feuille de graphène (Figure I-4). La première est obtenue lorsque  $m=0$ , cette structure est nommée « zigzag ». La deuxième est produite lorsque  $n=m$  et elle s'appelle « armchair » ou « fauteuil » en français. Dans ces deux types d'enroulement l'angle chiral est  $0^\circ$  et  $30^\circ$  respectivement (équation (I-10)). La troisième structure est appelée « chiral » et comprend tous les autres cas des valeurs de  $n$  et  $m$ . Dans ce dernier type l'angle chiral se trouvera entre  $0^\circ$  et  $30^\circ$  ou entre  $30^\circ$  et  $60^\circ$ , si  $n>m$  ou  $n<m$  respectivement (équation (I-10)).

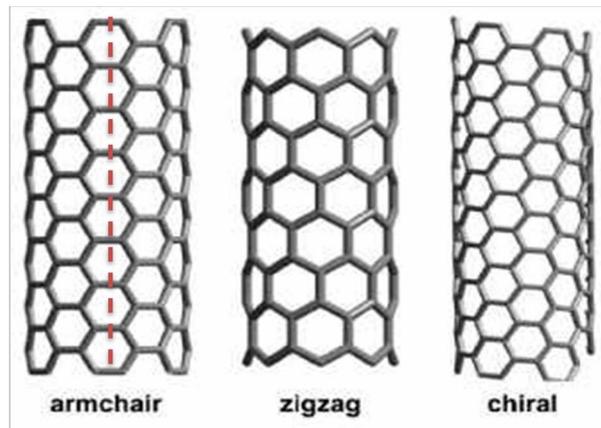


Figure I-4.- Les trois types de configurations de CNTs. De gauche à droite : Armchair; Zigzag et Chiral [I.104].

Les nanotubes de carbone peuvent être métalliques ou semi-conducteurs et justement ces différences d'hélicité induisent deux comportements électriques différents. Un nanotube de carbone est métallique si la valeur de  $(2n+m)$  est un multiple de 3 et dans le cas contraire, il est semi-conducteur. Selon les types de structures, nous pouvons remarquer que les nanotubes de carbone « armchair » seront toujours métalliques car si  $n=m$  l'expression  $(2n+m)$  sera toujours un multiple de 3 ( $2n+m=3n$ ). Par contre, les deux autres types de nanotubes de carbone seront aléatoirement métalliques ou semi-conducteurs. Malheureusement, jusqu'à maintenant les chercheurs ne savent pas comment contrôler la chiralité des CNTs pendant la croissance.

Les SWCNT ont la particularité de pouvoir être métalliques ou semiconducteurs (suivant leur vecteur de chiralité). Toutefois, une tendance de 1/3 métallique et 2/3 semiconducteur dans un paquet de SWCNT est courante après la croissance des nanotubes de carbone [I.106]. Quelques techniques de croissance existent pour obtenir jusqu'à 90% de

SWCNT semiconducteurs [I.107]-[I.108]. Ces techniques utilisent différents composantes chimiques pour améliorer la sélectivité des nanotubes de carbone conducteurs ou semiconducteurs. Les MWCNT sont toujours considérés comme conducteurs (métalliques) puisque ils sont composés d'au moins un tube conducteur.

### 3.2.- Propriétés générales

Le comportement électrique des nanotubes de carbone est comparé à celui des métaux super conducteurs comme le cuivre ou l'or. En effet, une densité de courant maximale supérieure à  $10^9$  A.cm<sup>2</sup> peut être atteinte dans les nanotubes de carbone et une conductivité électrique six fois plus grande que le cuivre et l'or a été démontrée [I.106]. Les CNT constituent un matériau optimal pour le transport d'un électron sans collision à une échelle nanométrique. La propagation d'électrons à petite échelle (inférieure à 10 pm) est actuellement impossible avec un matériau en vrac tel que l'or à cause de dispersions importantes de grains, produisant en eux, des effets d'électro-migration.

Il est connu que les nanotubes de carbone ont des propriétés thermiques remarquables. Ils ont une excellente conductivité thermique (jusqu'à 6000 W/m.K). Plusieurs travaux ont extrait à température ambiante une conductivité entre 1750 et 5800 W/m.K [I.109]-[I.112]. Si on compare sa conductivité thermique avec d'autres matériaux largement utilisés dans l'électronique, tels que le silicium (149 W/m.K), l'or (317 W/m.K) et le cuivre (390 W/m.K) [I.113], nous voyons comment les nanotubes de carbone peuvent remplacer tous ces matériaux pour la dissipation thermique, d'où leur intérêt dans plusieurs domaines, dont l'électronique.

Propriété	Cuivre	Or	SWCNT	MWCNT
Densité de courant maximale (A.cm <sup>2</sup> )	$10^5$	$10^{12}$ *	$10^9$	
Conductivité thermique (W/m.K)	400	318	6000 *	3000
Conductivité électrique (S/cm)	$6.10^5$	$4.10^5$	$[10^6 - 10^8]$ *	
Module de Young (GPa)	128	78	1500 *	

Tableau I-3.- Propriétés générales des nanotubes de carbone. Les meilleures performances sont marquées avec \*

Finalement, les nanotubes de carbone sont également connus pour être un des matériaux les plus durs du monde. En effet, si nous prêtons attention à son module de Young,

qui est égal à 1,5 TPa et quand nous le comparons avec d'autres matériaux résistants tels que le Kevlar (0,15 TPa) ou le diamant (1 TPa), les nanotubes de carbone restent les meilleurs. Sur le Tableau I-3 on peut observer un résumé des propriétés citées ci-dessus et comparées avec le cuivre et l'or.

### **3.3.- Méthodes de fabrication**

Actuellement, il existe plusieurs méthodes pour produire des CNTs. Étant donné les avantages qu'ils offrent dans diverses applications de la science et de la technologie, les méthodes de fabrication cherchent à contrôler leur pureté et leur alignement. De plus, la production en masse et la simplicité des appareils utilisés dans le processus sont recherchés pour diminuer leur coût de fabrication.

#### **3.3.1.- Décharge d'arc**

Cette méthode a été la première développée pour la synthèse de CNT et jusqu'ici la plus utilisée pour la production de CNT comme elle est assez simple à mettre en œuvre [I.114]. La méthode consiste à envoyer un courant (DC ou AC) à travers deux électrodes, l'anode et la cathode, placées dans une chambre remplie par de l'hélium à basse pression (comprise entre 200 et 700 torrs). Les deux électrodes sont séparées par environ 1 mm. Un courant continu sera préféré au lieu d'un courant alternatif afin d'obtenir un rendement plus élevé en nanotubes de carbone. Pour fabriquer des SWCNT, une anode métallique contenant du carbone et une cathode en graphite sont utilisées et pour la fabrication des MWCNT, la cathode et l'anode sont toutes les deux réalisées en graphite. Avec le courant électrique, les surfaces de l'anode et de la cathode seront chauffées par décharge d'arc, et une température très élevée d'environ 4000 K seront atteints sur l'anode et d'environ 3500 K sur la cathode. Ainsi, le carbone contenu sur l'anode va s'évaporer sur la cathode en formant des nanotubes de carbone.

Quelques inconvénients à cette méthode sont à signaler. Tout d'abord, la température de croissance est très haute, jusqu'à quelques milliers de degrés Kelvin, ce qui n'est certainement pas applicable à la micro/nanoélectronique. D'autre part, avec cette méthode de fabrication, on obtient des nanotubes de carbone non homogènes, c'est-à-dire des nanotubes de carbone de longueurs et diamètres différents pendant le même processus. L'avantage

principal de cette méthode est qu'elle est bien connue pour fabriquer des nanotubes de carbone les plus purs, libres de défauts, grâce aux hautes températures utilisées.

### **3.3.2.- Ablation laser**

L'ablation laser est la dernière méthode découverte pour la croissance des CNT. Le procédé de fabrication mis au point en 1995 par le groupe de R.E. Smalley est assez simple. Un faisceau laser pulsé (environ quelques centaines de Joules et de 532 nm de longueur d'onde) est envoyé sur une cible composite métal-graphite placée dans la chambre d'un four à une température 1500 °K et à une pression contrôlée [I.115]. Le métal de la cible est utilisé en tant que catalyseur pour la croissance des CNT. Nous trouvons généralement le Ni et Co comme les meilleurs catalyseurs. Le faisceau laser balaie la surface de la cible afin d'obtenir une vaporisation de carbone uniforme. Ensuite, de l'argon gazeux est envoyé dans la chambre. Le flux d'argon permet de transporter des particules de carbone à l'extérieur du four sur une surface refroidie à l'eau (en général du cuivre) dans laquelle les nanotubes de carbone peuvent être recueillis à la fin du processus.

Avec cette méthode, les nanotubes généralement obtenus sont des SWCNT et la plupart d'entre eux se trouvent agglomérés en raison des forces de Van Der Waals. Les inconvénients de cette méthode sont assez similaires à la méthode de décharge d'arc. En effet, la température du processus est encore très élevée (1500 K) et les nanotubes de carbone obtenus sont placés de manière aléatoire par le faisceau, ce qui ne permet pas la conception et la fabrication des structures électroniques bien ordonnées. Enfin, l'ablation laser est le procédé le plus cher et pas véritablement efficace pour une production à grande échelle car elle a besoin d'un laser qui a un coût élevé. Par contre, une pureté de 90% a été obtenue avec cette méthode.

### **3.3.3.- Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)**

Le premier rapport sur la croissance des nanotubes de carbone par le principe de CVD (de l'anglais Chemical Vapor Deposition) vient de M. José-Yacaman et son groupe [I.116] au Mexique en 1993. Depuis, un grand nombre de travaux ont été effectués pour améliorer la répétabilité, contrôler la direction, la taille, le diamètre des nanotubes de carbone lors de la croissance. Même si maintenant un grand nombre de méthodes basées sur le principe du dépôt

chimique en phase vapeur (CVD) ont été développées [I.117]-[I.118], nous pouvons citer deux méthodes qui sont principalement utilisées en raison de leur meilleure maîtrise de la croissance des CNT et de leur bonne compréhension. Ces méthodes sont la thermal CVD (TCVD) et le plasma CVD (PECVD).

Tous les processus de croissance par CVD consistent à chauffer un catalyseur métallique à des températures élevées dans un four avec un flux d'hydrocarbure gazeux passant à travers le tube du réacteur. Les matériaux qui croissent sur le métal catalytique sont recueillis une fois que le système est refroidi à température ambiante. Les principaux paramètres de la croissance de nanotubes de carbone par CVD sont les hydrocarbures utilisés, les matériaux catalytiques et la température de croissance. Les matériaux catalytiques sont typiquement des nanoparticules métalliques formées sur un support tel que l'alumine. Le mécanisme de croissance dans un procédé de CVD implique la dissociation des molécules catalysées d'hydrocarbures, la dissolution et la saturation des atomes de carbone dans les nanoparticules métalliques. La plupart des méthodes de CVD utilisent l'éthylène ou l'acétylène comme gaz d'alimentation et la température de croissance typique est dans la plage de 550 à 750°C. Le fer, le nickel ou le cobalt sont souvent utilisés en tant que catalyseurs. La justification du choix de ces métaux pour la croissance par CVD de nanotubes se trouve dans les diagrammes de phase de ces métaux et du carbone. A hautes températures, le carbone a une solubilité finie dans ces métaux, qui conduit à la formation de solutions carbone-métal et par conséquent au mécanisme de croissance décrit ci-dessus. De toute évidence, le fer, le cobalt et le nickel sont des métaux catalytiques favorables utilisés également dans l'ablation laser et la décharge d'arc.

Nous pouvons déjà signaler les principaux avantages de l'utilisation de procédés CVD au lieu des deux méthodes expliquées précédemment. La CVD est capable de faire croître des nanotubes de carbone à des endroits spécifiques, en respectant certains motifs avec un certain contrôle de la direction des CNT (à l'aide de plasma ou d'autres méthodes). Cet avantage permet de concevoir des dispositifs électroniques avec des arrangements complexes de nanotubes de carbone. Des températures basses, inférieures à 900°C pour la CVD thermique et entre 550-700°C pour la PECVD, sont nécessaires au cours du processus. Enfin, cette solution est moins coûteuse par rapport à l'ablation laser et la décharge d'arc. Néanmoins, actuellement il n'est pas encore possible de fabriquer des nanotubes de carbone avec un contrôle parfait de leurs diamètres, longueurs ou libres de défauts, en grande quantité.

### **3.4.- Fonctionnalisation**

La fonctionnalisation des nanotubes avec d'autres groupes chimiques tente de modifier les parois extérieures de ceux-ci pour une application spécifique. Par exemple, la modification chimique des parois des nanotubes peut améliorer leurs caractéristiques d'adhérence avec un polymère ou créer des zones qui interagissent facilement avec certains gaz. De même, la fonctionnalisation évite les agglomérations de nanotubes permettant une meilleure dispersion avec le matériau à mélanger ou lier.

Chen et al [I.119] ont montré la réaction des SWCNT avec le  $\text{CCl}_2$  provoquant la fonctionnalisation des parois des nanotubes avec le chlore. Ils ont montré qu'une saturation de 2% des atomes de carbone avec C-Cl est suffisante pour effectuer des changements dans la structure électronique. Mickelson et al [I.120] ont montré la fluoration de SWCNTs avec le  $\text{F}_2$  à des températures entre 250-600°C pendant 5 heures. Ainsi, le fluor forme des liaisons covalentes aux parois des nanotubes. Des mesures avec deux sondes aux extrémités des nanotubes ont montré que la résistance des échantillons fonctionnalisés a augmenté de 15  $\Omega$  à 20  $\text{M}\Omega$  pour le matériau traité.

De nombreuses expériences de fonctionnalisation utilisent des attaques chimiques humides ou l'exposition à des températures élevées avec des vapeurs de gaz. Khare et al [I.121] ont montré une façon de fonctionnaliser les CNT à basse température avec un plasma froid pour ajouter des groupes fonctionnalisés aux nanotubes. Ils ont obtenu une fonctionnalisation avec de l'hydrogène atomique à partir d'une décharge de  $\text{H}_2$ . Ils ont également utilisé une décharge de deutérium pour fonctionnaliser des SWCNT. Dans leurs résultats, ils ont obtenu un étirement dans certaines régions des nanotubes. Un autre groupe a montré une fonctionnalisation avec l' $\text{H}_2$  [I.122]. Ils ont pris un nanotube d'environ 2 nm de diamètre et l'ont introduit à moitié dans un substrat de  $\text{SiO}_2$ . Ils ont ensuite injecté de l'hydrogène sous forme gazeuse pendant quelques heures à une pression de  $10^{-5}$  Torr en plaçant un filament de tungstène chaud à proximité de l'échantillon pendant le processus, provoquant une augmentation de la température de l'échantillon de 100°C. Ils ont obtenu comme résultat que la moitié du nanotube introduit dans le substrat est restée métallique, alors que les moyennes de courant et tension de la moitié exposée à la fonctionnalisation ont montré un comportement de type semiconducteur et la résistance augmentée de 155  $\text{k}\Omega$  à 10  $\text{M}\Omega$ .

### **3.5.- Purification**

Tous les procédés de production de nanotubes de carbone conduisent souvent à des mélanges de SWCNT, de MWCNT, de carbone amorphe et de particules catalytiques, en fonction des conditions du processus de production appliqués. Les processus de purification ont été développés pour éliminer les composants indésirables, afin d'obtenir un rendement élevé dans la production de nanotubes de carbone homogènes sans les endommager [I.123].

L'un de ces procédés a été publié par Khare et al [I.124], à partir d'un échantillon de 50 mg de matière produite, mélangé avec 25 ml de HCl et 10 ml de HNO<sub>3</sub>. La solution a été chauffée pendant trois heures et elle était agitée constamment. Ceci a été fait pour enlever le matériel catalytique et le graphite nanocristallin. La solution résultante a été transférée à un tube de rotation (centrifugeuse) qui a été mis en rotation à 3220 cycles par minute. Ensuite, le matériau a été traité avec NaOH (0,01 M) et centrifugé pendant 30 minutes. Ce processus produit des grappes de nanotubes avec leurs extrémités fermées avec un demi-fullerène. Enfin, l'échantillon est séché à vide à 60°C.

#### 4.- Capteurs de gaz à base de nanotubes de carbone

L'étude de l'adsorption des gaz par des nanotubes de carbone fait actuellement l'objet d'essais intensifs. En pratique, les nanotubes de carbone ont montré un grand potentiel pour l'adsorption, ce qui fait d'eux, un bon candidat pour leur utilisation dans les applications de détection de gaz. Le premier à proposer l'utilisation de nanotubes de carbone pour des capteurs de gaz a été Kong [I.100], qui a montré que la conductivité électrique d'un seul SWCNT change considérablement lorsqu'il est exposé aux molécules de gaz tels que le NO<sub>2</sub> (200 ppm) et le NH<sub>3</sub> (1%) en travaillant à température ambiante (Figure I-5).

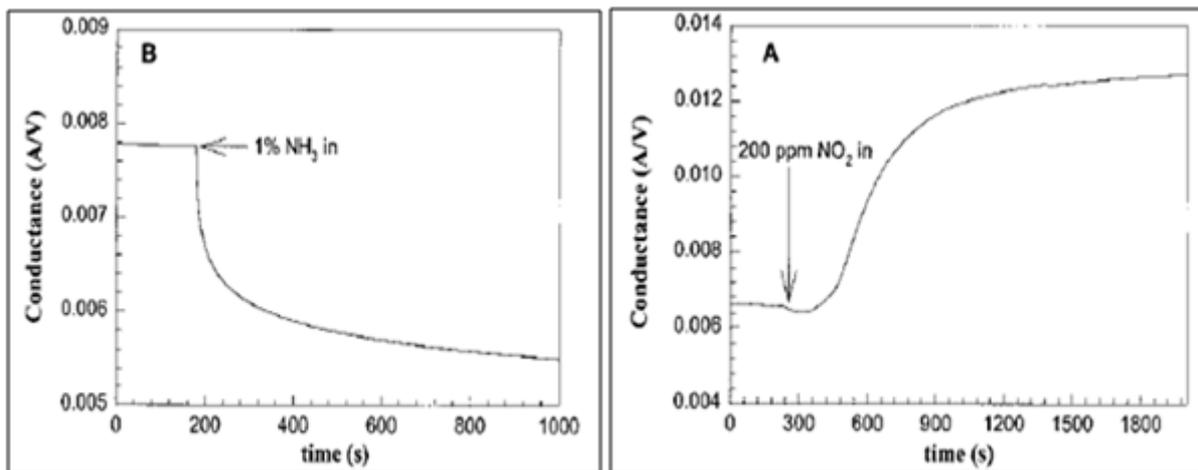


Figure I-5.- Réponse d'un SWCNT au NH<sub>3</sub> (à gauche) et au NO<sub>2</sub> (à droite) [I.100].

L'une des caractéristiques les plus importantes qui rendent les nanotubes de carbone appropriés pour les capteurs de gaz est le rapport entre leur taille et leur surface, avec la capacité d'interagir avec le gaz à la fois à l'extérieur mais aussi à l'intérieur dans son volume car son centre est creux. En outre, la structure des CNT est assez stable en raison de la disposition hexagonale et pentagonale des atomes dans sa surface : pour briser sa structure, des hautes températures sont requises (supérieur à 1000°C), dans une atmosphère inerte.

Dans la section 4.2.-, on donnera un peu plus de détails sur la fabrication de capteurs de gaz à base de nanotubes de carbone mais brièvement nous pouvons dire qu'il existe deux méthodes principales pour fabriquer des capteurs de gaz à base de nanotubes de carbone. Dans la première méthode (appelé «bottom-up»), le substrat du capteur est introduit dans la chambre de dépôt et les MWCNTs croissent directement sur l'/les électrode(s) par CVD [I.101], [I.127]. Dans la deuxième méthode, une solution préalablement préparée contenant

des CNT est formée et déposée sur le capteur en utilisant des méthodes telles que une colle (époxy) de type conducteur [I.102], la diélectrophorèse [I.128] ou les méthodes utilisées pour déposer les oxydes métalliques comme la centrifugation (spin-coating) [I.125], le dépôt de goutte (drop-coating) [I.126] ou l'aérogaphie (air brushing) [I.129]. Le procédé de dépôt est suivi d'un processus de recuit à une température plus élevée pour saturer d'oxygène la couche active formée et faire en sorte que la réponse du capteur soit en fait due à la réaction chimique avec le gaz à mesurer. Actuellement, il existe différentes techniques pour réaliser le dépôt des nanotubes de carbone sur le substrat, tels que l'impression par jet d'encre, la sérigraphie, la lithographie, etc. Ces techniques utilisent principalement les nanotubes de carbone en solution, suspendus dans différents types de solvants.

Les nanotubes de carbone ont montré qu'ils peuvent absorber les gaz, S. Chopra et al [I.102] ont réussi à détecter l'He (1500 ppm), l'Ar (1500 ppm), le N<sub>2</sub> (1500 ppm), l'O<sub>2</sub> (1500 ppm), le CO (1500 ppm) et le NH<sub>3</sub> (100 ppm) à température ambiante. Pour cela ils ont utilisé un disque qui peut résonner face à des excitations électromagnétiques, des nanotubes de carbone ont été ajoutés par de la colle époxy. L'échantillon a été porté à vide ( $\sim 10^{-5}$  Torr), puis dans cet état, de petites quantités de gaz contaminant ont été injectés dans la chambre, de sorte que la fréquence de résonance du disque varie significativement. Cette fréquence se trouve être différente pour chaque gaz mesuré, de sorte que le capteur a montré avoir une bonne sélectivité. C. Cantalini et al [I.101], [I.127], [I.130] ont été capables de détecter le NO<sub>2</sub> (10 ppb), le NH<sub>3</sub> (500 ppm), le C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (100 ppm), l'éthanol (500 ppm) et l'eau H<sub>2</sub>O (80% HR) avec une température de fonctionnement de 165°C. Dans cette expérience, les MWCNT ont été synthétisés directement sur le substrat par un procédé CVD à 650°C. Les MWCNT ont été soumis à un traitement thermique qui a consisté à les chauffer et les refroidir pendant plusieurs cycles de 25°C à 320°C. A la fin de ce processus, la résistance entre les électrodes du substrat peut varier de quelques milliers d'ohms à quelques méga ohms. La Figure I-6 (à gauche) montre le traitement thermique mis au point dans cette expérience.

Un autre travail qui utilise un traitement thermique (Figure I-6 droite), pour détecter des concentrations de 5 ppm de NH<sub>3</sub> à température ambiante est celui de H. Q. Nguyen et J.-S. Huh [I.131]. Les auteurs ont également réussi à augmenter la résistance de la couche de nanotubes à l'issue du traitement thermique. Certaines études ont montré la capacité à détecter des nanotubes de l'ammoniac [I.132]-[I.134], même à 5 ppm à température ambiante. La croissance des MWCNTs se fait directement sur des substrats par CVD. Un autre travail

[I.135] a montré que les nanotubes de carbone peuvent être utilisés comme anode dans un dispositif qui génère un champ électrique élevé pour détecter l'humidité (12, 33.2, 53.4, et 75.8% d'humidité relative) fonctionnant à 25°C.

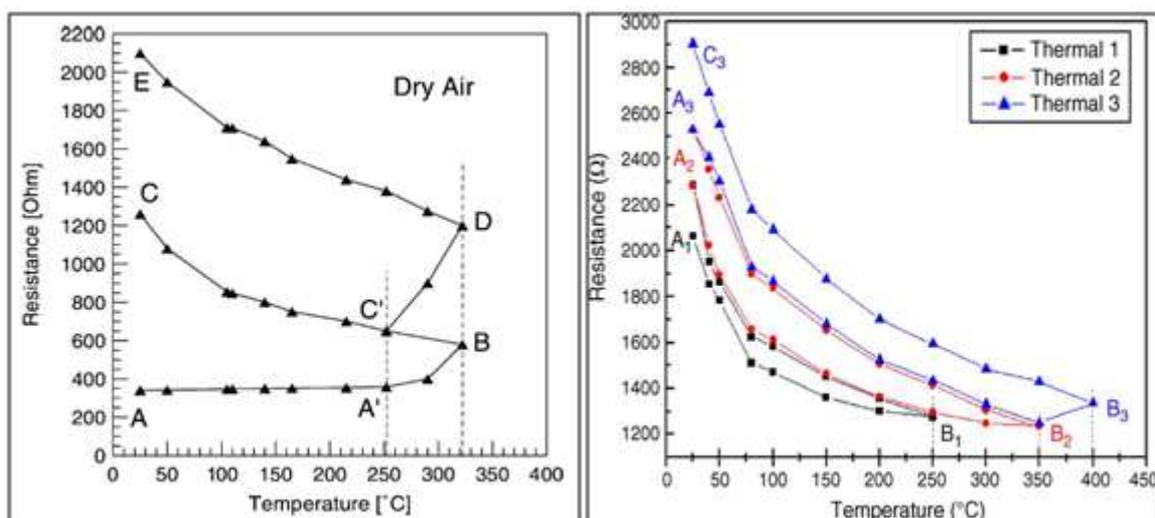


Figure I-6.- Procédé thermique dans les MWCNTs utilisé par C. Cantalini et al. [I.101] (gauche), H.-Q. Nguyen et J.-S. Huh [I.131] (droite).

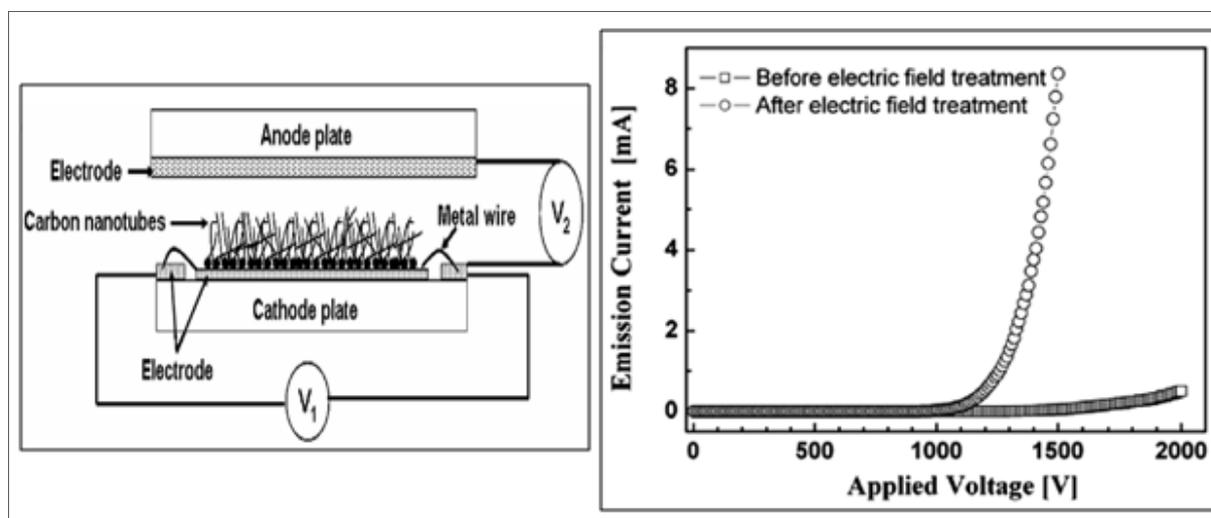


Figure I-7.- Schéma du mécanisme utilisée par Y. D. Lee et al. [I.136] pour appliquer le champ électrique aux MWCNTs (gauche). Mesures de courant et tension des MWCNTs avant et après le traitement électrique (droite).

Des traitements de type électrique ont également été appliqués pour améliorer la sensibilité des nanotubes face aux gaz tels que le  $\text{NO}_2$ . Y.D. Lee et al [I.136] ont soumis des MWCNTs à un champ électrique (Figure I-7 à gauche), de sorte que la couche de nanotubes déposée sur le substrat a montré avoir un comportement de type semiconducteur après avoir

fini le traitement (Figure I-7 à droite). Les nanotubes ont été très sensibles au NO<sub>2</sub>, détectant 100 ppm à température ambiante.

Des publications ont démontré que les CNTs (fonctionnant à température ambiante) étant chimiquement fonctionnalisés avec des matériaux tels que le palladium [I.129] peuvent répondre aux gaz tels que l'H<sub>2</sub> (0,5%) dans un flux de N<sub>2</sub>. L. Niu et al [I.137] ont fonctionnalisé des MWCNTs avec des groupes « -COOH » et du polyéthylène glycol (PEG) afin de détecter les vapeurs de chloroforme, d'acide acétique et d'eau. Certains groupes ont fonctionnalisé des MWCNTs avec des polymères [I.138] pour détecter des vapeurs de Méthanol (2000 ppm), de CHCl<sub>3</sub> (1000 ppm) et de Tétrahydrofurane « THF » (1000 ppm) travaillant à 25°C.

On montrera un peu plus tard les différents types des capteurs de gaz qui ont été étudiés jusqu'à présent, mais on peut remarquer que la plupart des travaux se basent sur le changement de la résistance comme sujet d'analyse et par conséquent une étude plutôt en DC. L'objet de cette thèse est de regarder les performances en RF et de profiter des avantages que ce domaine peut nous fournir tels qu'une communication en temps réel et à distance ainsi qu'une faible consommation, voire nulle avec des dispositifs purement passifs.

#### **4.1.- Interaction des gaz et des nanotubes de carbone**

Certains auteurs ont tenté d'expliquer le mécanisme d'interaction des SWCNTs face aux gaz tels que le NO<sub>2</sub> ou le NH<sub>3</sub>, comme H. Chang et al. [I.139], qui ont calculé les énergies nécessaires pour que ce type de nanotubes interagisse avec ces gaz, en utilisant l'Approximation de la Densité Locale de Perdew et Wang (Théorie de la Fonctionnelle de Densité « DFT ») et des fonctions basées sur des calculs numériques. Dans leur travail, ils ont pris un seul SWCNT de chiralité (10,0) avec 80 atomes de carbone et une séparation de 1,42 Å dans les liaisons C-C. Après optimisation de la structure, des molécules de NH<sub>3</sub> ont été collées sur la surface du nanotube en considérant deux types de géométries (deux orientations différentes, le type I et de type II, respectivement) comme le montre la Figure I-8.

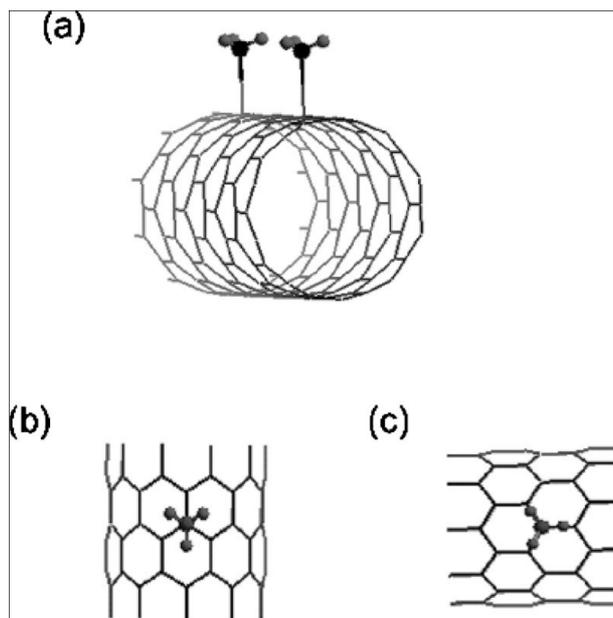


Figure I-8.- (a) Molécules de  $NH_3$  sur un SWCNT, (b) Géométrie type 1, (c) Géométrie type 2 [I.139].

L'énergie nécessaire pour que la liaison entre la molécule et le nanotube se produise a été calculée en fonction de la distance de l'atome d'azote et les atomes de carbone du CNT. Donc, l'énergie du lien  $E_b$  (CNT -  $NH_3$ ), a été calculée par l'équation (I-11)

$$E_b(CNT - NH_3) = E_t(CNT + NH_3) - E_t(CNT) - E_t(NH_3) \quad (I-11)$$

Où  $E_t$  (CNT+ $NH_3$ ) et  $E_t$  (CNT) sont les énergies totales du nanotube avec et sans molécule de  $NH_3$ , et  $E_t$  ( $NH_3$ ) est l'énergie d'une molécule de  $NH_3$  isolée.

La même méthode a été appliquée dans le cas de la molécule de  $NO_2$ . Le Tableau I-4 résume les résultats rapportés par ce groupe, où  $D_L$  est la distance entre le lien C-N et CT est le transfert de charge entre la molécule et le nanotube.

	SWCNT + $NH_3$		SWCNT + $NO_2$	
	Type (I)	Type (II)	Type (a)	Type (b)
$E_b$ (eV)	-0.18	-0.18	-0.42	-0.42
$D_L$ (Å)	2.87	2.9	2.31	2.25
CT (e)	0.04	0.04	-0.11	-0.10

Tableau I-4.- Paramètres calculés pour l'adsorption de  $NH_3$  et  $NO_2$  dans un SWCNT (10,0) avec 80 atomes de carbone.

Un autre travail a utilisé des techniques de simulation *ab initio* [I.140] pour calculer les énergies d'interaction entre le NO<sub>2</sub> et les nanotubes de carbone, mais ils ont laissé certaines incohérences concernant les expériences dans la pratique, comme celui montré par S. Peng et ses collègues [I.141], car l'adsorption d'énergie entre -0,34 et -0,79 eV implique un temps de récupération entre 0,5 μs et 16 s respectivement, dans le cas d'un SWCNT à température ambiante. Dans le calcul ils ont utilisé l'équation (I-12)

$$t = v_0^{-1} e^{(-E_b/K_bT)} \quad (\text{I-12})$$

Où  $t$  est le temps,  $v_0 = 1,012 \text{ s}^{-1}$  pour la molécule de NO<sub>2</sub>,  $K_b$  est la constante de Boltzmann,  $E_b$  est l'énergie de la liaison et  $T$  est la température en Kelvin.

Les expériences pratiques ont montré un temps de récupération supérieur à 8 heures, correspondant à une énergie d'absorption d'environ -1,0 eV. S. Peng et al. [I.141] ont proposé un mécanisme de détection qui implique une réaction entre deux molécules de NO<sub>2</sub> dans les parois de SWCNT, générant une molécule de NO et une autre de NO<sub>3</sub>. Les simulations ont montré une énergie d'absorption entre -0,33 et -0,64 eV pour le NO et le NO<sub>2</sub>, et une énergie d'absorption autour de -1,1 eV pour le NO<sub>3</sub>, bien que cette dernière molécule n'existe pas dans des conditions environnementales normales, les simulations ont montré qu'il est possible de la former sur les parois d'un nanotube de carbone.

Dans un autre article, S. Peng et al [I.142] ont montré une simulation *ab initio* sur des SWCNTs dopés avec N<sub>2</sub> et Br. Dans leur analyse, ils ont montré que les SWCNTs dopés avec ces matériaux sont plus susceptibles de réagir face aux molécules de CO et H<sub>2</sub>O à température ambiante, contrairement aux SWCNT non dopés. Ils ont montré une bonne sensibilité dans la détection du CO. Les énergies qu'ils ont déclaré dans l'expérience sont de l'ordre de -0,2 et -1,72 eV dans le cas du CO et de -0,2 et -0,64 eV pour la vapeur d'eau.

Au cours de ces dernières années, les techniques et les outils numériques et informatiques ont évolué pour mieux comprendre et étudier l'interaction des gaz et des nanotubes de carbone. Plusieurs travaux se basent sur la Théorie de la Fonctionnelle de Densité - DFT (de l'anglais Density Functional Theory), elle représente une méthode alternative à la solution de l'équation de Schrödinger, où la fonctionnelle de l'énergie est minimisée par rapport à la densité électronique. Actuellement, c'est une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques aussi bien en physique de la matière condensée qu'en

chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi mais c'est avec les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham qu'a été établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

En utilisant la méthode DFT, Sonawane and Nagare [I.143] ont fait une étude assez complète de l'absorption des nanotubes de carbone face aux gaz tels que l'O<sub>2</sub>, le CO<sub>2</sub>, le NO<sub>2</sub> et le SO<sub>2</sub>. Ils ont étudié des SWCNT dopés au Silicium avec une chiralité (8,0). Les résultats sont montrés dans le Tableau I-5.

Molécule	Liaison	Longueur (Å)	Angle (degré)	Energie de liaison (eV)	Transfer de charge (e)	Energie Band Gap (eV)
O <sub>2</sub>	Si-O	1.699				
	C-O	1.488	-----	-2.627	0.632	0.311
	O-O	1.560				
CO <sub>2</sub>	Si-O	1.724				
	C-C	1.577	<O-C-O			
	C-O	1.402	125.1	-1.787	0.359	0.316
	C-O	1.198				
SO <sub>2</sub>	Si-O	1.683				
	C-S	2.006	<O-S-O			
	S-O	1.489	108.9	-1.811	0.466	0.310
	S-O	1.779				
NO <sub>2</sub>	Si-O	1.680				
	N-O	1.160	<O-N-O			
	N-O	1.581	109.5	-2.643	0.416	0.388

Tableau I-5.- Propriétés structurales et électroniques calculées d'absorption des molécules de gaz CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> d'un Si-SWCNT (8, 0) [I.143].

Malheureusement, ces études nous sont seulement informatives car ce n'est pas l'objet d'étude de cette thèse, mais elles nous aident à comprendre que les interactions gaz-CNT sont

complexes et qu'il faut aller voir les phénomènes au niveau moléculaire et gérer certaines connaissances de chimie quantique.

#### **4.2.- Fabrication de capteurs de gaz à base de nanotubes de carbone**

Il existe plusieurs méthodes pour intégrer les CNTs dans les différentes structures de capteurs de gaz. Li et al. [I.126] ont mis au point un capteur de gaz résistif en déposant simplement des SWCNT sur des électrodes interdigitées (IDE). Les électrodes ont été fabriquées par photolithographie et l'évaporation de Ti et Au (60 nm d'épaisseur ensemble) sur l'oxyde de silicium. Les SWCNTs ont d'abord été purifiés avec de l'acide, puis oxydés à l'air avant d'être intégrés avec les IDEs. En conséquence, les SWCNT finaux avaient une pureté relativement élevée, jusqu'à 99,6%, et l'impact des impuretés sur la caractérisation du capteur a été réduit au minimum. Les nanotubes purifiés ont ensuite été dispersés dans le diméthylformamide (DMF) et déposés sur la surface de l'électrode.

Une autre méthode simple est la sérigraphie de nanotubes de carbone sur les électrodes. Lee et al. [I.136] ont traité par cette méthode une pâte de MWCNTs mélangée avec du terpinéol, de l'éthyl-cellulose, et des particules de verre sur l'électrode revêtue de verre comme élément sensible pour la détection du gaz NO<sub>2</sub>.

La fabrication des capteurs à base des CNTs peut également être obtenue par le procédé de diélectrophorèse (DEP). La DEP est le mouvement électrocinétique de matériaux diélectriques polarisés dans des champs électriques non uniformes et a été utilisé pour manipuler les CNT pour leur séparation, orientation et positionnement [I.144]-[I.150]. Suehiro et al. [I.128] ont démontré que la fabrication par DEP pourrait établir une bonne connexion électrique entre les CNTs et les électrodes. Pendant la fabrication, les CNTs (avec une haute pureté) ont été suspendus dans l'éthanol et soumis aux ultrasons (sonication) pendant 60 minutes. Le piégeage des MWCNTs par DEP sur la microélectrode a été effectué avec une tension alternative. Après une période de temps souhaitée, le procédé DEP a été arrêté et l'éthanol a été évaporé à température ambiante. Les capteurs fabriqués par DEP ont réussi à détecter diverses vapeurs tels que le NH<sub>3</sub>, le NO<sub>2</sub>, le SO<sub>2</sub> et l'HF. Avec cette technique, la quantité de nanotubes de carbone piégés peut être contrôlée en surveillant l'impédance électrique du capteur. Divers matériaux métalliques peuvent être utilisés comme des électrodes [I.151].

Comme expliqué précédemment, la CVD est une technique de fabrication que l'on utilise pour faire croître les CNTs de façon localisée. Pour obtenir des CNTs bien alignés pour un meilleur comportement du capteur, la croissance des couches de CNTs directement sur les substrats de capteurs est nécessaire. Huang et al. [I.152] ont fabriqué un capteur de  $N_2$  à trois bornes avec des CNTs alignés verticalement. La croissance des CNTs a été faite par CVD thermique sur un substrat de silicium de type N à  $700^\circ\text{C}$ . Une couche de 30 nm d'épaisseur de Fe a été pulvérisée sur le substrat en tant que catalyseur et le  $C_2H_2$  a été utilisé comme source de carbone. Un processus de préchauffage a été effectué avant la croissance des nanotubes de carbone et le substrat a été refroidi à température ambiante. Jang et al. [I.153] ont fabriqué un capteur de  $NH_3$  avec des MWCNTs alignés latéralement. Un morceau de Si de type N fortement dopée avec une couche de  $SiO_2$  sur le dessus a été utilisé comme substrat. Les électrodes de Nb ont été déposées et gravées sur le substrat. Le catalyseur et l'oxyde ont ensuite été déposés et gravés par décollage (lift-off) pour être alignés aux électrodes, où la couche d'oxyde supérieure est présentée comme une couche barrière pour la croissance verticale et l'exposition au gaz, couvrant la partie supérieure d'une couche de Co catalytique. Les MWCNTs alignés à travers de l'espace entre les électrodes ont crû dans un système de CVD thermique avec traversée électrique.

Des méthodes assez récentes consistent à déposer les nanotubes de carbone dispersés dans des solutions. Celle qui se démarque dans cette dernière catégorie est la méthode d'impression par jet d'encre. Kordás et al [I.154] ont développé l'impression à jet d'encre potentiellement rentable pour générer des motifs de MWCNTs conducteurs sur papier et des surfaces polymériques. Ils ont utilisé une imprimante à jet d'encre commerciale pour former un motif conducteur qui a été trouvé sensible à de très fortes concentrations de divers gaz ou vapeurs telles que l'eau  $H_2O$ , le  $NH_3$  et des alcools. Un détecteur similaire a été fabriqué par Dua et al [I.155]-[I.156] qui a utilisé une imprimante de bureau à jet d'encre pour imprimer un film de SWCNTs dissous dans l'eau et du Triton X-100 sur un substrat de PET (de l'anglais polyethylene terephthalate). On discutera un peu plus de cette méthode dans les chapitres II et IV.

### **4.3.- Différents types de capteurs de gaz à base de nanotubes de carbone**

Dans cette partie les capteurs seront classés plutôt par le mécanisme de détection utilisé.

#### **4.3.1.- Capteurs de gaz à base de FET avec CNTs semiconducteurs**

Du fait que les SWCNTs peuvent être semiconducteurs ou métalliques, si deux contacts métalliques sont pris à chaque extrémité d'un SWCNT semiconducteur, le dispositif métal / SWCNT / métal présente les caractéristiques d'un transistor de type P. Par conséquent, la réponse de la résistance des CNTs à l'absorption des gaz peut être détectée avec des transistors à effet de champ (FET, de l'anglais Field Effect Transistor) [I.100], [I.125], [I.157]-[I.159]. Kong et al. [I.100] ont construit un transistor avec un seul SWCNT semiconducteur, pour la détection chimique. Le dispositif a été fabriqué par la croissance contrôlée (par CVD) de SWCNTs individuels sur des substrats SiO<sub>2</sub>/Si avec des motifs (îlots) de catalyseur. Le polysilicium de la face arrière agit comme grille du transistor. La Figure I-5 nous rappelle la réponse trouvée avec cette expérience.

Someya et al. [I.157] ont caractérisé l'influence de l'absorption d'alcools sur la résistance du SWCNT en utilisant la même structure de transistor. Les mesures ont été effectuées sous un flux d'azote sec avec ou sans addition de vapeur d'alcool. Ils ont mesuré le courant de drain en fonction du temps lors de l'exposition à différentes vapeurs d'alcool saturées à température ambiante. Un temps de récupération court (quelques secondes seulement) et une excellente répétabilité peuvent être obtenus si la tension de grille est éliminée brièvement, puis restaurée avant le prochain cycle. Les MWCNTs ont montré aussi une haute sensibilité à quelques gaz spécifiques [I.125], [I.158].

#### **4.3.2.- Capteurs de gaz avec deux charges résistives à base de CNTs**

La variation de résistance des CNT à l'exposition au gaz peut également être détectée par deux charges résistives avec une tension continue. Les électrodes interdigitées sont généralement appliquées dans ce type de capteurs pour fournir de plus grandes zones de détection et des contacts suffisants entre les électrodes et les CNT enrobés [I.160]. Valentini et al. [I.161] ont conçu une résistance en serpentins de CNTs pour la détection de divers gaz tels que NO<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Le capteur a été fabriqué par photolithographie définissant électrodes interdigitées de Pt sur un substrat de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, puis des films de CNTs ont crû sur le substrat en utilisant une CVD améliorée par plasma radiofréquence (RF PECVD) avec du Ni comme catalyseur. En résumé, l'exposition au NO<sub>2</sub> diminue considérablement la résistance électrique; l'exposition au NH<sub>3</sub>, à l'H<sub>2</sub>O, au C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> et à l'éthanol augmente la

résistance électrique; l'exposition au CO ne modifie pas la résistance. En supprimant toute exposition de gaz, la résistance initiale est restaurée.

#### **4.3.3.- Chambre d'ionisation améliorée avec CNTs pour la détection de gaz**

Dans le cas de capteurs de gaz chimiques, il est difficile de détecter les molécules de gaz qui ont une faible énergie d'absorption. Un capteur de gaz par ionisation est basé sur les caractéristiques primitives d'ionisation des gaz détectés. L'ionisation du gaz détecté est provoquée par les collisions des molécules avec des électrons accélérés. Il n'y a pas d'absorption et d'interaction chimique entre le dispositif et les molécules concernées. Par conséquent, il n'y a pas de limitation pour identifier les gaz ayant une faible énergie d'absorption et un transfert de charge faible avec les matériaux de détection. La détection des gaz inertes ou des mélanges peut être facilement atteinte par la chambre d'ionisation. Cependant, quelques inconvénients des capteurs de gaz par ionisation classique sont leurs architectures encombrantes, une forte consommation d'énergie et la tension de claquage, ce qui est inefficace et risqué pendant leur fonctionnement. Les nanotubes de carbone, grâce à leur structure bien définie en forme de pointe, peut induire un facteur important d'amélioration du champ et ainsi augmenter intensivement le champ électrique autour des pointes pour initier la décharge en couronne à très basse tension [I.162]. Par conséquent, l'effet d'absorption du gaz sur leurs propriétés d'émission de champ et les capteurs de gaz d'ionisation amélioré avec les CNTs ont attiré une grande quantité des travaux de recherche [I.163]-[I.170].

#### **4.3.4.- Résonateur à base de CNTs**

Le changement des propriétés électriques des CNTs lors d'une exposition aux gaz peut également être appliqué à un capteur résonateur. Chopra et al. [I.102], [I.171] ont fabriqué un résonateur à disque circulaire avec des SWCNT enrobées sur le dessus du disque. La conception de la sonde est représentée sur la Figure I-9.

Lorsque le résonateur à base de nanotubes de carbone est exposé à certaines vapeurs, le changement de la constante diélectrique du disque circulaire avec des CNTs placés sur le dessus se traduit dans un décalage de fréquence de résonance. La Figure I-10 montre la réponse du capteur aux différents gaz. Le capteur est capable de détecter une large gamme de vapeurs, notamment de NH<sub>3</sub>, CO, N<sub>2</sub>, He, O<sub>2</sub> et Ar avec de faibles concentrations. Du fait

que les différents gaz ont causé des décalages différents de la fréquence de résonance, on peut dire que le capteur a une bonne sélectivité de détection.

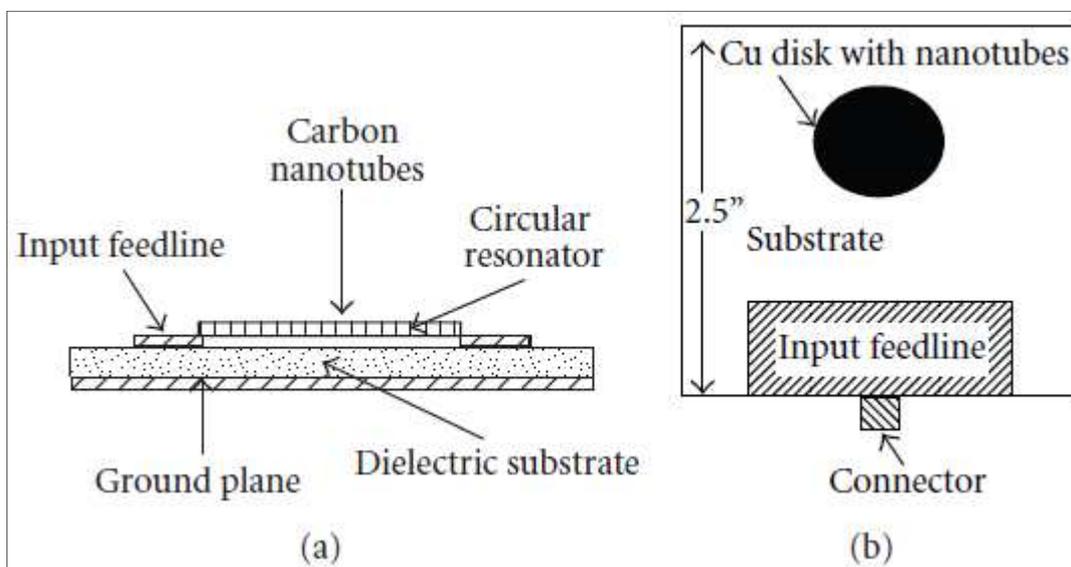


Figure I-9.- (a) Schéma de la vue de face du circuit du résonateur. (b) Vue de dessus de l'échantillon du résonateur revêtu de nanotubes de carbone [I.102].

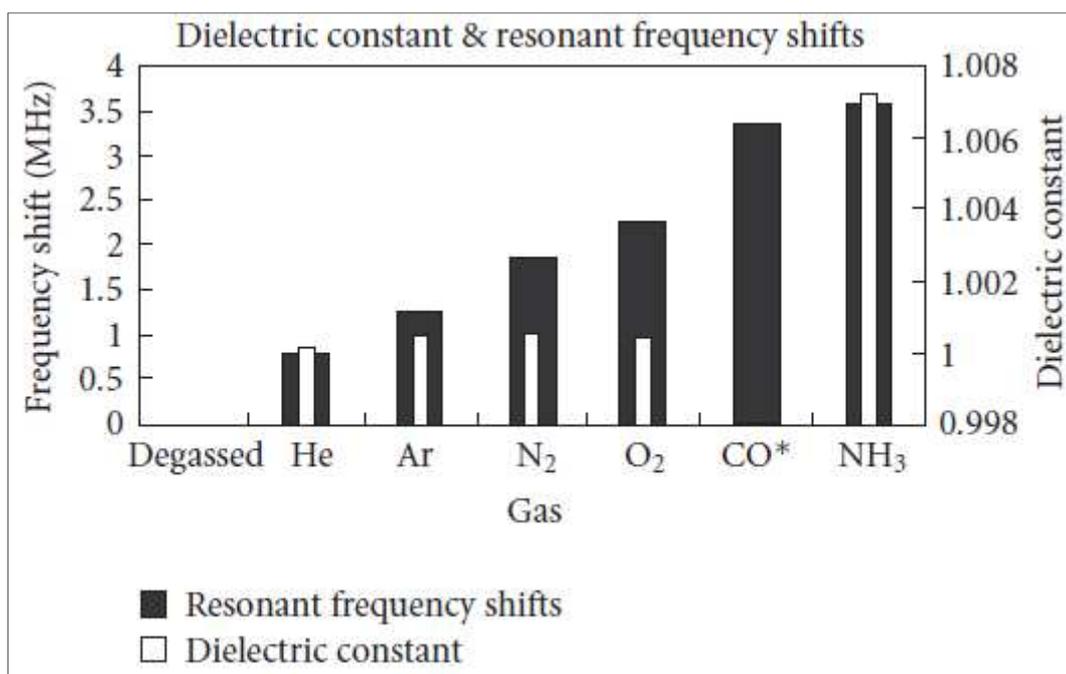


Figure I-10.- Décalage de la fréquence de résonance (barres noires) et les constantes diélectriques (barres blanches) de divers gaz polaires et non polaires [I.102].

Ong et al. [I.172] ont construit un capteur de gaz sans fil basé sur un circuit résonnant L-C (inductance-condensateur), avec des composites de MWCNT-SiO<sub>2</sub> comme couche de

détection. La Figure I-11 montre la structure du capteur. Il est composé d'un circuit résonnant LC qui est imprimé et revêtu d'une première couche de protection électrique isolante de  $\text{SiO}_2$ , suivi d'une deuxième couche de MWCNT- $\text{SiO}_2$ , sensible au gaz, avec la matrice  $\text{SiO}_2$  agissant physiquement pour lier les MWCNTs au capteur. Lorsque le capteur est exposé à des gaz divers, la permittivité relative  $\epsilon_r'$  et la conductivité (proportionnelle à  $\epsilon_r''$ ) des MWCNTs changent, ce qui entraîne la variation de la permittivité complexe efficace du revêtement et donc la fréquence de résonance du capteur. On constate que le décalage dû à la variation du  $\epsilon_r''$  des nanotubes est moins importante lorsque le capteur est exposé au  $\text{CO}_2$ , ou au  $\text{NH}_3$  (qui sont des gaz réducteurs) et plus important lorsqu'il est exposé à  $\text{O}_2$  (qui est un agent oxydant). Ceci peut être expliqué par la nature de type P des MWCNTs. Le changement de la permittivité  $\epsilon_r'$  des nanotubes lors de l'exposition aux gaz a été causé par la différence de permittivité entre les agents et les MWCNTs.

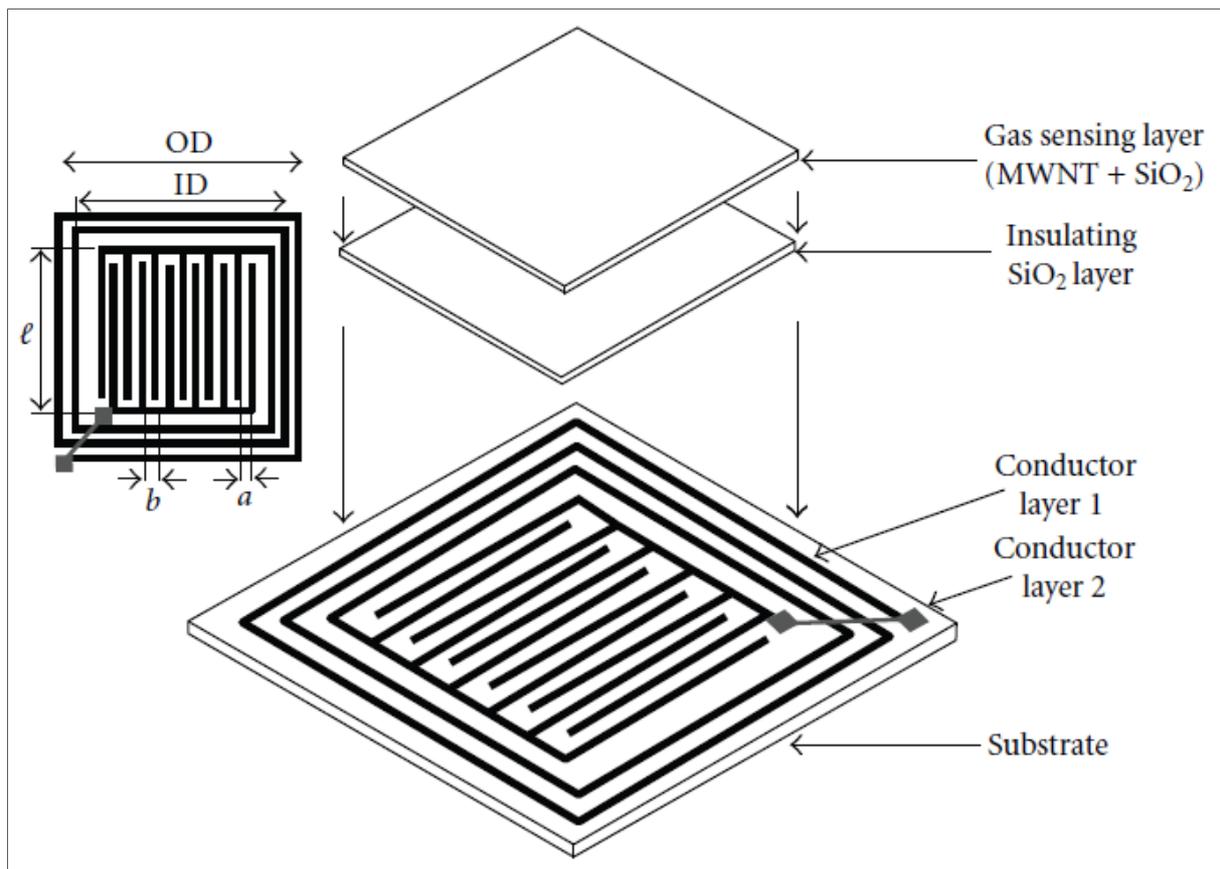


Figure I-11.- Schéma du capteur de gaz avec MWCNTs. Une paire inductance-condensateur interdigité défini par photolithographie sur un PCB revêtu de cuivre [I.172].

Toujours sur le même principe de fonctionnement, on peut imaginer des structures résonantes différentes, et avec l'utilisation des techniques de fabrication assez récentes comme l'impression par jet d'encre, pour réaliser une nouvelle génération de capteurs de gaz. Ce type de capteurs sera étudié de manière plus approfondie dans le Chapitre IV : mais nous pouvons citer notamment les travaux du Prof. Tentzeris qui depuis quelques années développe des composants passifs sur des substrats flexibles par jet d'encre pour des applications RF.

Un des premiers prototypes a été réalisé en 2011 par Lee et al. [I.173]. Le principe est d'utiliser un dispositif passif (antenne) fonctionnant à des fréquences élevées, puis une désadaptation en imprimant des films de PABS-SWCNT sur un morceau de ligne de transmission en tant que charge (Figure I-12). Ces premiers résultats de l'équipe de Tentzeris ont démontré l'effet capacitif de films de nanotubes de carbone et l'impact de la résistance, principalement en transmission. Ces deux effets provoquent un décalage et changent la fréquence de résonance. Dans le même papier, ils ont montré comme résultat, un changement de la fréquence de résonance de 300 MHz de l'antenne quand elle est soumise à 25 ppm de  $\text{NH}_3$ .

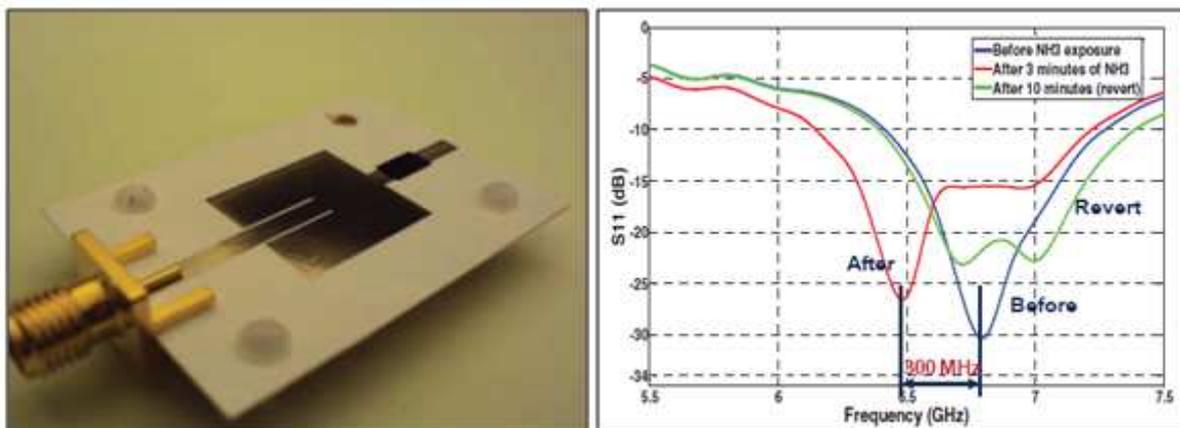


Figure I-12.- Antenne patch avec une charge (stub) contenant des PABS-SWCNTs (gauche). Mesure de la perte de retour, montrant un décalage de la fréquence de résonance de 300 MHz lorsqu'ils sont exposés à 25 ppm d'ammoniac (droite) [I.173].

## **5.- Conclusion**

Ce chapitre est constitué de trois parties.

Dans la première partie, nous avons décrit les technologies les plus répandues des capteurs de gaz. Ces technologies sont encore présentes car les performances obtenues sont bonnes et leur présence commerciale est assez importante même actuellement. Cependant, nous avons vu que ces technologies présentent quelques limitations par rapport à la température de fonctionnement et à leur consommation. En effet, les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques ont été conçus principalement pour l'utilisation dans l'industrie où ils fonctionnaient à des températures assez élevées. Actuellement, le besoin de contrôle dans les habitacles ou les endroits fréquentés par l'homme exige des capteurs fonctionnant à température ambiante.

De plus, les capteurs doivent être maintenant portables, communicants et avoir une basse consommation. Pour atteindre ces objectifs, il est nécessaire d'utiliser des matériaux qui nous permettent de basculer vers une technologie de fabrication à bas coût pour créer des dispositifs miniatures et conformables. Les mécanismes de détection doivent être basse consommation pendant le fonctionnement des dispositifs. Ces objectifs conduisent au développement d'une nouvelle génération des capteurs de gaz, plus intégrés, plus sensibles et fonctionnant à température ambiante, d'où l'intérêt de l'utilisation des nanotubes de carbone.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, on a décrit les propriétés générales ainsi que les méthodes de fabrication des nanotubes de carbone. Ces propriétés font d'eux, un candidat idéal pour des applications dans différents domaines de la recherche, dont les capteurs de gaz.

La troisième et dernière partie présente un état de l'art des capteurs de gaz à base de nanotubes de carbone. Plusieurs travaux ont démontré leur sensibilité aux gaz avec plusieurs techniques de détection. Parmi celles-ci, la technique du décalage de la fréquence de résonance nous paraît intéressante pour réaliser des capteurs passifs aux fréquences RF compatibles avec une interrogation sans fil. Il reste donc à trouver une technologie qui permettra de fabriquer des dispositifs à bas coût.

Parmi les technologies de prototypage rapide, le jet d'encre est celle qui nous paraît la plus raisonnable pour fabriquer des structures de base ainsi que pour déposer les couches

actives contenant des nanotubes de carbone. C'est donc, la technologie jet d'encre que nous présenterons dans le chapitre suivant.

## 6.- Références

- [I.1] S. Jonda, M. Fleischer, and H. Meixner, "Temperature control of semiconductor metal-oxide gas sensors by means of fuzzy logic," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 34, no. 1–3, pp. 396–400, Aug. 1996.
- [I.2] H. Windischmann and P. Mark, "A Model for the Operation of a Thin-Film SnO<sub>x</sub> Conductance-Modulation Carbon Monoxide Sensor," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 126, no. 4, pp. 627–633, Apr. 1979.
- [I.3] L. N. Yannopoulos, "A p-type semiconductor thick film gas sensor," *Sensors and Actuators*, vol. 12, no. 3, pp. 263–273, Oct. 1987.
- [I.4] C. Fujimoto, Y. Hayakawa, and A. Ono, "Evaluation of the efficiency of deodorants by semiconductor gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 32, no. 3, pp. 191–194, Jun. 1996.
- [I.5] M. A. Martín, J. P. Santos, H. Vásquez, and J. A. Agapito, "Study of the interferences of NO<sub>2</sub> and CO in solid state commercial sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 58, no. 1–3, pp. 469–473, Sep. 1999.
- [I.6] X. Vilanova, E. Llobet, R. Alcubilla, J. E. Sueiras, and X. Correig, "Analysis of the conductance transient in thick-film tin oxide gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 31, no. 3, pp. 175–180, Mar. 1996.
- [I.7] Z. Tang, S. K. H. Fung, D. T. W. Wong, P. C. H. Chan, J. K. O. Sin, and P. W. Cheung, "An integrated gas sensor based on tin oxide thin-film and improved micro-hotplate," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 46, no. 3, pp. 174–179, May 1998.
- [I.8] C. Di Natale, F. Davide, G. Faglia, and P. Nelli, "Study of the effect of the sensor operating temperature on SnO<sub>2</sub>-based sensor-array performance," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 23, no. 2–3, pp. 187–191, Feb. 1995.
- [I.9] D. Girardin, F. Berger, A. Chambaudet, and R. Planade, "Modelling of SO<sub>2</sub> detection by tin dioxide gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 43, no. 1–3, pp. 147–153, Sep. 1997.
- [I.10] P. Romppainen, V. Lanttp, and S. Leppävouri, "Effect of water vapour on the CO response behaviour of tin dioxide sensors in constant temperature and temperature-pulsed modes of operation," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 1, no. 1–6, pp. 73–78, Jan. 1990.
- [I.11] A. Heilig, N. Bârsan, U. Weimar, M. Schweizer-Berberich, J. W. Gardner, and W. Göpel, "Gas identification by modulating temperatures of SnO<sub>2</sub>-based thick film sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 43, no. 1–3, pp. 45–51, Sep. 1997.
- [I.12] N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, and T. Seiyama, "Interactions of tin oxide surface with O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>," *Surface Science*, vol. 86, pp. 335–344, Jul. 1979.
- [I.13] F. Berger, M. Fromm, A. Chambaudet, and R. Planade, "Tin dioxide-based gas sensors for SO<sub>2</sub> detection: a chemical interpretation of the increase in sensitivity obtained after a primary detection," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 45, no. 3, pp. 175–181, Dec. 1997.
- [I.14] R. Ionescu, A. Vancu, and F. Buta, "Diode-like SnO<sub>2</sub> gas detection devices," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 43, no. 1–3, pp. 126–131, Sep. 1997.
- [I.15] W. Göpel, K. D. Schierbaum, D. Schmeisser, and H. D. Wiemhöfer, "Prototype chemical sensors for the selective detection of O<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> in gases," *Sensors and*

- Actuators*, vol. 17, no. 3–4, pp. 377–384, May 1989.
- [I.16] Z. Tang, G. Jiang, P. C. H. Chan, J. K. O. Sin, and S. S. Lau, “Theory and experiments on r.f. sputtered tin oxide thin-films for gas sensing applications,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 43, no. 1–3, pp. 161–164, Sep. 1997.
- [I.17] K.-D. Schierbaum, “Engineering of oxide surfaces and metal/oxide interfaces for chemical sensors: recent trends,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 24, no. 1–3, pp. 239–247, Mar. 1995.
- [I.18] S. G. Ansari, Z. A. Ansari, M. R. Kadam, R. N. Karekar, and R. C. Aiyer, “The effect of humidity on an SnO<sub>2</sub> thick-film planar resistor,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 21, no. 3, pp. 159–163, Sep. 1994.
- [I.19] A. Karthigeyan, R. P. Gupta, K. Scharnagl, M. Burgmair, M. Zimmer, S. K. Sharma, and I. Eisele, “Low temperature NO<sub>2</sub> sensitivity of nano-particulate SnO<sub>2</sub> film for work function sensors,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 78, no. 1–3, pp. 69–72, Aug. 2001.
- [I.20] M. C. Horrillo, P. Serrini, J. Santos, and L. Manes, “Influence of the deposition conditions of SnO<sub>2</sub> thin films by reactive sputtering on the sensitivity to urban pollutants,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 45, no. 3, pp. 193–198, Dec. 1997.
- [I.21] A. Katsuki and K. Fukui, “H<sub>2</sub> selective gas sensor based on SnO<sub>2</sub>,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 52, no. 1–2, pp. 30–37, Sep. 1998.
- [I.22] X. Zhou, Y. Xu, Q. Cao, and S. Niu, “Metal-semiconductor ohmic contact of SnO<sub>2</sub>-based ceramic gas sensors,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 41, no. 1–3, pp. 163–167, Jun. 1997.
- [I.23] D.-D. Lee, B.-K. Sohn and D.-S. Ma, “Low power thick film CO gas sensors,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 12, no. 4, pp. 441–447, Dec. 1987.
- [I.24] G.-J. Li, X.-H. Zhang, and S. Kawi, “Relationships between sensitivity, catalytic activity, and surface areas of SnO<sub>2</sub> gas sensors,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 60, no. 1, pp. 64–70, Nov. 1999.
- [I.25] L. Sangaletti, L. E. Depero, A. Dieguez, G. Marca, J. R. Morante, A. Romano-Rodriguez, and G. Sberveglieri, “Microstructure and morphology of tin dioxide multilayer thin film gas sensors,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 44, no. 1–3, pp. 268–274, Oct. 1997.
- [I.26] A. Friedberger, P. Kreisler, E. Rose, G. Müller, G. Kühner, J. Wöllenstein, and H. Böttner, “Micromechanical fabrication of robust low-power metal oxide gas sensors,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 93, no. 1–3, pp. 345–349, Aug. 2003.
- [I.27] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, “Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub>-based elements,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 3, no. 2, pp. 147–155, Feb. 1991.
- [I.28] M. Radecka, K. Zakrzewska, and M. Rekas, “SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> solid solutions for gas sensors,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 47, no. 1–3, pp. 194–204, Apr. 1998.
- [I.29] X. Lou, C. Peng, X. Wang, and W. Chu, “Gas-sensing properties of nanostructured SnO<sub>2</sub>-based sensor synthesized with different methods,” *Vacuum*, vol. 81, no. 7, pp. 883–889, Feb. 2007.
- [I.30] B. Quan, F. Liu, R. Liu, L. Chen, Y. He, and B. Wang, “Study on Formaldehyde Gas Sensor Based on SnO<sub>2</sub> with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO Doping,” *Rare Metal Materials And Engineering*, vol. 35, no. A03, pp. 129–131, 2006.
- [I.31] L. A. Patil and D. R. Patil, “Heterocontact type CuO-modified SnO<sub>2</sub> sensor for

- the detection of a ppm level H<sub>2</sub>S gas at room temperature,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 120, no. 1, pp. 316–323, Dec. 2006.
- [I.32] D. Koziej, K. Thomas, N. Barsan, F. Thibault-Starzyk, and U. Weimar, “Influence of annealing temperature on the CO sensing mechanism for tin dioxide based sensors—Operando studies,” *Catalysis Today*, vol. 126, no. 1–2, pp. 211–218, Aug. 2007.
- [I.33] S. Lee, G.-G. Lee, J. Kim, and S.-J. L. Kang, “A novel process for fabrication of SnO<sub>2</sub>-based thick film gas sensors,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 123, no. 1, pp. 331–335, Apr. 2007.
- [I.34] Q. Dong, H. Su, J. Xu, and D. Zhang, “Influence of hierarchical nanostructures on the gas sensing properties of SnO<sub>2</sub> biomorphic films,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 123, no. 1, pp. 420–428, Apr. 2007.
- [I.35] G. Korotcenkov, I. Blinov, V. Brinzari, and J. R. Stetter, “Effect of air humidity on gas response of SnO<sub>2</sub> thin film ozone sensors,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 122, no. 2, pp. 519–526, Mar. 2007.
- [I.36] G. Neri, A. Bonavita, G. Rizzo, S. Galvagno, N. Pinna, M. Niederberger, S. Capone, and P. Siciliano, “Towards enhanced performances in gas sensing: SnO<sub>2</sub> based nanocrystalline oxides application,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 122, no. 2, pp. 564–571, Mar. 2007.
- [I.37] A. Salehi and M. Gholizade, “Gas-sensing properties of indium-doped SnO<sub>2</sub> thin films with variations in indium concentration,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 89, no. 1–2, pp. 173–179, Mar. 2003.
- [I.38] Z. Tianshu, P. Hing, Y. Li, and Z. Jiancheng, “Selective detection of ethanol vapor and hydrogen using Cd-doped SnO<sub>2</sub>-based sensors,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 60, no. 2–3, pp. 208–215, Nov. 1999.
- [I.39] G. S. V. Coles, G. Williams, and B. Smith, “The effect of oxygen partial pressure on the response of tin (IV) oxide based gas sensors,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 24, no. 4, p. 633, Apr. 1991.
- [I.40] M. Egashira, Y. Shimizu, Y. Takao, and S. Sako, “Variations in I–V characteristics of oxide semiconductors induced by oxidizing gases,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 35, no. 1–3, pp. 62–67, Sep. 1996.
- [I.41] I. Sayago, J. Gutiérrez, L. Arés, J. I. Robla, M. C. Horrillo, J. Getino, J. Rino, and J. A. Agapito, “The effect of additives in tin oxide on the sensitivity and selectivity to NO<sub>x</sub> and CO,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 26, no. 1–3, pp. 19–23, 1995.
- [I.42] W. K. Choi, S. K. Song, J. S. Cho, Y. S. Yoon, D. Choi, H.-J. Jung, and S. K. Koh, “H<sub>2</sub> gas-sensing characteristics of SnO<sub>x</sub> sensors fabricated by a reactive ion-assisted deposition with/without an activator layer,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 40, no. 1, pp. 21–27, May 1997.
- [I.43] A. Galdikas, A. Mironas, D. Senulienā, and A. Šetkus, “CO-gas-induced resistance switching in SnO<sub>2</sub>/ultrathin Pt sandwich structure,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 32, no. 2, pp. 87–92, May 1996.
- [I.44] H. Fukuda, K. Kasama, and S. Nomura, “Highly sensitive MISFET sensors with porous Pt–SnO<sub>2</sub> gate electrode for CO gas sensing applications,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 64, no. 1–3, pp. 163–168, Jun. 2000.
- [I.45] R. K. Sharma, Z. Tang, P. C. H. Chan, J. K. O. Sin, and I.-M. Hsing, “Compatibility of CO gas sensitive SnO<sub>2</sub>/Pt thin film with silicon integrated circuit processing,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 64, no. 1–3, pp. 49–53, Jun. 2000.

- [I.46] P. C. H. Chan, G. Yan, L. Sheng, R. K. Sharma, Z. Tang, J. K. O. Sin, I.-M. Hsing, and Y. Wang, "An integrated gas sensor technology using surface micro-machining," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 82, no. 2–3, pp. 277–283, Feb. 2002.
- [I.47] D.-D. Lee and W.-Y. Chung, "Gas-sensing characteristics of SnO<sub>2-x</sub> thin film with added Pt fabricated by the dipping method," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 20, no. 3, pp. 301–305, Dec. 1989.
- [I.48] F.-J. Schmitte and G. Wiegler, "Conductivity behaviour of thick-film tin dioxide gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 4, no. 3–4, pp. 473–477, Jun. 1991.
- [I.49] J. Klöber, M. Ludwig, and H. A. Schneider, "Effects of thickness and additives on thin-film SnO<sub>2</sub> gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 3, no. 1, pp. 69–74, Jan. 1991.
- [I.50] K. D. Schierbaum, U. K. Kirner, J. F. Geiger, and W. Göpel, "Schottky-barrier and conductivity gas sensors based upon Pd/SnO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub>," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 4, no. 1–2, pp. 87–94, May 1991.
- [I.51] M. Sauvan and C. Pijolat, "Selectivity improvement of SnO<sub>2</sub> films by superficial metallic films," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 58, no. 1–3, pp. 295–301, Sep. 1999.
- [I.52] D. Kohl, "Surface processes in the detection of reducing gases with SnO<sub>2</sub>-based devices," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 18, no. 1, pp. 71–113, Jun. 1989.
- [I.53] A. Galdikas, V. Jasutis, S. Kačiulis, G. Mattoño, A. Mironas, V. Olevano, D. Senulienė, and A. Šetkus, "Peculiarities of surface doping with Cu in SnO<sub>2</sub> thin film gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 43, no. 1–3, pp. 140–146, Sep. 1997.
- [I.54] H.-E. Endres, W. Göttler, R. Hartinger, S. Drost, W. Hellmich, G. Müller, C. B. Braunmühl, A. Krenkow, C. Perego, and G. Sberveglieri, "A thin-film SnO<sub>2</sub> sensor system for simultaneous detection of CO and NO<sub>2</sub> with neural signal evaluation," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 36, no. 1–3, pp. 353–357, Oct. 1996.
- [I.55] C. Cobianu, C. Savaniu, O. Buiu, D. Dascalu, M. Zaharescu, C. Parlog, A. van den Berg, and B. Pecz, "Tin dioxide sol-gel derived thin films deposited on porous silicon," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 43, no. 1–3, pp. 114–120, Sep. 1997.
- [I.56] S. Zhao, P. Wei, and S. Chen, "Enhancement of trimethylamine sensitivity of MOCVD-SnO<sub>2</sub> thin film gas sensor by thorium," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 62, no. 2, pp. 117–120, Feb. 2000.
- [I.57] N. Yamazoe, Y. Kurokawa, and T. Seiyama, "Effects of additives on semiconductor gas sensors," *Sensors and Actuators*, vol. 4, pp. 283–289, 1983.
- [I.58] P. Ivanov, E. Llobet, F. Blanco, A. Vergara, X. Vilanova, I. Gracia, C. Cané, and X. Correig, "On the effects of the materials and the noble metal additives to NO<sub>2</sub> detection," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 118, no. 1–2, pp. 311–317, Oct. 2006.
- [I.59] P. Ivanov, J. Hubalek, K. Malysz, J. Prášek, X. Vilanova, E. Llobet, and X. Correig, "A route toward more selective and less humidity sensitive screen-printed SnO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> gas sensitive layers," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 100, no. 1–2, pp. 221–227, Jun. 2004.
- [I.60] D. Davazoglou and K. Georgouleas, "Low Pressure Chemically Vapor Deposited

- WO<sub>3</sub> Thin Films for Integrated Gas Sensor Applications,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 4, pp. 1346–1350, Apr. 1998.
- [I.61] C. Cantalini, M. Pelino, H. T. Sun, M. Faccio, S. Santucci, L. Lozzi, and M. Passacantando, “Cross sensitivity and stability of NO<sub>2</sub> sensors from WO<sub>3</sub> thin film,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 35, no. 1–3, pp. 112–118, Sep. 1996.
- [I.62] W. Qu and W. Wlodarski, “A thin-film sensing element for ozone, humidity and temperature,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 64, no. 1–3, pp. 42–48, Jun. 2000.
- [I.63] J., Tommie L. Royster, D. Chatterjee, G. R. Paz-Pujalt, and C. A. Marrese, “Fabrication and evaluation of thin-film solid-state sensors for hydrogen sulfide detection,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 53, no. 3, pp. 155–162, Dec. 1998.
- [I.64] L. J. LeGore, K. Snow, J. D. Galipeau, and J. F. Vetelino, “The optimization of a tungsten trioxide film for application in a surface acoustic wave gas sensor,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 35, no. 1–3, pp. 164–169, Sep. 1996.
- [I.65] B. Frühberger, M. Grunze, and D. J. Dwyer, “Surface chemistry of H<sub>2</sub>S-sensitive tungsten oxide films,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 31, no. 3, pp. 167–174, Mar. 1996.
- [I.66] E. P. S. Barrett, G. C. Georgiades, and P. A. Sermon, “The mechanism of operation of WO<sub>3</sub>-based H<sub>2</sub>S sensors,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 1, no. 1–6, pp. 116–120, Jan. 1990.
- [I.67] W. Qu and W. Wlodarski, “A thin-film sensing element for ozone, humidity and temperature,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 64, no. 1–3, pp. 42–48, Jun. 2000.
- [I.68] A. A. Tomchenko, V. V. Khatko, and I. L. Emelianov, “WO<sub>3</sub> thick-film gas sensors,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 46, no. 1, pp. 8–14, Jan. 1998.
- [I.69] Y.-K. Chung, M.-H. Kim, W.-S. Um, H.-S. Lee, J.-K. Song, S.-C. Choi, K.-M. Yi, M.-J. Lee, and K.-W. Chung, “Gas sensing properties of WO<sub>3</sub> thick film for NO<sub>2</sub> gas dependent on process condition,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 60, no. 1, pp. 49–56, Nov. 1999.
- [I.70] T. S. Kim, Y. B. Kim, K. S. Yoo, G. S. Sung, and H. J. Jung, “Sensing characteristics of dc reactive sputtered WO<sub>3</sub> thin films as an NO<sub>x</sub> gas sensor,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 62, no. 2, pp. 102–108, Feb. 2000.
- [I.71] C. Cantalini, W. Wlodarski, Y. Li, M. Passacantando, S. Santucci, E. Comini, G. Faglia, and G. Sberveglieri, “Investigation on the O<sub>3</sub> sensitivity properties of WO<sub>3</sub> thin films prepared by sol–gel, thermal evaporation and r.f. sputtering techniques,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 64, no. 1–3, pp. 182–188, Jun. 2000.
- [I.72] Y. Zhao, Z.-C. Feng, and Y. Liang, “Pulsed laser deposition of WO<sub>3</sub>-base film for NO<sub>2</sub> gas sensor application,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 66, no. 1–3, pp. 171–173, Jul. 2000.
- [I.73] X. Wang, N. Miura, and N. Yamazoe, “Study of WO<sub>3</sub>-based sensing materials for NH<sub>3</sub> and NO detection,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 66, no. 1–3, pp. 74–76, Jul. 2000.
- [I.74] L. Chen and S. C. Tsang, “Ag doped WO<sub>3</sub>-based powder sensor for the detection of NO gas in air,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 89, no. 1–2, pp. 68–75, Mar. 2003.
- [I.75] Y.-D. Wang, Z.-X. Chen, Y.-F. Li, Z.-L. Zhou and X.-H. Wu, “Electrical and

- gas-sensing properties of  $\text{WO}_3$  semiconductor material,” *Solid-State Electronics*, vol. 45, no. 5, pp. 639–644, May 2001.
- [I.76] X. Wang, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Miura, and N. Yamazoe, “Spin-coated thin films of  $\text{SiO}_2$ – $\text{WO}_3$  composites for detection of sub-ppm  $\text{NO}_2$ ,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 45, no. 2, pp. 141–146, Dec. 1997.
- [I.77] G. Lu, N. Miura, and N. Yamazoe, “Stabilized zirconia-based sensors using  $\text{WO}_3$  electrode for detection of  $\text{NO}$  or  $\text{NO}_2$ ,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 65, no. 1–3, pp. 125–127, Jun. 2000.
- [I.78] K. Galatsis, Y. X. Li, W. Wlodarski, E. Comini, G. Sberveglieri, C. Cantalini, S. Santucci, and M. Passacantando, “Comparison of single and binary oxide  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{WO}_3$  sol–gel gas sensors,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 83, no. 1–3, pp. 276–280, Mar. 2002.
- [I.79] L. Zheng, M. Xu, and T. Xu, “ $\text{TiO}_{2-x}$  thin films as oxygen sensor,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 66, no. 1–3, pp. 28–30, Jul. 2000.
- [I.80] R. K. Sharma, M. C. Bhatnagar, and G. L. Sharma, “Mechanism of highly sensitive and fast response Cr doped  $\text{TiO}_2$  oxygen gas sensor,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 45, no. 3, pp. 209–215, Dec. 1997.
- [I.81] R. M. Geatches, A. V. Chadwick, and J. D. Wright, “Single-crystal metal oxide gas sensors,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 4, no. 3–4, pp. 467–472, Jun. 1991.
- [I.82] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Y. X. Li, W. Wlodarski, and M. K. Ghantasala, “Sensitivity enhancement towards ethanol and methanol of  $\text{TiO}_2$  films doped with Pt and Nb,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 64, no. 1–3, pp. 169–174, Jun. 2000.
- [I.83] I. Hayakawa, Y. Iwamoto, K. Kikuta, and S. Hirano, “Gas sensing properties of platinum dispersed- $\text{TiO}_2$  thin film derived from precursor,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 62, no. 1, pp. 55–60, Jan. 2000.
- [I.84] G. Sberveglieri, E. Comini, G. Faglia, M. Z. Atashbar, and W. Wlodarski, “Titanium dioxide thin films prepared for alcohol microsensor applications,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 66, no. 1–3, pp. 139–141, Jul. 2000.
- [I.85] Y. Yamada, Y. Seno, Y. Masuoka, T. Nakamura, and K. Yamashita, “ $\text{NO}_2$  sensing characteristics of Nb doped  $\text{TiO}_2$  thin films and their electronic properties,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 66, no. 1–3, pp. 164–166, Jul. 2000.
- [I.86] U. Kirner, K. D. Schierbaum, W. Göpel, B. Leibold, N. Nicoloso, W. Weppner, D. Fischer, and W. F. Chu, “Low and high temperature  $\text{TiO}_2$  oxygen sensors,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 1, no. 1–6, pp. 103–107, Jan. 1990.
- [I.87] N. Yamamoto, S. Tonomura, T. Matsouka, and H. Tsubomara, “A study on a palladium-titanium oxide Schottky diode as a detector for gaseous components,” *Surface Science*, vol. 92, no. 2–3, pp. 400–406, Feb. 1980.
- [I.88] L. E. Depero, M. Ferroni, V. Guidi, G. Marca, G. Martinelli, P. Nelli, L. Sangaletti, and G. Sberveglieri, “Preparation and micro-structural characterization of nanosized thin film of  $\text{TiO}_2$ – $\text{WO}_3$  as a novel material with high sensitivity towards  $\text{NO}_2$ ,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 36, no. 1–3, pp. 381–383, Oct. 1996.
- [I.89] D.-S. Lee, S.-D. Han, S.-M. Lee, J.-S. Huh, and D.-D. Lee, “The  $\text{TiO}_2$ -adding effects in  $\text{WO}_3$ -based  $\text{NO}_2$  sensors prepared by coprecipitation and precipitation method,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 65, no. 1–3, pp. 331–335, Jun. 2000.

- [I.90] M. Ferroni, V. Guidi, G. Martinelli, P. Nelli, and G. Sberveglieri, “Gas-sensing applications of W–Ti–O-based nanosized thin films prepared by r.f. reactive sputtering,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 44, no. 1–3, pp. 499–502, Oct. 1997.
- [I.91] N. O. Savage, S. A. Akbar, and P. K. Dutta, “Titanium dioxide based high temperature carbon monoxide selective sensor,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 72, no. 3, pp. 239–248, Feb. 2001.
- [I.92] S. R. Morrison, “Chemical sensors,” in *Wiley: Semiconductor Sensors - Simon M. Sze*, New York, 1994, pp. 383–413.
- [I.93] S. M. Sze, *Wiley: Semiconductor Sensors - Simon M. Sze*. New York, 1994.
- [I.94] S. M. Stefanova, “Gas sensing properties of rf sputtered WO<sub>3</sub> thin films,” Universitat Politècnica de Catalunya, 2004.
- [I.95] A. Cirera Hernández, “New Technologies and their Characterization for Nanostructured SnO<sub>2</sub> Gas Sensor Devices,” Universitat de Barcelona, Barcelona SPAIN, 2000.
- [I.96] Y. Xu, X. Zhou, and O. T. Sorensen, “Oxygen sensors based on semiconducting metal oxides: an overview,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 65, no. 1–3, pp. 2–4, Jun. 2000.
- [I.97] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, 1991.
- [I.98] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications*. Academic Press, 1996.
- [I.99] J. Che, T. Çagin, and W. A. Godard. III, “Thermal conductivity of carbon nanotubes,” *Nanotechnology*, vol. 11, no. 2, p. 65, Jun. 2000.
- [I.100] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai, “Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors,” *Science*, vol. 287, no. 5453, pp. 622–625, Jan. 2000.
- [I.101] C. Cantalini, L. Valentini, I. Armentano, L. Lozzi, J. M. Kenny, and S. Santucci, “Sensitivity to NO<sub>2</sub> and cross-sensitivity analysis to NH<sub>3</sub>, ethanol and humidity of carbon nanotubes thin film prepared by PECVD,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 95, no. 1–3, pp. 195–202, Oct. 2003.
- [I.102] S. Chopra, K. McGuire, N. Gothard, A. M. Rao, and A. Pham, “Selective gas detection using a carbon nanotube sensor,” *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 11, pp. 2280–2282, Sep. 2003.
- [I.103] C. Rutherglen, D. Jain, and P. Burke, “Nanotube electronics for radiofrequency applications,” *Nat Nano*, vol. 4, no. 12, pp. 811–819, Dec. 2009.
- [I.104] A. M. Cassell and J. Li, “Carbon Nanotube Based Interconnect Technology: Opportunities and Challenges,” in *Micro- and Opto-Electronic Materials and Structures: Physics, Mechanics, Design, Reliability, Packaging*, E. Suhir, Y. C. Lee, and C. P. Wong, Eds. Springer US, 2007, pp. A181–A204.
- [I.105] “Carbon nanotube,” *Wikipedia, the free encyclopedia*.
- [I.106] K. Banerjee, H. Li, and N. Srivastava, “Current Status and Future Perspectives of Carbon Nanotube Interconnects,” in *8th IEEE Conference on Nanotechnology, 2008. NANO '08*, 2008, pp. 432–436.
- [I.107] Y. Li, D. Mann, M. Rolandi, W. Kim, A. Ural, S. Hung, A. Javey, J. Cao, D. Wang, E. Yenilmez, Q. Wang, J. F. Gibbons, Y. Nishi, and H. Dai, “Preferential Growth of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes by a Plasma Enhanced CVD Method,” *Nano Lett.*, vol. 4, no. 2, pp. 317–321, Feb. 2004.
- [I.108] L. Ding, A. Tselev, J. Wang, D. Yuan, H. Chu, T. P. McNicholas, Y. Li, and J.

- Liu, "Selective Growth of Well-Aligned Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 2, pp. 800–805, Feb. 2009.
- [I.109] C. Ren, W. Zhang, Z. Xu, Z. Zhu, and P. Huai, "Thermal Conductivity of Single-Walled Carbon Nanotubes under Axial Stress," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 13, pp. 5786–5791, Apr. 2010.
- [I.110] T. Yamamoto, K. Watanabe, and E. R. Hernández, "Mechanical Properties, Thermal Stability and Heat Transport in Carbon Nanotubes," in *Carbon Nanotubes*, A. Jorio, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Eds. Springer Berlin Heidelberg, 2007, pp. 165–195.
- [I.111] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, and H. Dai, "Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 1, pp. 96–100, Jan. 2006.
- [I.112] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, and P. L. McEuen, "Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, no. 21, p. 215502, Oct. 2001.
- [I.113] "Conductivité thermique," *Wikipédia*.
- [I.114] D. Tang, L. Sun, J. Zhou, W. Zhou, and S. Xie, "Two possible emission mechanisms involved in the arc discharge method of carbon nanotube preparation," *Carbon*, vol. 43, no. 13, pp. 2812–2816, Nov. 2005.
- [I.115] S. Lebedkin, P. Schweiss, B. Renker, S. Malik, F. Hennrich, M. Neumaier, C. Stoermer, and M. M. Kappes, "Single-wall carbon nanotubes with diameters approaching 6 nm obtained by laser vaporization," *Carbon*, vol. 40, no. 3, pp. 417–423, Mar. 2002.
- [I.116] M. José-Yacamán, M. Miki-Yoshida, L. Rendón, and J. G. Santiesteban, "Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure," *Applied Physics Letters*, vol. 62, no. 2, pp. 202–204, Jan. 1993.
- [I.117] Y. H. Wang, J. Lin, C. H. A. Huan, and G. S. Chen, "Synthesis of large area aligned carbon nanotube arrays from C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> mixture by rf plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Applied Physics Letters*, vol. 79, p. 680, Jul. 2001.
- [I.118] C. J. Lee and J. Park, "Growth and structure of carbon nanotubes produced by thermal chemical vapor deposition," *Carbon*, vol. 39, no. 12, pp. 1891–1896, Oct. 2001.
- [I.119] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, and R. C. Haddon, "Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Science*, vol. 282, no. 5386, pp. 95–98, Oct. 1998.
- [I.120] E. T. Mickelson, C. B. Huffman, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, R. H. Hauge, and J. L. Margrave, "Fluorination of single-wall carbon nanotubes," *Chemical Physics Letters*, vol. 296, no. 1–2, pp. 188–194, Oct. 1998.
- [I.121] B. N. Khare, M. Meyyappan, A. M. Cassell, C. V. Nguyen, and J. Han, "Functionalization of Carbon Nanotubes Using Atomic Hydrogen from a Glow Discharge," *Nano Lett.*, vol. 2, no. 1, pp. 73–77, Jan. 2002.
- [I.122] K. S. Kim, D. J. Bae, J. R. Kim, K. A. Park, K. G. Jeon, S. C. Lim, J.-J. Kim, W. B. Choi, C. Y. Park, and Y. H. Lee, "Band gap engineering of a carbon nanotube by hydrogen functionalization," *Current Applied Physics*, vol. 4, no. 5, pp. 559–562, Aug. 2004.
- [I.123] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, "Fullerene Pipes," *Science*, vol. 280, no. 5367, pp. 1253–1256, May 1998.

- [I.124] B. N. Khare, M. Meyyappan, A. M. Cassell, C. V. Nguyen, and J. Han, "Functionalization of Carbon Nanotubes Using Atomic Hydrogen from a Glow Discharge," *Nano Lett.*, vol. 2, no. 1, pp. 73–77, Jan. 2002.
- [I.125] O. K. Varghese, P. D. Kichambre, D. Gong, K. G. Ong, E. C. Dickey, and C. A. Grimes, "Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 81, no. 1, pp. 32–41, Dec. 2001.
- [I.126] J. Li, Y. Lu, Q. Ye, M. Cinke, J. Han, and M. Meyyappan, "Carbon Nanotube Sensors for Gas and Organic Vapor Detection," *Nano Lett.*, vol. 3, no. 7, pp. 929–933, Jul. 2003.
- [I.127] C. Cantalini, L. Valentini, L. Lozzi, I. Armentano, J. M. Kenny, and S. Santucci, "NO<sub>2</sub> gas sensitivity of carbon nanotubes obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 93, no. 1–3, pp. 333–337, Aug. 2003.
- [I.128] J. Suehiro, G. Zhou, and M. Hara, "Fabrication of a carbon nanotube-based gas sensor using dielectrophoresis and its application for ammonia detection by impedance spectroscopy," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 36, no. 21, p. L109, Nov. 2003.
- [I.129] I. Sayago, E. Terrado, E. Lafuente, M. C. Horrillo, W. K. Maser, A. M. Benito, R. Navarro, E. P. Urriolabeitia, M. T. Martinez, and J. Gutierrez, "Hydrogen sensors based on carbon nanotubes thin films," *Synthetic Metals*, vol. 148, no. 1, pp. 15–19, Jan. 2005.
- [I.130] C. Cantalini, L. Valentini, I. Armentano, J. M. Kenny, L. Lozzi, and S. Santucci, "Carbon nanotubes as new materials for gas sensing applications," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no. 6, pp. 1405–1408, 2004.
- [I.131] H.-Q. Nguyen and J.-S. Huh, "Behavior of single-walled carbon nanotube-based gas sensors at various temperatures of treatment and operation," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 117, no. 2, pp. 426–430, Oct. 2006.
- [I.132] S. G. Wang, Q. Zhang, D. J. Yang, P. J. Sellin, and G. F. Zhong, "Multi-walled carbon nanotube-based gas sensors for NH<sub>3</sub> detection," *Diamond and Related Materials*, vol. 13, no. 4–8, pp. 1327–1332, Apr. 2004.
- [I.133] L. H. Nguyen, T. V. Phi, P. Q. Phan, H. N. Vu, C. Nguyen-Duc, and F. Fossard, "Synthesis of multi-walled carbon nanotubes for NH<sub>3</sub> gas detection," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 37, no. 1–2, pp. 54–57, Mar. 2007.
- [I.134] M. Arab, F. Berger, F. Picaud, C. Ramseyer, J. Glory, and M. Mayne-L'Hermite, "Direct growth of the multi-walled carbon nanotubes as a tool to detect ammonia at room temperature," *Chemical Physics Letters*, vol. 433, no. 1–3, pp. 175–181, Dec. 2006.
- [I.135] J.-R. Huang, M.-Q. Li, Z.-Y. Huang, and J.-H. Liu, "A novel conductive humidity sensor based on field ionization from carbon nanotubes," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 133, no. 2, pp. 467–471, Feb. 2007.
- [I.136] Y. D. Lee, W.-S. Cho, S.-I. Moon, Y.-H. Lee, J. K. Kim, S. Nahm, and B.-K. Ju, "Gas sensing properties of printed multiwalled carbon nanotubes using the field emission effect," *Chemical Physics Letters*, vol. 433, no. 1–3, pp. 105–109, Dec. 2006.
- [I.137] L. Niu, Y. Luo, and Z. Li, "A highly selective chemical gas sensor based on functionalization of multi-walled carbon nanotubes with poly(ethylene glycol)," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 126, no. 2, pp. 361–367, Oct. 2007.
- [I.138] H. C. Wang, Y. Li, and M. J. Yang, "Sensors for organic vapor detection based

- on composites of carbon nanotubes functionalized with polymers,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 124, no. 2, pp. 360–367, Jun. 2007.
- [I.139] H. Chang, J. D. Lee, S. M. Lee, and Y. H. Lee, “Adsorption of NH<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> molecules on carbon nanotubes,” *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 23, pp. 3863–3865, 2001.
- [I.140] J. Zhao, A. Buldum, J. Han, and J. P. Lu, “Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles,” *Nanotechnology*, vol. 13, no. 2, p. 195, Apr. 2002.
- [I.141] S. Peng, K. Cho, P. Qi, and H. Dai, “Ab initio study of CNT NO<sub>2</sub> gas sensor,” *Chemical Physics Letters*, vol. 387, no. 4–6, pp. 271–276, Apr. 2004.
- [I.142] S. Peng and K. Cho, “Ab Initio Study of Doped Carbon Nanotube Sensors,” *Nano Lett.*, vol. 3, no. 4, pp. 513–517, Apr. 2003.
- [I.143] M. R. Sonawane and B. J. Nagare, “Study of Adsorption Properties of O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> on Si-doped Carbon Nanotube Using Density Functional Theory,” *Applied Mechanics and Materials*, vol. 110–116, pp. 315–320, Oct. 2011.
- [I.144] K. Yamamoto, S. Akita, and Y. Nakayama, “Orientation and purification of carbon nanotubes using ac electrophoresis,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 31, no. 8, pp. L34–L36, Aug. 1998.
- [I.145] K. Bubke, H. Gnewuch, M. Hempstead, J. Hammer, and M. L. H. Green, “Optical anisotropy of dispersed carbon nanotubes induced by an electric field,” *Applied Physics Letters*, vol. 71, no. 14, pp. 1906–1908, Oct. 1997.
- [I.146] T. Prasse, J.-Y. Cavaillé, and W. Bauhofer, “Electric anisotropy of carbon nanofibre/epoxy resin composites due to electric field induced alignment,” *Composites Science and Technology*, vol. 63, no. 13, pp. 1835–1841, Oct. 2003.
- [I.147] X. Q. Chen, T. Saito, H. Yamada, and K. Matsushige, “Aligning single-wall carbon nanotubes with an alternating-current electric field,” *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 23, pp. 3714–3716, Jun. 2001.
- [I.148] X. Liu, J. L. Spencer, A. B. Kaiser, and W. M. Arnold, “Electric-field oriented carbon nanotubes in different dielectric solvents,” *Current Applied Physics*, vol. 4, no. 2–4, pp. 125–128, Apr. 2004.
- [I.149] F. Wakaya, T. Nagai, and K. Gamo, “Position control of carbon nanotube using patterned electrode and electric field,” *Microelectronic Engineering*, vol. 63, no. 1–3, pp. 27–31, Aug. 2002.
- [I.150] R. Krupke, F. Hennrich, H. B. Weber, D. Beckmann, O. Hampe, S. Malik, M. M. Kappes, and H. v Löhneysen, “Contacting single bundles of carbon nanotubes with alternating electric fields,” *Appl Phys A*, vol. 76, no. 3, pp. 397–400, Mar. 2003.
- [I.151] J. Suehiro, H. Imakiire, S. Hidaka, W. Ding, G. Zhou, K. Imasaka, and M. Hara, “Schottky-type response of carbon nanotube NO<sub>2</sub> gas sensor fabricated onto aluminum electrodes by dielectrophoresis,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 114, no. 2, pp. 943–949, Apr. 2006.
- [I.152] C. S. Huang, B. R. Huang, Y. H. Jang, M. S. Tsai, and C. Y. Yeh, “Three-terminal CNTs gas sensor for N<sub>2</sub> detection,” *Diamond and Related Materials*, vol. 14, no. 11–12, pp. 1872–1875, Nov. 2005.
- [I.153] Y.-T. Jang, S.-I. Moon, J.-H. Ahn, Y.-H. Lee, and B.-K. Ju, “A simple approach in fabricating chemical sensor using laterally grown multi-walled carbon nanotubes,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 99, no. 1, pp. 118–122, Apr. 2004.
- [I.154] K. Kordás, T. Mustonen, G. Tóth, H. Jantunen, M. Lajunen, C. Soldano, S.

- Talapatra, S. Kar, R. Vajtai, and P. M. Ajayan, "Inkjet Printing of Electrically Conductive Patterns of Carbon Nanotubes," *Small*, vol. 2, no. 8–9, pp. 1021–1025, Aug. 2006.
- [I.155] V. Dua, S. P. Surwade, S. Ammu, S. R. Agnihotra, S. Jain, K. E. Roberts, S. Park, R. S. Ruoff, and S. K. Manohar, "All-Organic Vapor Sensor Using Inkjet-Printed Reduced Graphene Oxide," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, no. 12, pp. 2154–2157, Mar. 2010.
- [I.156] S. Ammu, V. Dua, S. R. Agnihotra, S. P. Surwade, A. Phulgirkar, S. Patel, and S. K. Manohar, "Flexible, All-Organic Chemiresistor for Detecting Chemically Aggressive Vapors," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 10, pp. 4553–4556, Mar. 2012.
- [I.157] T. Someya, J. Small, P. Kim, C. Nuckolls, and J. T. Yardley, "Alcohol Vapor Sensors Based on Single-Walled Carbon Nanotube Field Effect Transistors," *Nano Lett.*, vol. 3, no. 7, pp. 877–881, Jul. 2003.
- [I.158] J. Chung, K.-H. Lee, J. Lee, D. Troya, and G. C. Schatz, "Multi-walled carbon nanotubes experiencing electrical breakdown as gas sensors," *Nanotechnology*, vol. 15, no. 11, p. 1596, Nov. 2004.
- [I.159] J. Sippel-Oakley, H.-T. Wang, B. S. Kang, Z. Wu, F. Ren, A. G. Rinzler, and S. J. Pearton, "Carbon nanotube films for room temperature hydrogen sensing," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 10, p. 2218, Oct. 2005.
- [I.160] T. Ueda, S. Katsuki, K. Takahashi, H. A. Narges, T. Ikegami, and F. Mitsugi, "Fabrication and characterization of carbon nanotube based high sensitive gas sensors operable at room temperature," *Diamond and Related Materials*, vol. 17, no. 7–10, pp. 1586–1589, Jul. 2008.
- [I.161] L. Valentini, C. Cantalini, I. Armentano, J. M. Kenny, L. Lozzi, and S. Santucci, "Highly sensitive and selective sensors based on carbon nanotubes thin films for molecular detection," *Diamond and Related Materials*, vol. 13, no. 4–8, pp. 1301–1305, Apr. 2004.
- [I.162] Z. Hou, D. Xu, and B. Cai, "Ionization gas sensing in a microelectrode system with carbon nanotubes," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 21, p. 213502, Nov. 2006.
- [I.163] A. Modi, N. Koratkar, E. Lass, B. Wei, and P. M. Ajayan, "Miniaturized gas ionization sensors using carbon nanotubes," *Nature*, vol. 424, no. 6945, pp. 171–174, Jul. 2003.
- [I.164] W. A. de Heer, A. Châtelain, and D. Ugarte, "A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source," *Science*, vol. 270, no. 5239, pp. 1179–1180, Nov. 1995.
- [I.165] N. de Jonge, Y. Lamy, K. Schoots, and T. H. Oosterkamp, "High brightness electron beam from a multi-walled carbon nanotube," *Nature*, vol. 420, no. 6914, pp. 393–395, Nov. 2002.
- [I.166] S. J. Kim, "Gas sensors based on Paschen's law using carbon nanotubes as electron emitters," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 39, no. 14, p. 3026, Jul. 2006.
- [I.167] S. Kim, "CNT Sensors for Detecting Gases with Low Adsorption Energy by Ionization," *Sensors*, vol. 6, no. 5, pp. 503–513, May 2006.
- [I.168] J. Wu, H. Liu, Y. Wang, D. Xu, and Y. Zhang, "A MEMS-based ionization gas sensor using carbon nanotubes and dielectric barrier," in *3rd IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, 2008. NEMS 2008*, 2008, pp. 824–827.
- [I.169] A. Wadhawan, R. E. Stallcup, K. F. Stephens, J. M. Perez, and I. A. Akwani, "Effects of O<sub>2</sub>, Ar, and H<sub>2</sub> gases on the field-emission properties of single-walled

- and multiwalled carbon nanotubes,” *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 12, pp. 1867–1869, Sep. 2001.
- [I.170] Y. Zhang, J. Liu, X. Li, and C. Zhu, “The structure optimization of the carbon nanotube film cathode in the application of gas sensor,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 128, no. 2, pp. 278–289, Apr. 2006.
- [I.171] S. Chopra, A. Pham, J. Gaillard, A. Parker, and A. M. Rao, “Carbon-nanotube-based resonant-circuit sensor for ammonia,” *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 24, pp. 4632–4634, Jun. 2002.
- [I.172] K. G. Ong, K. Zeng, and C. A. Grimes, “A wireless, passive carbon nanotube-based gas sensor,” *IEEE Sensors Journal*, vol. 2, no. 2, pp. 82–88, Apr. 2002.
- [I.173] H. Lee, K. Naishadham, M. M. Tentzeris, and G. Shaker, “A novel highly-sensitive antenna-based “smart skin” gas sensor utilizing carbon nanotubes and inkjet printing,” in *2011 IEEE International Symposium on Antennas and Propagation (APSURSI)*, 2011, pp. 1593–1596.



## **Chapitre II : La technologie de jet d'encre pour l'impression des composants multi-matériaux**

## **1.- Introduction**

Dans le premier chapitre, nous avons présenté différentes technologies et méthodes de fabrication des capteurs de gaz. Parmi ces technologies, nous nous intéressons plus particulièrement dans ce deuxième chapitre à présenter la technologie jet d'encre car c'est une technologie assez récente de prototypage rapide à faible coût. Elle est présente dans plusieurs domaines de la recherche fondamentale et appliquée grâce à sa facilité d'utilisation et sa versatilité.

Dans le but de fabriquer un capteur de gaz à faible coût et à basse consommation, nous nous intéressons particulièrement à cette technologie car, comme nous montrerons plus tard, elle nous permet d'obtenir une résolution de fabrication correcte, de pouvoir fabriquer des dispositifs rapidement sur des substrats rigides et flexibles et de pouvoir utiliser différents types de solutions pour le dépôt. Son utilisation dans le domaine de l'électronique RF est une rupture car on peut imaginer des dispositifs passifs ou à très basse consommation, réalisés pour un coût extrêmement faible.

Dans ce chapitre nous discuterons de manière assez vaste de son intérêt et de ses différents modes de fonctionnement. Nous présenterons aussi l'équipement dont on dispose au sein du laboratoire XLIM, ses caractéristiques principales et la prise en main, en montrant les configurations et réglages à considérer. En dernier, nous montrerons les étapes principales du procédé de fabrication ainsi que quelques structures imprimées.

## 2.- Intérêts du prototypage rapide par jet d'encre

Le prototypage est un outil de conception qui permet l'optimisation itérative des produits, en évaluant les aspects de la fabricabilité à une plus grande échelle ou la compatibilité des différentes pièces, généralement en effectuant une série de tests conceptuels et fonctionnels. Le prototypage rapide se distingue des autres procédés classiques par l'absence de dispositifs de moulage, de pressage ou d'outillage en général.

Les prototypes ont donc un rôle important dans la démarche industrielle menant de l'idée et/ou de la conception à la réalisation du produit final. Ils permettent de visualiser à chaque étape les erreurs éventuelles et de les corriger. Les corrections et les changements, qui sont inévitables dans toute phase de conception, nécessitent de fabriquer un nouveau prototype. Les prototypes réels (ou tangibles) passent généralement d'abord par une phase de prototypage virtuel, qui permet d'avoir le modèle tridimensionnel du produit sur l'ordinateur, par l'application d'outils de modélisation CAO (Conception Assistée par Ordinateur). Ils nous permettent de faire des simulations, des calculs, des analyses par éléments ou volumes finis, des essais de matériaux, des conditions d'utilisation, des modifications sur les formes et les dimensions et des animations.

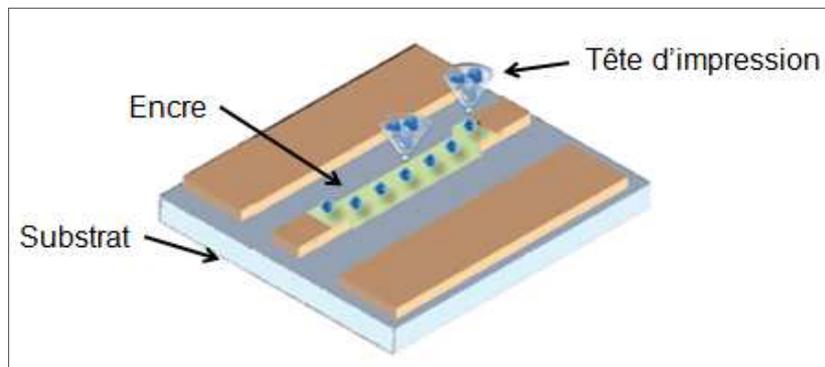


Figure II-1.- Impression d'un circuit par technologie jet d'encre [II.1]

Parmi les méthodes de prototypage rapide, la technologie de jet d'encre est encore peu présente dans l'industrie mais elle connaît actuellement un fort développement. C'est une méthode numérique de fabrication de structures « bi » ou « tri » dimensionnelles par dépôts successifs (couche par couche), sur un support (substrat), de micro gouttelettes d'une solution (encre), éjectée par l'intermédiaire d'une buse mobile (par des mouvements absolus ou

relatifs) dans les trois axes x, y et z (Figure II-1). Les machines de prototypage rapide de ce type fonctionnent comme une imprimante jet d'encre de bureau, hormis la possibilité de générer une impression en trois dimensions.

## **2.1.- Présentation de la technologie jet d'encre**

### **2.1.1.- Historique**

L'impression par jet de matière est un procédé d'impression sans contact reposant sur la formation des gouttes par rupture d'un jet de fluide continu, sous l'effet d'une petite perturbation telle qu'une onde de pression. Ce phénomène a été décrit pour la première fois par Lord Rayleigh en 1878 [II.2].

Dans les années 60, le docteur Richard G. Sweet de l'université de Stanford [II.3] a montré qu'en appliquant une onde de pression à une buse, l'encre pouvait former des gouttes uniformes et répétables. Il a été ensuite démontré que les gouttes, une fois chargées, pouvaient être déviées par un champ électrique afin de sélectionner les gouttes déposées sur le substrat. Cette technologie est le principe de l'impression par jet continu (« CIJ » de l'anglais Continuous Ink Jet). Dans les années 70, les informaticiens de chez IBM ont breveté la technologie d'impression jet d'encre pour remplacer les imprimantes matricielles trop bruyantes et ont commercialisé l'imprimante IBM 4640 Ink-jet [II.4].

Parallèlement, le professeur Hertz [II.5] de l'université technologique de Lund en Suède développe la technologie « Gray scale » offrant la possibilité d'imprimer en niveaux de gris, en faisant varier la taille des gouttes à chaque éjection. Cette invention, brevetée par Iris Graphics and Stork, permet d'imprimer des images de plus grande qualité [II.4].

En 1977, se développe le procédé appelé goutte à la demande (« DOD » de l'anglais Drop On Demand), où la goutte n'est générée que si elle est désirée sur le support, ce qui évite un système complexe de récupération des gouttes déviées. Sur ce principe, les scientifiques de chez Canon [II.6], [II.7] et Hewlett Packard développent simultanément le principe de jet d'encre thermique (« TIJ » de l'anglais Thermal Inkjet), Bubblejet [II.8] pour Canon et Thinkjet pour HP. Puis en 1990, Epson parvient à développer sa propre technique de tête d'impression piézoélectrique lui permettant d'être aujourd'hui un des acteurs principaux du marché des imprimantes bureautiques.

Le jet d'encre (ou plus généralement de matière), principalement utilisé dans l'industrie du graphisme, est actuellement en plein essor dans de nombreux autres domaines de haute technologie. Les possibilités qu'offre ce procédé additif sont intéressantes pour diverses applications industrielles, notamment en microélectronique, où la non pollution, la précision et l'économie de matière sont des éléments primordiaux.

En ce qui concerne l'environnement industriel, le jet d'encre est un procédé développé en 1992 [II.9]. La conception est basée sur un fichier CAO, facilement modifiable dans lequel l'objet est structuré en différentes strates. A l'origine, l'encre n'était pas directement éjectée de l'imprimante pour fabriquer la pièce. Une solution de liant était déposée sur un lit de poudre métallique ou céramique et réagissait sélectivement avec la poudre selon un motif défini [II.10], [II.11]. Cette méthode, appelée le 3D-Printing (3DPTM) est toujours utilisée et permet de créer une architecture tridimensionnelle en déposant des couches de poudre successives, suivi du dépôt du liant. Le procédé se termine en éliminant la poudre non liée et en consolidant la pièce formée par un traitement thermique.

Par la suite, d'autres méthodes ont été développées pour réaliser des objets 3D en éjectant directement la suspension du matériau désiré. L'impression jet d'encre en particulier a été développée par Evans & al. pour imprimer des suspensions de poudres céramiques [II.12], [II.13]. Simultanément, De Rossi et al. développent un prototype d'imprimante jet d'encre pour réaliser des micro-dispositifs à base de polymères conjugués [II.14], [II.15]. Par la suite, les applications de l'impression jet d'encre tendent à se diversifier. Ainsi actuellement le jet d'encre est appliqué dans le domaine de l'électronique organique pour la réalisation de transistors organiques à couches minces (OTFTs de l'anglais Organic Thin-Film Transistors) [II.16]-[II.26], de dispositifs ou diodes électroluminescentes organiques (OLEDs, de l'anglais Organic Light-Emitting Diodes/Devices) [II.27]-[II.36], de cellules solaires [II.37]-[II.45], mais aussi dans le domaine de la bioélectronique pour des applications biologiques ou pharmaceutiques [II.46]-[II.49].

### **2.1.2.- Applications du jet d'encre dans le domaine RF**

Comme nous venons de le voir, le jet d'encre est présent dans plusieurs domaines de la recherche et de l'industrie, pour le prototypage ou la fabrication à plus grande échelle. Notamment les applications dans le domaine de la microélectronique sont relativement vastes.

Plus spécifiquement, cette technologie est présente dans la fabrication de dispositifs RF ou l'électronique des hautes fréquences en général, notamment dans la fabrication d'antennes, de résonateurs, de filtres et de capteurs. Dans cette partie nous regarderons plus précisément les antennes et circuits RF et nous discuterons des capteurs dans le dernier chapitre.

Antennes : il existe différents travaux qui montrent l'utilisation de la technologie d'impression jet d'encre dans la fabrication des antennes. Les différents auteurs ont réussi à fabriquer tout type d'antennes : monopôle et dipôle, de mono bande jusqu'à quadri-bande, avec des formes 2D ou 3D avec par exemple des antennes en forme « d'origami ».

La technologie jet d'encre permet de jouer avec différents types de substrats, avec notamment une tendance à utiliser les substrats flexibles et donc, des substrats comme le papier, le Kapton, le PET (de l'anglais Poly-Ethylene Terephthalate) ou autres types de substrats plastiques. Très récemment les substrats textiles ont été ajoutés à cette liste, quelques travaux ont montré la possibilité de fabriquer des composants électroniques sur des tissus grâce à différentes technologies dont le jet d'encre mais aussi par sérigraphie (screen printing), l'impression par aérosol, la centrifugation ou une combinaison de ces techniques.

Nous discuterons brièvement des antennes et circuits réalisés par jet d'encre car ce n'est pas le but de cette thèse, mais nous citerons quelques travaux intéressants.

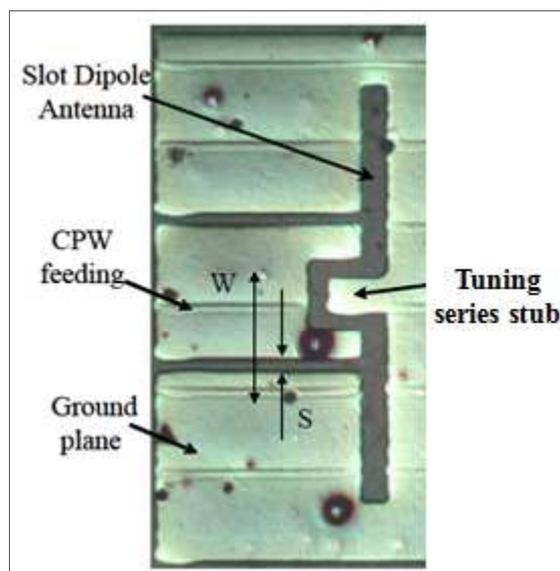


Figure II-2.- Antenne dipôle fabriquée par jet d'encre sur un substrat PET [II.50].

Commençons par le travail de Hettak et al. [II.50], qui ont fabriqué une antenne dipôle à 60 GHz pour des applications ISM (instrumentation scientifique et médicale). La structure a été imprimée en utilisant une solution de nanoparticules d'argent sur un substrat de PET. Tout d'abord, il fallait préparer la surface du PET pour l'impression en utilisant la technique de polymérisation par plasma. Le design est montré sur la Figure II-2. L'antenne est alimentée par un accès coplanaire et la fréquence est ajustée en réglant la largeur de la ligne de transmission principale (W) et le gap entre la ligne de signal et les lignes de masse (S).

De façon un peu plus complexe, Ahmed et al. [II.51] ont conçu et fabriqué une antenne multi bande capable de couvrir les bandes GSM 900, GPS, ISM, Bluetooth, WLAN et WiMAX standard centrées respectivement aux fréquences 1.2 (GSM, GPS), 2.0 (UMTS), 2.6 (WLAN, ISM, Bluetooth) et 3.4 GHz (WiMAX). L'antenne a été imprimée en déposant cinq couches d'une encre de nanoparticules d'argent sur un substrat de Kapton de 110  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Elle a été conçue avec 4 anneaux de forme triangulaire (Figure II-3). Grâce à la souplesse du Kapton, l'idée était aussi qu'elle soit conformable. Donc, quelques tests de performances dans différentes configurations ont été effectués.



Figure II-3.- Antenne fabriquée par jet d'encre sur un substrat de Kapton en différentes configurations. Configuration planeaire (gauche), configuration convexe (centre), configuration concave (droite) [II.51].

L'antenne a été repliée pour lui donner une forme convexe puis concave en l'attachant à une mousse avec des rayons différents. Les auteurs ont trouvé des décalages en fréquence

due à l'effet de la courbure de la structure mais aucune dégradation importante dans les caractéristiques de rayonnement n'a été observée.

Dans le même esprit, Whittow et al. [II.52] ont fabriqué une antenne patch sur un substrat textile (tissu) avec une fréquence de fonctionnement de 2.4 GHz. Le substrat utilisé est un tissu standard 65% polyester 35% coton, qui est un mélange courant pour les vêtements quotidiens. Pour créer une surface plus uniforme pour les procédés d'impression, le tissu est prétraité avec une couche intermédiaire déposée par sérigraphie. Cette couche sert d'interface et transforme la rugosité de surface relativement élevée ( $> 150 \mu\text{m}$ ) en remplissant les micro-tresses ou micro-maillage du tissu. Le Fabink UV-IF1, est une pâte d'interface imprimable par sérigraphie à base de polyuréthane. Cette pâte est durcissable à l'UV, de sorte qu'elle ne nécessite pas d'étape de chauffage thermique. L'épaisseur moyenne de la couche d'interface est de  $100 \mu\text{m}$  avec une rugosité de  $5 \mu\text{m}$ . La métallisation a été effectuée avec une encre de nanoparticules d'argent. Contrairement aux travaux précédents qui utilisaient cinq couches, il a été constaté que l'impression de deux couches d'argent donne la performance optimale. Ce dépôt a une épaisseur de  $3 \mu\text{m}$ .

La Figure II-4 montre les étapes de fabrication pour obtenir une antenne patch imprimée par jet d'encre sur un substrat textile. Le dépôt de la couche d'interface est suivi d'une étape de durcissement par UV. Puis, les deux couches conductrices d'argent sont déposées séquentiellement et ensuite durcies thermiquement simultanément pour créer une unique couche conductrice d'argent.

Après mesures, les résultats indiquent que des niveaux raisonnables d'efficacité ont été obtenus avec une seule couche d'encre et ils ont été améliorés par l'impression de la seconde couche. De façon similaire au travail précédent, l'antenne a été testée sous conditions de courbure. Pour cela, elle a été collée extérieurement (configuration concave), dans deux positions différentes (verticale et horizontale), à un cylindre avec deux rayons différents 70 mm et 125 mm. Les auteurs ont trouvé que les performances de l'antenne n'ont pas changé de manière significative après pliage sur le cylindre de 125 mm de rayon (par rapport à l'antenne plate), ce qui indique que le jet d'encre et les couches d'interface constituent une structure cohésive, sans endommager la surface conductrice. En revanche, dans le cas du cylindre de 70 mm de rayon; une antenne avec une seule couche imprimée ne fonctionne pas, et une avec deux couches imprimées le fonctionnement est très dégradé. Ce qui permet de conclure que le

placement de l'antenne pour minimiser le rayon de courbure par rapport à la charge d'alimentation est souhaitable (position horizontale).

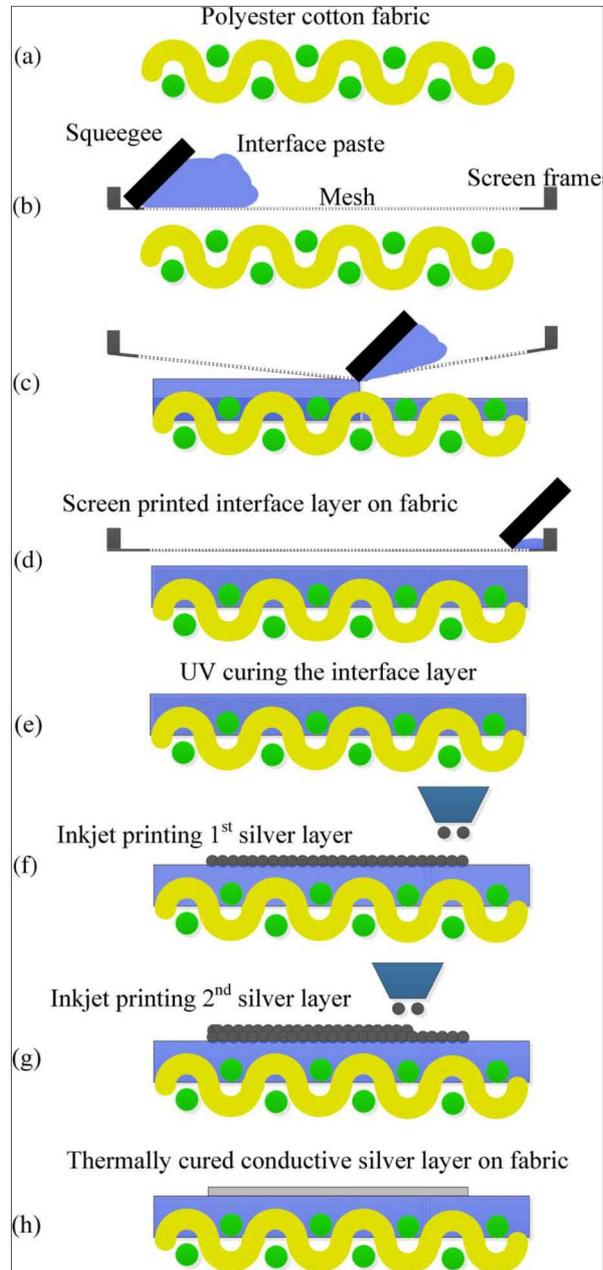


Figure II-4.- Schéma du processus de fabrication d'une antenne imprimée par jet d'encre sur un substrat textile. (a) Vue en coupe de tissu polyester-coton standard. (b)-(d) l'étape de sérigraphie pour déposer la couche d'interface sur le dessus de polyester-coton. (e) l'étape du durcissement UV de la couche d'interface sérigraphiée. (f)-(g) Impression jet d'encre de deux couches conductrices d'argent. (h) étape de durcissement thermique pour solidifier la couche d'argent imprimé. [II.52].

Hayes et al. [II.53] ont fabriqué une antenne microruban « origami » auto-pliable. L'idée de ce type de structure est de manipuler les antennes planaires pour obtenir des formes 3D souhaitées à la manière d'un origami. Pour illustrer cette transformation d'une structure 2D en une structure 3D, ils ont choisi deux modes de réalisation: une ligne de transmission microruban qui se transforme en une antenne monopôle et une antenne patch microruban qui se transforme en un monopôle lors d'une exposition à la lumière. Pour l'actionnement, ils ont utilisé des polymères à mémoire de forme (SMP – Shape Memory Polymer). Les SMPs sont un groupe de matériaux qui reprennent les formes préprogrammées lorsqu'ils sont exposés à un stimulus (par exemple, la chaleur).

Les films rétractables par chaleur sont un exemple commercial pertinent d'un polymère à mémoire de forme. Ce type de films se rétrécit lorsqu'il est chauffé au-dessus de la température de transition vitreuse du polymère qui comprend la feuille [II.54]. Une fois activé, le processus est irréversible. Ce processus d'auto-piage permet aux substrats polymères uniformes de se replier en quelques secondes en différentes géométries définies par des charnières (Figure II-5). Les «charnières» sont tout simplement des motifs imprimés d'encre noire avec des imprimantes de bureau commerciales. L'encre noire absorbe la lumière plus efficacement que le reste de la feuille, et donc provoque que le polymère sous l'encre se réchauffe localement en réponse à l'exposition à une lumière intense.

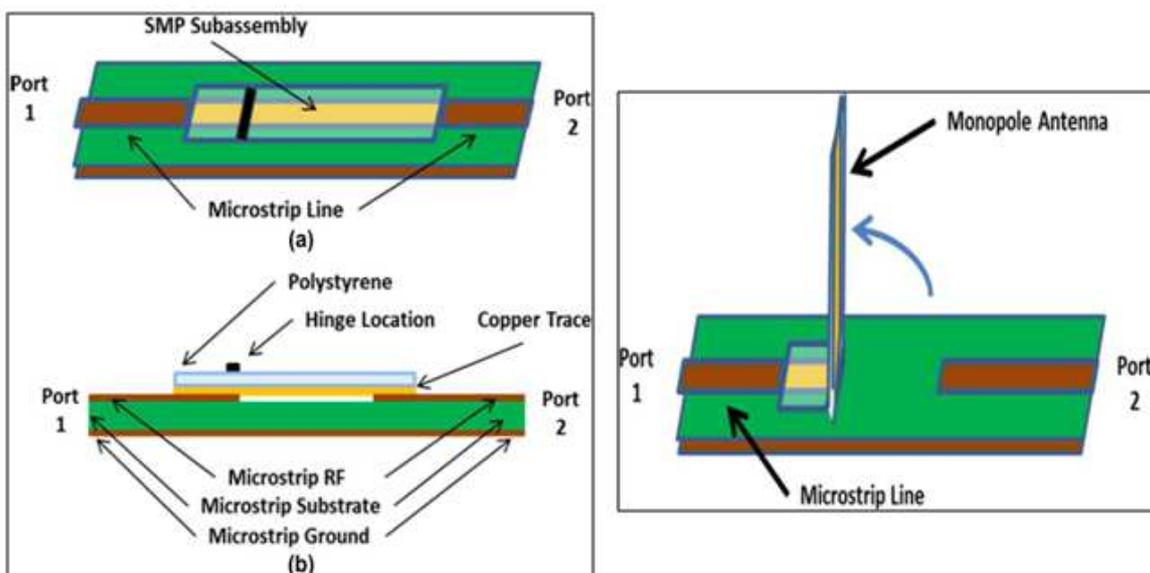


Figure II-5.- Ligne de transmission microruban avec du polystyrène sous-assemblé, avant d'activation par lumière (gauche). Antenne monopôle reconfiguré à partir de la ligne de transmission microruban grâce à une section de polystyrène activé par lumière (droite) [II.53].

Le substrat utilisé est un substrat PTFE (Polytétrafluoroéthylène, RT/duroid 5870), et le SMP utilisé est une feuille de polystyrène commercial (Grafix Shrink Film). Le polystyrène a été marqué avec de l'encre noire [II.55] pour que seules les zones sous l'encre puissent se rétrécir. Lorsqu'il est soumis à la lumière, l'ensemble de la feuille polymère se penche vers la lumière et s'écarte du deuxième port de la ligne de transmission. La trace de cuivre de l'ensemble du polystyrène se déconnecte de la partie de la ligne de transmission qui mène au port 2. En conséquence, les deux ports deviennent isolés électriquement. La trace de cuivre sur le polystyrène forme une antenne monopôle avec une orientation de 90° par rapport au substrat. La Figure II-6 montre cette transformation de la ligne de transmission microruban en une antenne monopôle.

En utilisant la même approche, les auteurs ont conçu un circuit de polystyrène qui se reconfigure à partir d'une antenne patch microruban en une antenne monopôle. Comme nous observons dans la Figure II-7, la ligne de transmission alimente nominalement l'antenne patch. Lorsque le pont est soumis à la lumière, la ligne se plie et s'éloigne de l'élément patch pour former une antenne monopôle avec une orientation de 90° par rapport au substrat.

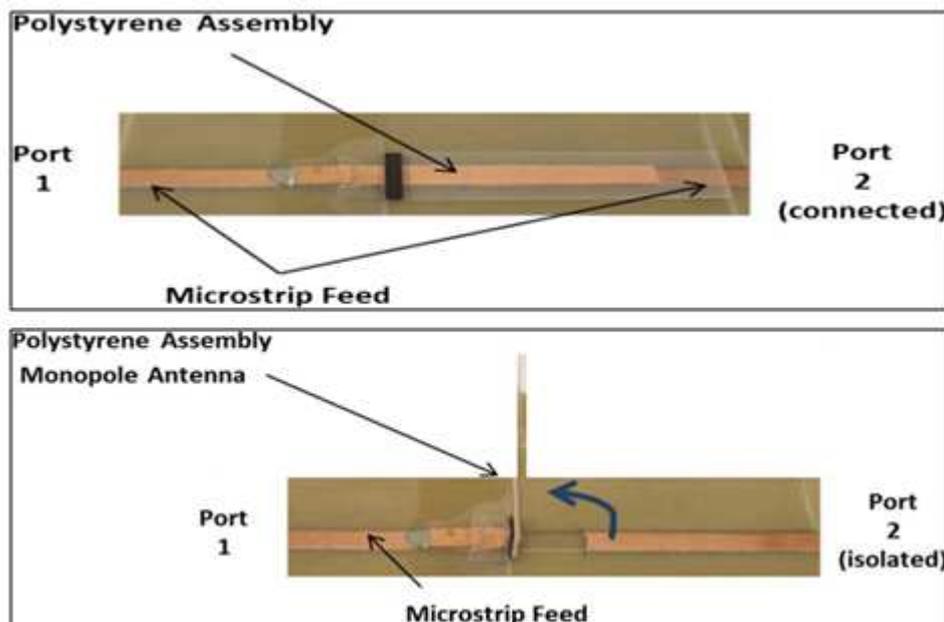


Figure II-6.- Ligne de transmission microruban avec du polystyrène (avant l'activation par lumière). La ligne noire est une encre toner d'une imprimante de bureau qui correspond à la charnière (haut). La même ligne reconfigurée (après activation par lumière) en une antenne monopôle (bas) [II.53].

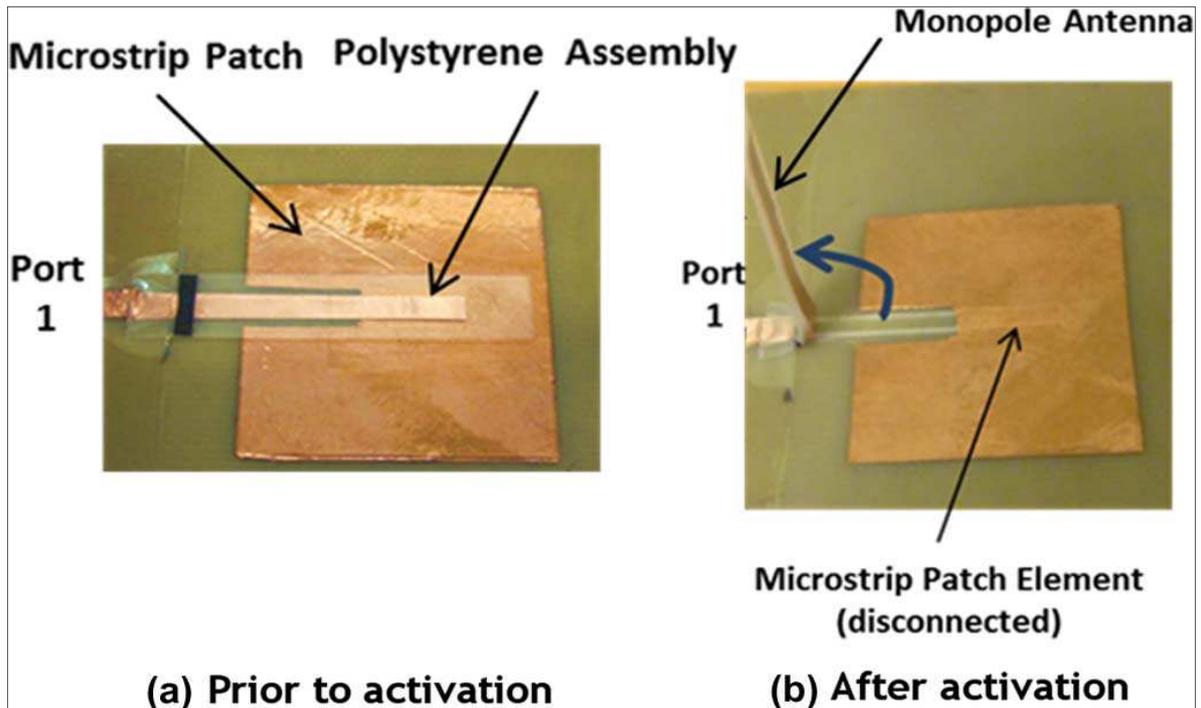


Figure II-7.- Antenne patch microruban avant l'activation (a) reconfiguré en une antenne monopôle après l'activation (b) [II.53].

Farooqui et al. [II.56] ont imprimé une antenne 3D isotrope avec une électronique embarquée pour des applications de capteurs sans fil. Même s'il y avait quelques travaux sur le design d'une antenne en forme de cube [II.57], il n'y avait aucune démonstration réelle d'un système imprimé par jet d'encre qui comprenait l'antenne et l'électronique sous une forme 3D. Ils ont démontré pour la première fois, une antenne en forme de cube imprimé sur papier avec l'électronique de commande complètement intégrées à l'intérieur du cube.

L'antenne est un dipôle sur une structure de cube de telle sorte que chaque face du cube a une certaine partie de l'élément rayonnant qui émet en phase avec les autres faces. Comme l'objectif est d'obtenir un diagramme de rayonnement isotrope, un dipôle  $1.5 \lambda_0$  a été imprimé sur le cube de dimensions  $13 \text{ mm} * 13 \text{ mm} * 13 \text{ mm}$ . Bien que l'antenne ait été conçue en 3D, elle est imprimée en 2D par jet d'encre sur un substrat de papier qui est ensuite plié dans sa forme 3D (Figure II-8).

Pour disposer l'antenne sur la surface du cube, des méandres ont été dessinés. L'antenne est connectée à un circuit émetteur à 2,4 GHz (Figure II-8). Afin d'évaluer la performance de l'antenne avec l'électronique embarquée, le diagramme de rayonnement de

l'antenne a été mesurée dans un état actif (alimenté par la puce émettrice). Les auteurs ont montré que sa performance n'est pas affectée par la présence du circuit intégré.

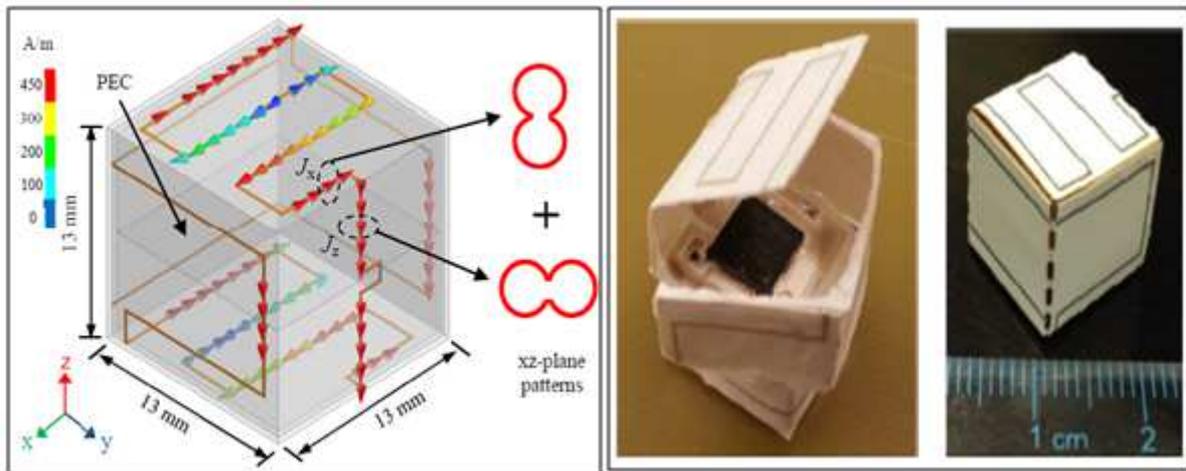


Figure II-8.- Schéma de l'antenne 3D proposé avec la distribution de courant, montrant comment le rayonnement à partir des éléments de courant dans différentes directions aide à trouver un motif pratiquement isotrope (gauche). Antenne cube fabriqué avec une ouverture partielle, celle où l'électronique embarquée est visible (droite) [II.56].

Résonateurs et filtres : Cette technologie est aussi présente dans la fabrication des structures telles que les résonateurs pour des applications spécifiques. Hettak et al. [II.58] ont démontré l'utilisation de l'impression jet d'encre comme un outil de fabrication numérique simple, pour la fabrication à faible coût de résonateurs CPW (coplanar waveguide en anglais) sur des substrats flexibles en plastique, pour des applications aux longueurs d'ondes millimétriques. Ces résonateurs pourraient également être utilisés comme éléments de base pour réaliser des filtres millimétriques.

Tehrani et al. [II.59] ont fabriqué des résonateurs en T (T-resonators) pour caractériser des matériaux imprimables et des interconnexions. La structure a été intégrée verticalement sur un substrat de verre isolé électriquement. Elle se compose d'un plan de masse imprimé, d'un substrat diélectrique épais et de composants électroniques. Des vias imprimés par jet d'encre ont été fabriqués et caractérisés. Ensuite, les auteurs ont fabriqué un résonateur microruban en T avec une fréquence de résonance fondamentale à 2,21 GHz pour la caractérisation RF d'un substrat de SU-8 imprimé. En utilisant les harmoniques de la fréquence de résonance à 2,21 GHz, le résonateur en T est utilisé pour caractériser la permittivité relative du substrat de SU-8 jusqu'à 30 GHz.

Cao et al. [II.60] ont eu l'idée de fabriquer un filtre à ondes acoustiques de surface (SAW : pour surface acoustic wave en anglais) en utilisant la technologie jet d'encre. De manière classique, la fabrication d'un filtre SAW est un procédé microélectronique compliqué et très coûteux. Cao et al. ont utilisé un substrat piézoélectrique 128YX-LiNbO<sub>3</sub> et une encre de nanoparticules d'argent. La partie fabriquée donc est le transducteur électromécanique interdigité (IDT de l'anglais Inter Digital Transducer) qui est la partie principale du filtre car il permet de coupler le signal acoustique qui se propage sur le substrat piézoélectrique et de cette manière. Ce filtre a finalement une fréquence centrale de 18,4 MHz et une bande passante de 500 kHz.

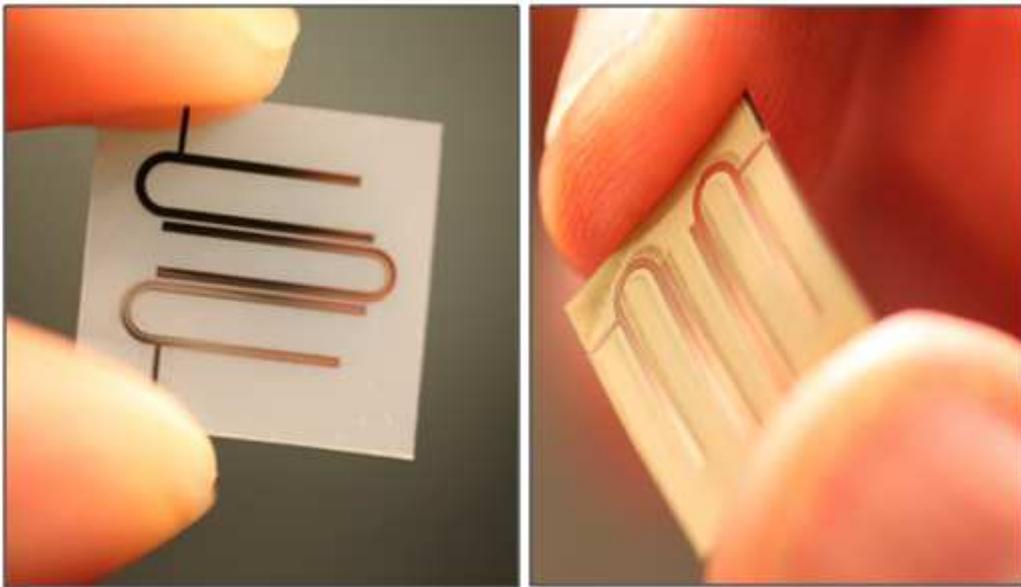


Figure II-9.- Filtre imprimé par jet d'encre sur un substrat PEN (gauche). Filtre sur un substrat LCP fabriqué par gravure laser (droite) [II.61].

Arabi et al. [II.61] ont imprimé deux filtres, le premier à 5 GHz et le deuxième à 24 GHz et les ont comparés à des filtres similaires fabriqués par gravure laser. Les filtres ont été conçus sur la structure typique hairpin (Figure II-9). Pour ceux qui ont été fabriqués par jet d'encre, l'impression a été faite sur un substrat PEN (Polyethylene Naphthalate) de 120 $\mu$ m d'épaisseur et en déposant cinq couches d'une encre à base de nanoparticules d'argent (2 $\mu$ m d'épaisseur). Les autres, ont été gravés par laser sur un substrat LCP (Liquid Crystal Polymer) de 100 $\mu$ m d'épaisseur. La fabrication consistait à retirer les 18 $\mu$ m de revêtement de cuivre du substrat jusqu'à obtenir la structure souhaitée. Finalement, les performances trouvées ont été

assez similaires et donc, cette technologie représente une alternative pour une fabrication plus rapide et à bas coût.

## 2.2.- Les différents modes de fonctionnement des imprimantes à jet d'encre

Les technologies d'éjection dans le domaine de l'impression jet d'encre sont multiples mais, comme nous l'avons mentionné précédemment, elles se divisent en deux catégories principales : le jet continu (CIJ) et la goutte à la demande (DOD). Ces deux grandes catégories sont organisées comme le montre la Figure II-10.

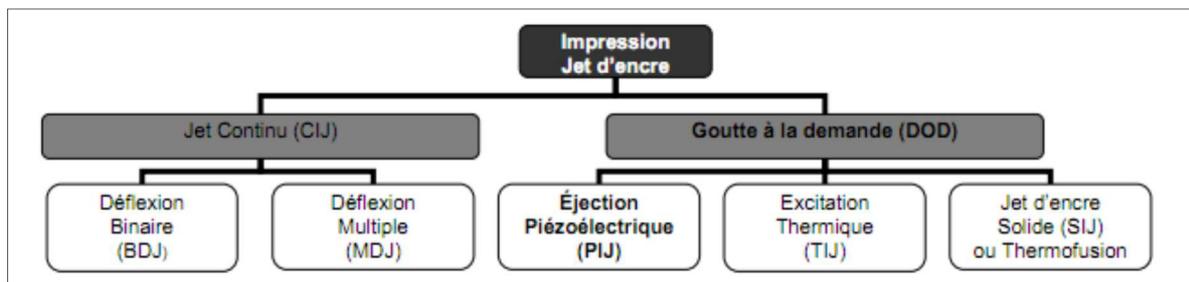


Figure II-10.- Organigramme des technologies jet d'encre [II.4].

### 2.2.1.- Le jet continu (« CIJ »)

Le jet continu [II.4] consiste en la formation des gouttes à fréquence régulière par fractionnement d'un cylindre de liquide sous l'effet d'une perturbation. Ces perturbations sont des oscillations mécaniques induites par des céramiques piézoélectriques fixées au réservoir d'encre. La taille et la fréquence des gouttes dépendent de la tension superficielle de l'encre, du diamètre de la buse et de la pression appliquée.

Lorsque les gouttes quittent la buse, elles peuvent être chargées électriquement ou non en passant à proximité d'une électrode. Les gouttes chargées seront ensuite déviées lors de leur passage entre deux plaques de déflexion (champ électrostatique), ce qui permet de faire le tri entre les gouttes qui seront imprimées et celles qui ne le seront pas. Les gouttes non utiles pour l'impression sont capturées dans une gouttière et recyclées. Ce type d'impression est principalement utilisé pour des applications graphiques à grande vitesse telles que l'impression textile ou l'étiquetage. Dans la catégorie du jet continu, on distingue deux modes de fonctionnement (Figure II-10) : la déflexion binaire (BDJ) et la déflexion multiple (MDJ).

### 2.2.1.1.- Déflexion binaire

Dans le procédé à déflexion binaire (Figure II-11), seules les gouttes non chargées sont destinées à atteindre le substrat. La trajectoire des gouttes chargées est déviée lorsque elles passent à travers d'un champ électrostatique, vers un réceptacle permettant de recycler les gouttes non utilisées.

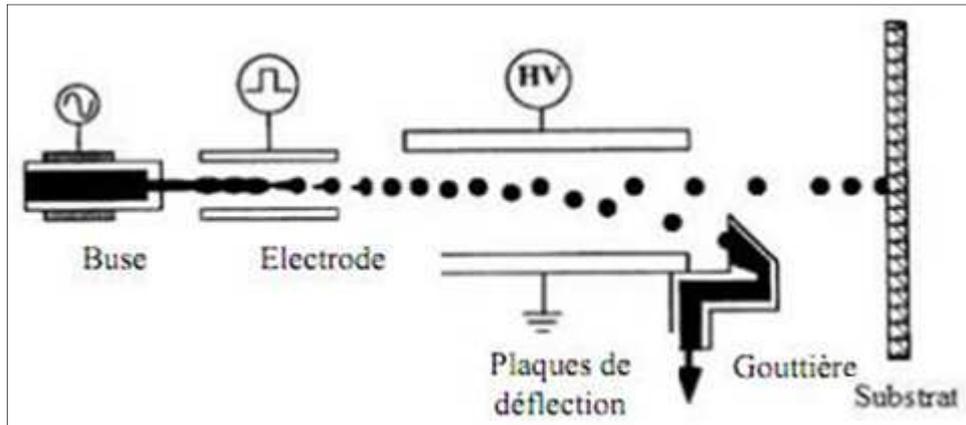


Figure II-11.- Jet d'encre continu à déflexion binaire [II.4].

### 2.2.1.2.- Déflexion multiple

Dans le procédé à déflexion multiple (Figure II-12), les gouttes non chargées sont récupérées directement dans la gouttière de recyclage, alors que les gouttes chargées sont plus ou moins déviées en fonction de la charge portée vers une position précise du substrat.

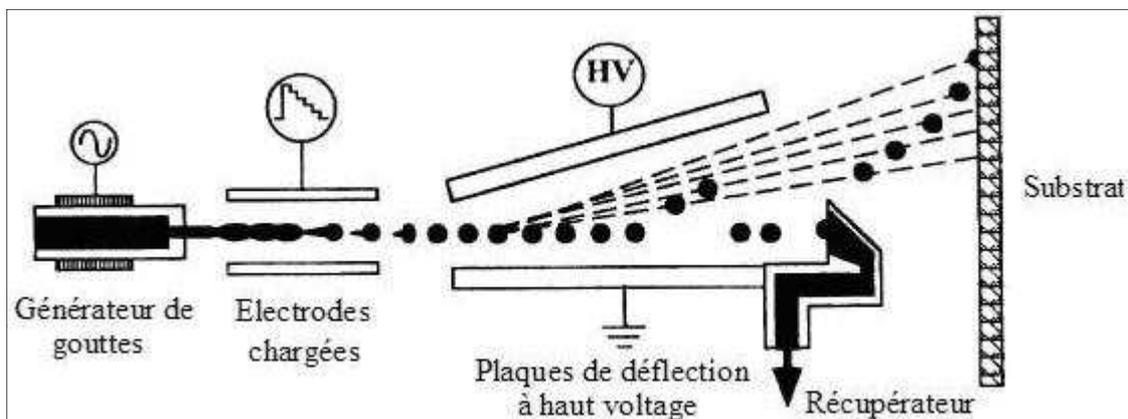


Figure II-12.- Jet d'encre continu à déflexion multiple [II.4].

Ce système permet des cadences élevées, cependant des résultats de meilleure qualité, en termes de positionnement (précision), sont obtenus par le procédé DOD qui est, de ce fait, le plus développé.

### **2.2.2.- La goutte à la demande (« DOD »)**

Contrairement au procédé par jet continu, le procédé à la demande forme uniquement les gouttes nécessaires à l'impression, en créant une onde de pression dans un canal contenant l'encre, ce qui entraîne l'expulsion d'une goutte à travers la buse. De plus, la tête d'impression est placée à l'endroit désiré avant éjection de la goutte. Les trois principales méthodes d'éjection à la demande (Figure II-10) sont le procédé thermique (TIJ), le procédé piézoélectrique (PIJ), et le jet d'encre solide ou thermofusion (SIJ) [II.62].

#### **2.2.2.1.- Le procédé thermique**

Ce procédé consiste à chauffer localement l'encre à l'aide d'une résistance (sous forme d'un film mince) localisée dans chaque buse, pour créer une surpression. La chambre contenant l'encre est maintenue à une pression proche de la pression de vapeur saturante de la solution à éjecter. Ainsi, lorsqu'une impulsion électrique est envoyée à la résistance, celle-ci chauffe localement à environ 350°C et entraîne l'évaporation du liquide en contact. La bulle ainsi formée crée une surpression dans le canal et pousse le ménisque à travers l'orifice de sortie pour former une goutte de volume équivalent à la bulle formée [II.63] (Figure II-13). Le volume des gouttes dépend de la quantité de chaleur nécessaire pour vaporiser le liquide. Ce procédé n'est compatible que pour des matériaux qui peuvent supporter des contraintes thermiques assez importantes.

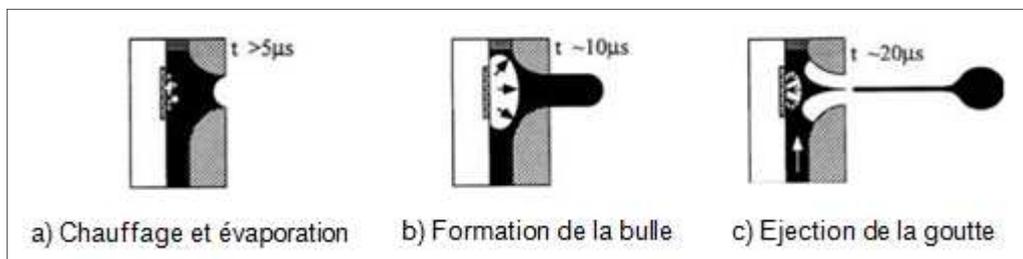


Figure II-13.- Schéma de fonctionnement d'une buse thermique [II.4].

#### **2.2.2.2.- La thermofusion**

La thermofusion est inspirée du procédé piézoélectrique, mais ici « l'encre » est solide à température ambiante. Elle doit être chauffée (fondue) afin d'être éjectable. Au contact du support, l'encre se solidifie à nouveau et permet ainsi avoir une très bonne qualité d'impression. Cependant, l'encre diffuse peu dans le substrat et reste en relief à la surface, elle s'use alors plus vite.

Ce procédé est utilisé par exemple, pour l'impression de métaux ou de cires [II.64], solides à température ambiante, et éjectables à des températures supérieures à leur point de fusion.

### 2.2.2.3.- Le procédé piézoélectrique

Ce procédé, actuellement le plus développé, est basé sur un phénomène de piézoélectricité inverse, au cours duquel un matériau se déforme mécaniquement sous l'effet d'un champ électrique (Figure II-14). Les murs des buses, taillées dans la céramique piézoélectrique, se déforment sous l'effet d'un champ, ce qui crée une surpression dans le liquide et permet la formation d'une goutte au niveau de l'orifice de sortie [II.64]. De nombreuses têtes d'impression, dites piézoélectriques, ont été développées sur ce principe.

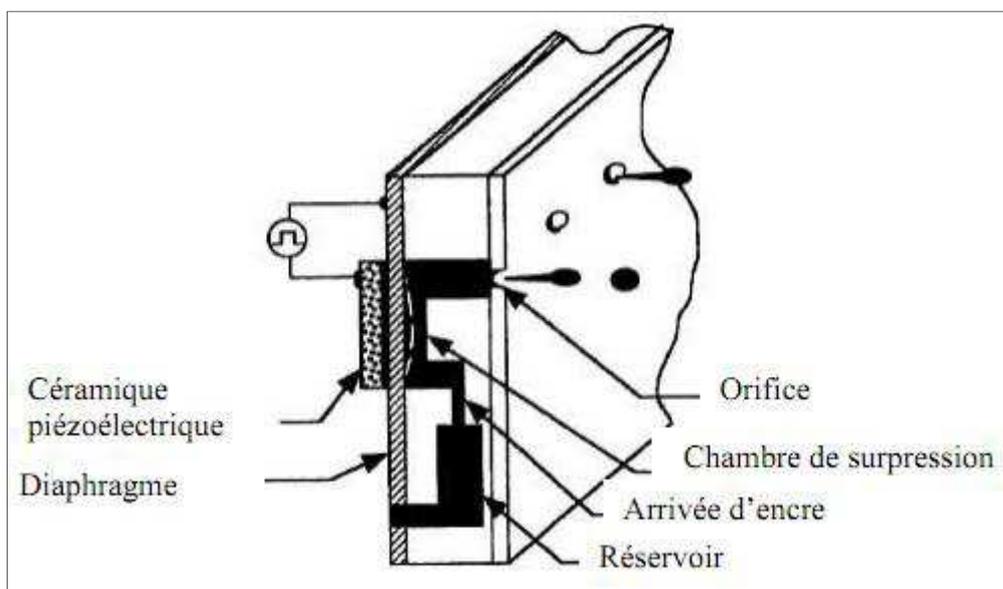


Figure II-14.- Structure d'une tête piézoélectrique [II.62].

L'avantage de ce procédé est qu'il est purement mécanique (éjection des gouttes), ce qui n'impose pas de contraintes de température sur les matériaux utilisés comme pour le

procédé thermique. Comme le chauffage du matériau n'est pas indispensable et qu'il n'y a pas de surplus de liquide à récupérer, son coût énergétique est réduit.

### **2.3.- Les différentes solutions éjectées par la technologie jet d'encre**

Comme on a vu dans la partie 2.1 de ce chapitre, cette technologie est utilisée dans plusieurs domaines d'application. Sa versatilité est due au fait qu'elle permet d'éjecter différents types de solutions, aussi variés que des poudres céramiques ou métalliques en suspension dans un milieu aqueux ou organique [II.65]-[II.70], des cires [II.15], [II.71], des polymères [II.14], [II.72], ou même des solutions de précurseurs polymériques [II.73], [II.74].

#### **2.3.1.- Ejection de poudres en suspension**

Une suspension pour le jet d'encre doit respecter principalement deux critères : une taille de grains adaptée et une bonne stabilité dans le temps. Concernant le premier point, la poudre éjectée doit en effet passer à travers les buses d'impression, elle doit donc présenter une granulométrie compatible avec le diamètre d'ouverture de ces dernières. Quant à la dispersion de la poudre, il s'agit d'une étape très importante dans la formulation d'une encre pour le procédé d'impression jet d'encre. Elle doit permettre, en effet, de minimiser au maximum l'agglomération des particules, qui provoquerait l'obstruction des buses et rendrait l'éjection impossible. Elle a également pour rôle d'empêcher la sédimentation de la poudre tant pendant la conservation de l'encre avant son utilisation, que dans le réservoir pendant l'éjection.

Dans le cadre du procédé d'impression jet d'encre, on distingue deux types de suspensions, en fonction du véhicule organique utilisé : les suspensions volatiles et les suspensions non volatiles.

Les suspensions volatiles : L'éjection de poudres en suspension dans un solvant volatile par un procédé jet d'encre amène à un empilement de grains qui donne directement la forme de l'objet désiré. Une suspension destinée au jet d'encre est typiquement constituée des éléments suivants :

- La poudre
- Le solvant

- Un agent dispersant
- Le liant
- Des ajouts chimiques éventuels (tensioactif, anti-moussant ou autre)

Le solvant utilisé dans ce type de suspension est volatil, de nature organique (éthanol [II.69], propanol [II.75], octane [II.76]) et/ou à base d'eau [II.77], si bien qu'après contact sur le substrat, il s'évapore et laisse un dépôt constitué uniquement de la poudre et des différents additifs organiques (dispersant, liant, etc.). Cependant, si l'évaporation du solvant est recherchée au contact afin d'assurer une bonne définition au dépôt d'une part, mais aussi permettre l'empilement de plusieurs couches pour la construction de pièces tridimensionnelles d'autre part, il ne faut pas qu'elle soit trop précoce, c'est à dire au niveau des buses d'éjection, afin de ne pas obstruer ces dernières. L'utilisation de paramètres extérieurs tels que la température permettent d'ajuster la volatilité à ces différents stades, soit au niveau de la tête d'impression, soit au niveau du substrat.

*Les suspensions non volatiles* : Pour ce type de suspensions, initialement développées pour des applications de pur prototypage, le véhicule organique est une cire thermofusible [II.78], [II.79]. Le réservoir ainsi que la tête d'impression sont donc chauffés au-dessus de la température de fusion de ces cires pour pouvoir les éjecter sous forme de gouttelettes, avant qu'elles ne soient refroidies rapidement au contact d'un substrat froid.

Nous n'allons pas approfondir plus sur ce type de suspensions car celles que nous avons utilisées, pour les travaux de cette thèse, sont du premier type.

### **2.3.2.- Ejection de polymères**

L'impression est présente dans les domaines de l'optique [II.80] et de l'électronique [II.81] jusqu'à des applications dans le domaine du vivant avec l'impression d'encres organiques et polymériques.

Dans tous les cas, il est préférable pour l'éjection de composés organiques et polymériques d'utiliser des buses de type piézoélectrique car elles ne nécessitent pas de chauffer l'encre, qui peut être sensible à une élévation de la température. Cette impression est en plein essor actuellement par sa grande résolution et sa capacité "multi-matériaux" dans le

domaine de l'affichage par diodes lumineuses, les PLED (de l'anglais Polymer Light-Emitting Diodes) [II.82] (Figure II-15).

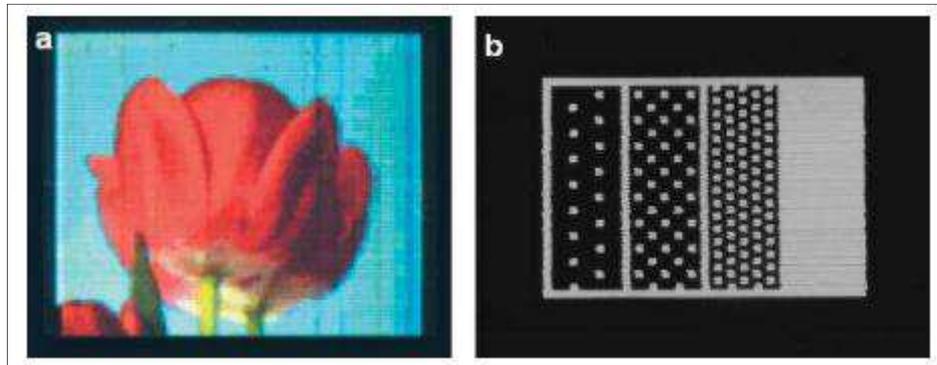


Figure II-15.- Exemples de motifs imprimés avec PLEDs : (a) Multicolore (b) Niveaux de gris [II.83].

### **2.3.3.- Ejection de sols inorganiques**

Atkinson et al. [II.84] ont décrit l'utilisation de sols à base de précurseurs de pigments pour la décoration de pièces céramiques "traditionnelles" (assiettes, tuiles, etc.) : ce sol est éjecté par un système continu sur l'objet, suivant un motif défini par ordinateur, puis les précurseurs forment un gel, une fois l'eau évaporée. La pièce décorée subit alors un traitement thermique à une température généralement inférieure à 1000°C, pendant lequel les pigments prendront leur couleur définitive.

### **2.4.- Intérêt de l'utilisation du jet d'encre**

L'impression par jet constitue un point de rupture technologique pour la réalisation de composants électroniques. De nombreux laboratoires de recherche ainsi que des entreprises utilisent le potentiel de l'impression par jet pour un grand nombre de nouvelles applications : fabrication d'une nouvelle génération d'écrans plats et de circuits bas-coût, réalisation de puces biologiques, prototypage rapide d'objets tridimensionnels, etc. Pour toutes ces applications, notamment la fabrication bas-coût de circuits, développée dans cette thèse, l'impression par jet d'encre fournit une méthode flexible qui est une alternative avérée de prototypage.

Dans cette première partie du chapitre, nous nous sommes efforcés de démontrer les raisons pour lesquelles l'impression par jet est actuellement une technologie clef en électronique RF. C'est pour cela que nous avons décidé d'utiliser cette technologie.

De plus, elle nous permet de faire un dépôt de qualité et de façon précise grâce à l'utilisation des têtes d'impression à la demande (piézoélectriques). En dépendant des caractéristiques techniques de ces têtes, nous pouvons obtenir une bonne résolution ainsi que la possibilité d'utiliser différents types d'encre (solutions) en mode mono-buse ou multi-buse, sans oublier qu'elles évitent la perte de matière. Nous donnerons plus de détails sur l'imprimante utilisée pour nos travaux dans la partie suivante.

### **3.- L'équipement pour l'impression par jet d'encre**

Dans le premier chapitre, nous avons présenté les caractéristiques physiques et électriques des nanotubes de carbone ainsi que leur utilisation dans les capteurs de gaz. D'autre part, dans la première partie de ce chapitre, nous avons exposé les avantages de la technologie jet d'encre et sa présence dans divers axes de la recherche théorique et appliquée. Nous nous concentrerons dans cette partie à présenter l'équipement utilisé dans le déroulement de cette thèse.

L'imprimante qui nous a servi pour fabriquer nos différentes structures est la Dimatix Materials Printer DMP-2831 de chez FUJIFILM (Figure II-16).

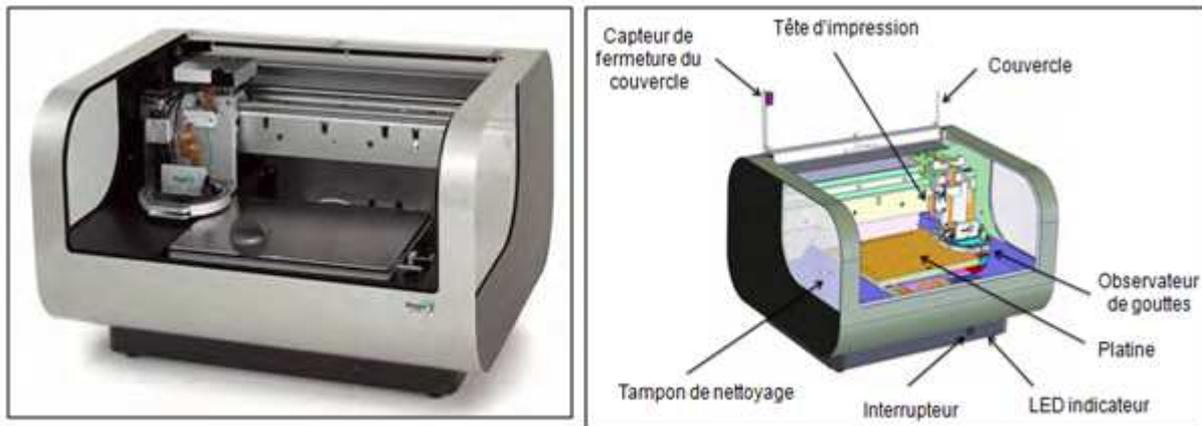


Figure II-16.- Imprimante Dimatix (gauche). Parties principales de l'imprimante (droite) [II.86].

La machine est constituée de trois grandes parties :

- Un dispositif mécanique de déplacement de la tête d'impression.
- Un dispositif d'impression.
- Un logiciel de commande de l'imprimante spécifique (pilotage informatique).

Chaque partie est brièvement décrite en suivant.

#### **3.1.- Dispositif mécanique de déplacement des têtes**

Trois moteurs de micro-positionnement assurent le déplacement du système d'impression suivant les trois axes X, Y et Z. Ces moteurs combinent leurs déplacements

respectifs pour assurer un bon placement. Leurs performances définissent la précision, la résolution, la répétabilité, la vitesse ou encore le volume de fabrication.

En ce qui concerne la tête d'impression, elle se déplace dans les axes X et Z. Le plateau par contre se déplace dans l'axe Y (Figure II-17). Comme toute imprimante le déplacement de la tête dans l'axe horizontal en combinaison avec le déplacement du plateau, permettent de faire le balayage complet pour le dépôt de l'encre sur un substrat fixé sur la platine d'impression. Le déplacement vertical de la tête d'impression permet principalement de régler la distance par rapport à la surface du substrat à imprimer, mais il sert aussi pour visualiser l'impression car une caméra est intégrée au système du chariot d'impression.

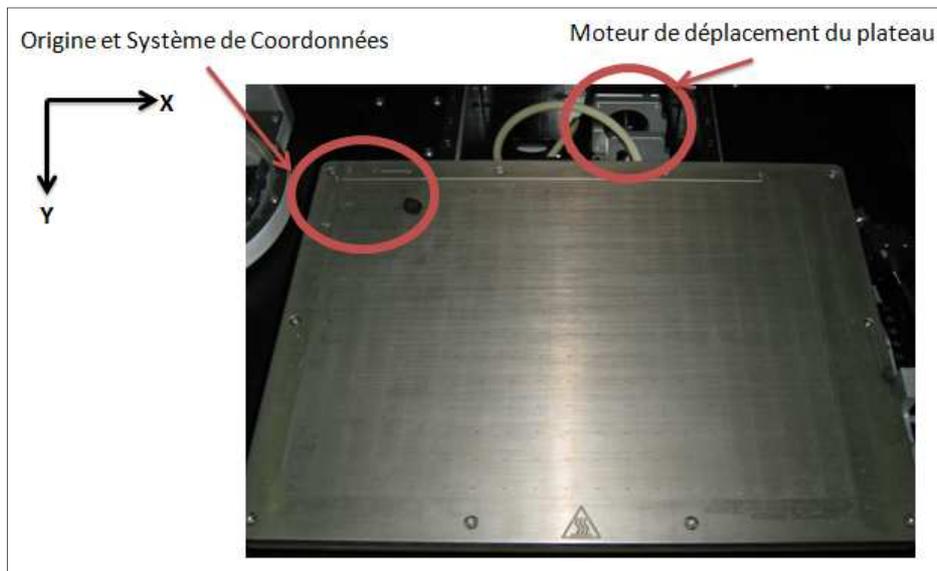


Figure II-17.- Plateau de l'imprimante Dimatix

Pour l'équipement dont nous disposons, la résolution dépendra de l'espacement choisi entre les gouttes (Figure II-18), la répétabilité est de  $\pm 25\mu\text{m}$ . La surface de fabrication maximale est de 210 mm \* 315 mm.

### **3.2.- Dispositif d'impression**

Le dispositif d'impression concerne les structures de stockage et d'éjection de l'encre, ainsi que les éléments permettant d'adapter les conditions opératoires afin de permettre un fonctionnement optimal (régulation de la pression, application de l'impulsion sur les buses

d'éjection piézoélectrique, etc.). L'imprimante Dimatix utilise une tête d'impression propre (Figure II-19) constituée de buses piézoélectriques dont les spécifications sont :

- Nombre de buses : 16
- Espacement entre buses ( $\mu\text{m}$ ) : 254
- Volume des gouttes (pL) : 10 (DMC-11610)

Resolution [dpi]	Sabre angle [°]	Drop spacing [ $\mu\text{m}$ ]	Resolution [dpi]	Sabre angle [°]	Drop spacing [ $\mu\text{m}$ ]
5080.00	1.1	5	188.15	32.1	135
2540.00	2.3	10	181.43	33.4	140
1693.33	3.4	15	175.17	34.8	145
1270.00	4.5	20	169.33	36.2	150
1016.00	5.6	25	163.87	37.6	155
846.67	6.8	30	158.75	39.0	160
725.71	7.9	35	153.94	40.5	165
635.00	9.1	40	149.41	42.0	170
564.44	10.2	45	145.14	43.5	175
508.00	11.4	50	141.11	45.1	180
461.82	12.5	55	137.30	46.7	185
423.33	13.7	60	133.68	48.4	190
390.77	14.8	65	130.26	50.1	195
362.86	16.0	70	127.00	51.9	200
338.67	17.2	75	123.90	53.8	205
317.50	18.4	80	120.95	55.8	210
298.82	19.6	85	118.14	57.8	215
282.22	20.8	90	115.45	60.0	220
267.37	22.0	95	112.89	62.4	225
254.00	23.2	100	110.43	64.9	230
241.90	24.4	105	108.09	67.7	235
230.91	25.7	110	105.83	70.9	240
220.87	26.9	115	103.67	74.7	245
211.67	28.2	120	101.60	79.8	250
203.20	29.5	125	100.00	90	254
195.38	30.8	130			

Figure II-18.- Différentes résolutions de l'imprimante Dimatix [II.86].

Cette tête loge sur un chariot d'impression (Figure II-20) et l'ensemble est piloté par un logiciel afin de réaliser les différentes actions souhaitées (nettoyage de buses, éjection de la solution, etc.) et de contrôler certains paramètres du système.

La bonne éjection de l'encre est basée sur deux aspects principaux : la bonne compatibilité de l'encre au système d'impression et la bonne configuration des paramètres de pulsation électrique appliquée à la buse.

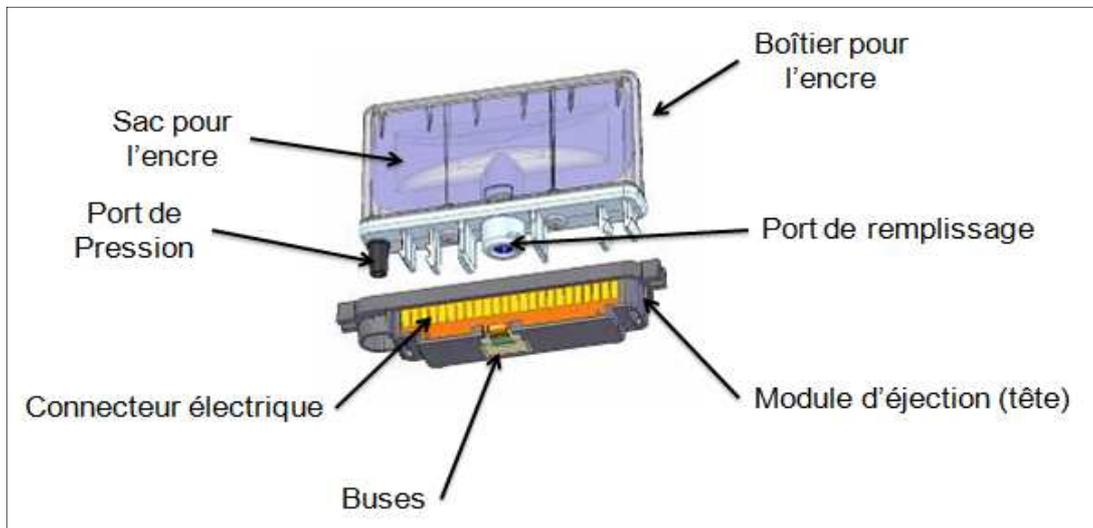


Figure II-19.- Parties de la cartouche et tête d'impression [II.86]

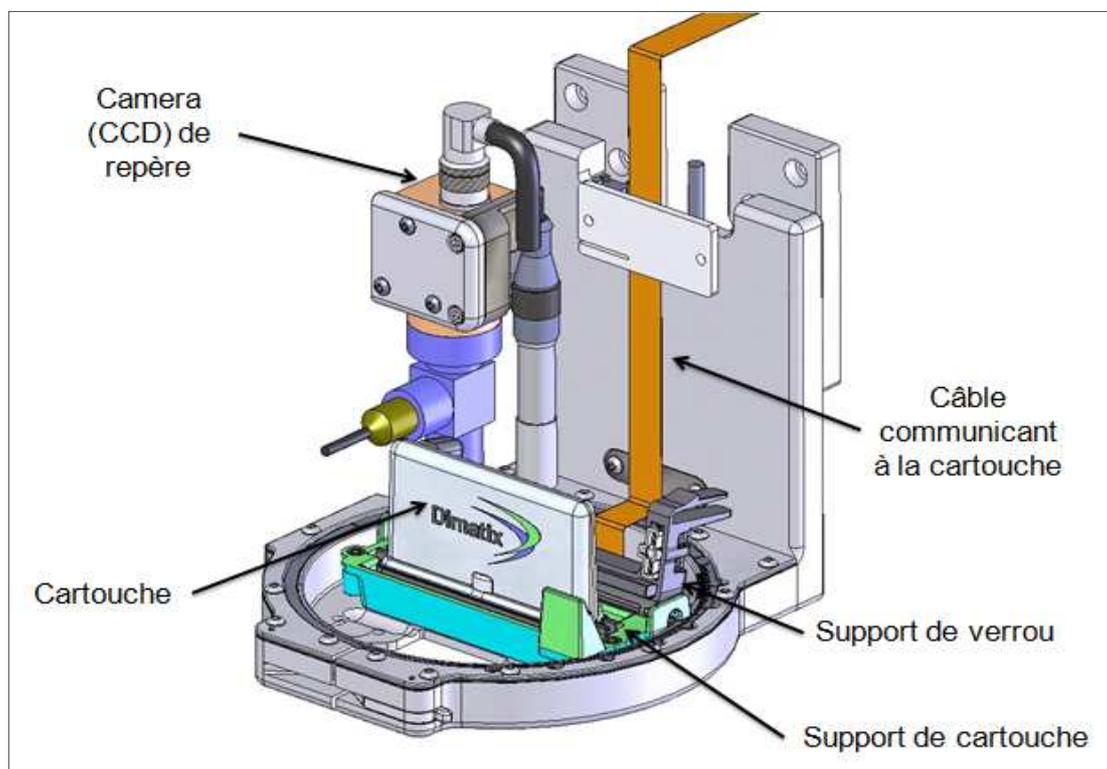


Figure II-20.- Schéma du chariot d'impression [II.86].

Ces pulsations permettent de régler les caractéristiques des gouttes éjectées (fréquence d'éjection, quantité d'encre éjectée). Pour cela, il faut régler la forme d'onde des pulsations.

Tout d'abord, il faut comprendre les caractéristiques de la forme d'onde. La forme d'onde de base (Figure II-21) typique est divisée en quatre segments. Chaque segment a trois propriétés: la durée, le niveau (amplitude) et la vitesse de balayage (slew rate). Le segment "0" est relié avec le dernier segment de la forme d'onde (il n'y a pas un autre segment). Nous les avons nommés différemment juste pour être plus didactique.

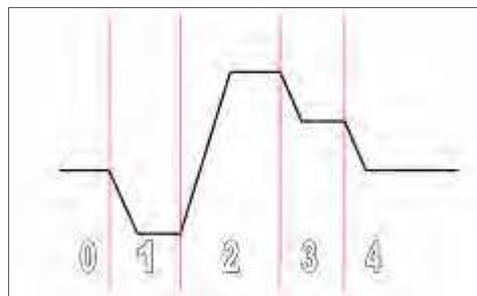


Figure II-21.- Forme d'onde de base [II.86]

Les valeurs de tension dans les segments "1" et "2" ont le plus d'influence sur le processus d'éjection. En modifiant la durée du segment "1" et la vitesse de balayage et/ou la durée du segment "2", nous avons une forte influence sur la formation de gouttes. La tension appliquée est directement liée au volume de la chambre de pompage. Des changements plus rapides ou plus importants dans la tension provoquent respectivement des variations plus rapides ou plus grandes dans le volume. La vitesse de balayage (slew rate) détermine la vitesse des changements de volume.

Nous décrivons maintenant l'enchaînement des différentes phases (ou segments). La Figure II-22 montre la position de départ de la chambre de pompage et de la tête d'impression piézoélectrique (avant le début de l'impulsion d'éjection). Notez que la chambre de fluide est légèrement enfoncée par une tension de polarisation.

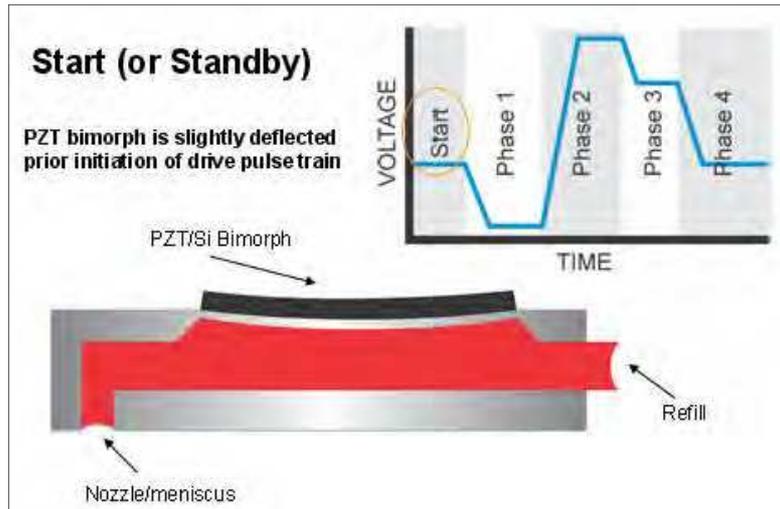


Figure II-22.- Forme d'onde : début [II.86].

Au début de l'impulsion d'éjection, la diminution de la tension à zéro volt amène l'élément piézoélectrique à une position neutre ou relâchée (élément non déformé) avec la chambre à son volume maximum. Dans cette phase, le liquide est tiré dans la chambre à travers l'entrée. Il tire également le ménisque de la buse (Figure II-23).

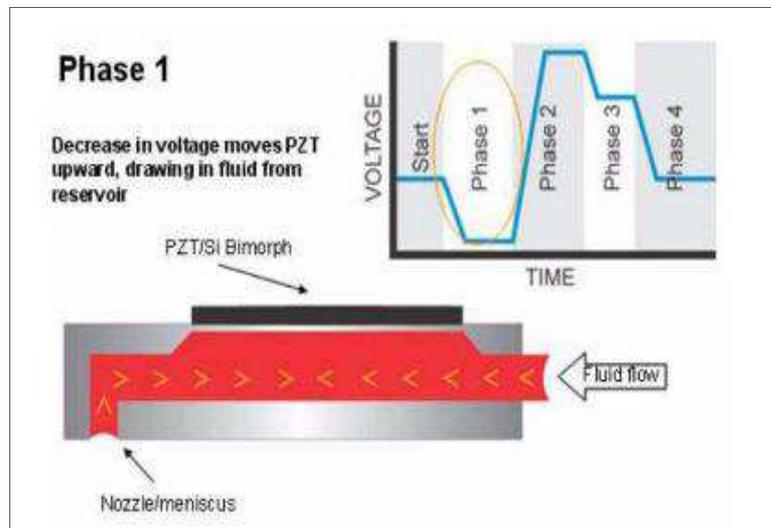


Figure II-23.- Forme d'onde : Phase 1 [II.86].

La phase suivante de l'impulsion est la phase d'éjection de la goutte (Figure II-24). La chambre est comprimée grâce à la déformation du piézoélectrique provoquée par une augmentation de la tension. La pression générée dans la chambre éjecte la goutte.

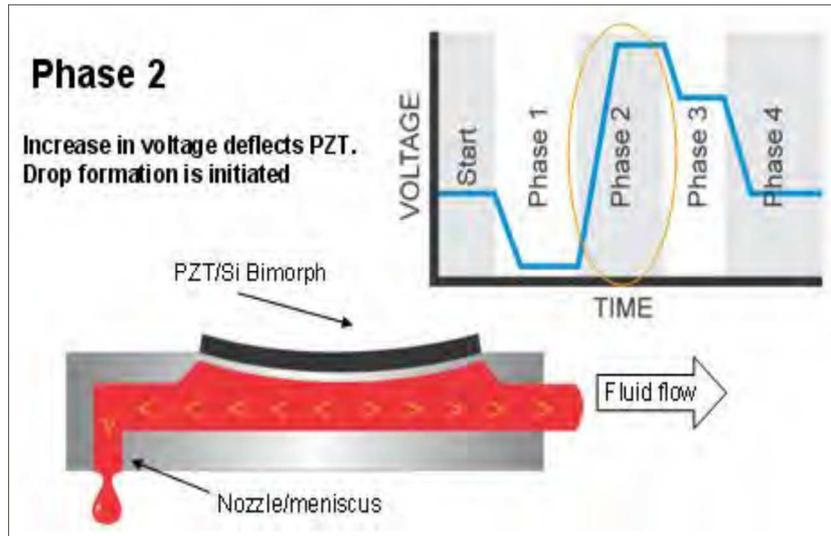


Figure II-24.- Forme d'onde : Phase 2 [II.86].

Vient ensuite la phase de récupération (Figure II-25), où la tension sur le piézoélectrique est ramenée à son niveau de polarisation. La chambre décompresse d'abord partiellement, puis complètement afin de la préparer pour la prochaine impulsion. Dans cette phase, il y a aussi un renfermement de la buse une fois la goutte éjectée. Comme nous avons indiqué précédemment, la phase 4 est la même que la phase initiale, donc, elle n'existe pas proprement.

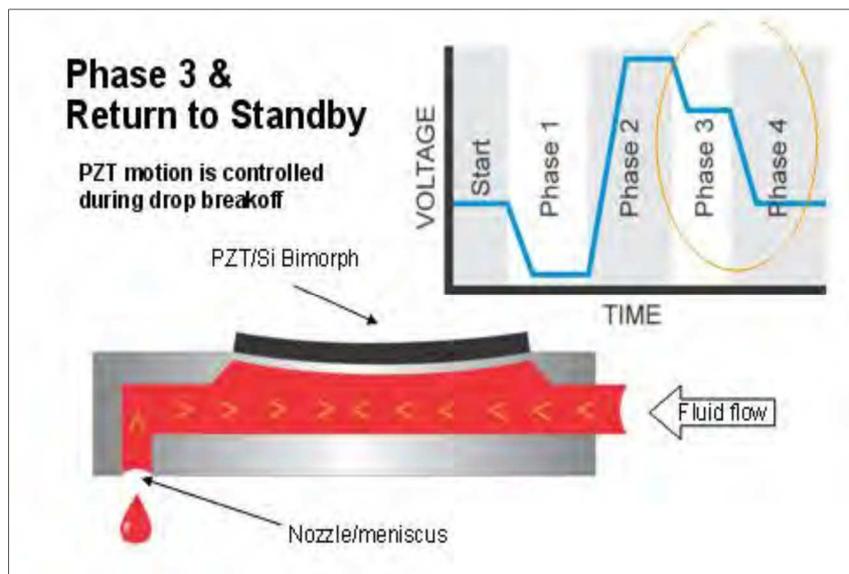


Figure II-25.- Forme d'onde : Phase 3 [II.86]

Il est nécessaire donc d'ajuster les paramètres mentionnés précédemment afin d'obtenir une éjection convenable à notre application en termes de taille et de vitesse appropriées. Les paramètres sont ajustables grâce au logiciel de commande de l'imprimante qui est décrit dans l'Annexe A.

## **4.- Caractéristiques des encres déposées**

Nous avons déjà vu dans la partie 2.3 de ce chapitre les différentes solutions capables d'être éjectées avec la technologie jet d'encre. Dans cette partie, on décrira les caractéristiques physiques des encres utilisées pendant nos travaux.

Tout d'abord, quelques caractéristiques que Dimatix recommande pour une performance optimale. Ces valeurs sont prises à partir de l'encre modèle fournie par Dimatix avec l'imprimante mais elles ne sont pas restrictives :

- Viscosité : 10 – 12 cP (1 centipoise = 1 mPa.s).
- Tension Superficielle : 28 – 42 dynes/cm (1 dyne/cm = 1 mN/m).
- Acidité : pH → [4 - 9].

### **4.1.- Encre métallique**

L'encre métallique utilisée est la NGAP FI Ag-4101 (Figure II-26) fabriquée par l'entreprise espagnole Nanogap. C'est une solution de nanoparticules d'argent dispersées en alcool et glycol. La caractérisation physique de l'encre est montrée dans le Tableau II-1, ces informations ont été fournies par Nanogap.



Figure II-26.- Encre métallique (nanoparticules d'argent).

La distribution de taille des nanoparticules d'argent présente dans l'encre est représentée sur la Figure II-27.

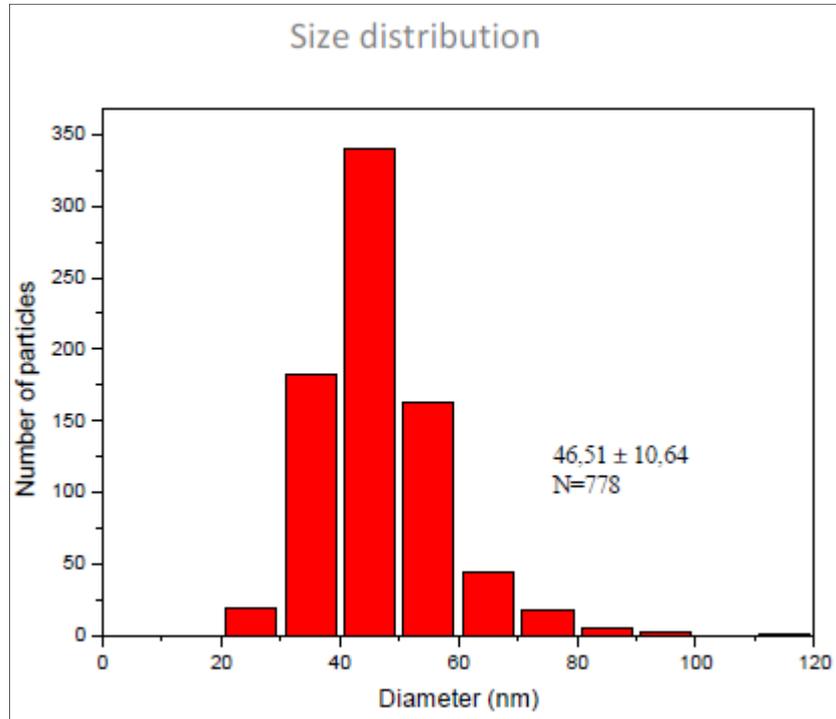


Figure II-27.- Distribution de taille des nanoparticules d'argent.

Distribution de taille de particules	46.51 ± 10.64 nm
Concentration	30.03% wt / wt Ag
Couleur	Gris
Densité (25°C)	1.35 g/ml
Tension superficielle (25°C)	24.15 mN/m
Viscosité (25°C)	8.09 cP

Tableau II-1.- Caractéristiques physiques de l'encre Nanogap 4101

A partir des valeurs préconisées, décrites dans le Tableau II-1, nous avons décidé d'utiliser cette encre par rapport à la concentration. Pour les travaux avec des encres de nanoparticules d'argent, on peut trouver dans la littérature des valeurs de concentration entre [26-29]% wt (weight : pourcentage en poids des nanoparticules d'argent). Une concentration plus élevée des nanoparticules d'argent donne des meilleures valeurs de conductivité, mais il

faut qu'elle reste stable avant et pendant l'impression car si la concentration est très élevée il y aura un risque de formations d'agrégats qui affecteront la performance de l'encre.

Après impression, la structure doit être soumise à une étape de recuit d'au moins [90-95] °C et avec un maximum de [135-140] °C pour enlever l'excès de solvants.

#### **4.2.- Encre polymère**

Nous avons décidé d'utiliser une encre polymère car après quelques essais tout au début des travaux de cette thèse, nous sommes arrivés à la conclusion que nous avons besoin d'une solution polymère, contenant des nanotubes de carbone, qui soit conductrice. Parmi les possibilités sur le marché et suite à l'évidence de l'utilisation dans plusieurs travaux de recherche, la solution PEDOT : PSS – Nanotubes de carbone nous a semblé idéale. En effet, le PEDOT : PSS est un polymère utilisé dans plusieurs types d'applications notamment dans l'électronique organique. Plusieurs fabricants produisent du PEDOT : PSS et de différents types mais ils travaillent encore actuellement afin d'optimiser les performances de leurs produits en termes de conductivité, transparence, absorbance, etc. Donc, leurs formulations restent très secrètes et il existe une concurrence féroce.



Figure II-28.- Encre Polymère : PEDOT:PSS - CNT

Parmi les produits existants sur le marché, nous avons choisi de travailler avec la solution Poly-ink HC (Figure II-28) fabriquée par l'entreprise française Poly-ink. Cette encre

est une solution aqueuse de PEDOT : PSS contenant des nanotubes de carbone multi parois (MWCNT). La caractérisation de l'encre est montrée dans le Tableau II-2, ces informations ont été tirées de la fiche technique du produit [II.87].

Concentration (Contenu solide)	1.0 – 1.2% wt
Couleur	Bleu foncé
Densité (à 20 °C)	~0.985 g/ml
Tension superficielle	[38-42] mN/m
Viscosité (à 25°C)	[3-8] mPa.s
pH	~2
Transparence	[74-93] %
Résistance surfacique	[15-70] $\Omega$ /sq.
Température d'évaporation	~100 °C

Tableau II-2.- Caractéristiques de l'encre Poly-ink HC

Une caractéristique importante de cette encre est la remarquable qualité d'impression obtenue car les premières solutions de PEDOT : PSS avaient la particularité de sécher très rapidement, ce qui avait pour conséquence de boucher presque immédiatement les buses de la tête d'impression, même à température ambiante. Poly-ink recommande de conserver l'encre entre 5°C et 25°C mais sa stabilité la rend imprimable au moins pendant 4 heures continues.

Une étude plus approfondie et une caractérisation RF sera faite dans le Chapitre III : de cette thèse, dans lequel on discutera de la modélisation des structures RF fabriquées par jet d'encre.

## **5.- Procédé de fabrication de dispositifs imprimés par jet d'encre**

Dans cette partie du chapitre nous montrons les différentes étapes suivies pour la fabrication par impression jet d'encre. Dans un premier temps, nous montrerons les étapes pré-impression qui comprennent principalement la préparation de tous les éléments nécessaires pour la phase d'impression. Ensuite, nous montrerons quelques structures fabriquées au long de la thèse ainsi que leurs paramètres de fabrication. Quelques-unes d'entre elles serviront par la suite et nous les décrirons plus en détail dans le Chapitre III : .

Le but de cette partie est de montrer la prise en main et les différents essais de fabrication des structures sur différents types de substrat avec l'imprimante Dimatix. On se concentrera ici sur les paramètres de fabrication car ils nous serviront pour la fabrication des structures montrées dans les chapitres suivants. La plupart de ces structures ont été imprimées avec l'encre de nanoparticules d'argent mais aussi avec notre encre polymère (PEDOT:PSS-CNTs).

### **5.1.- Etapes pré-impression**

De façon générale, on peut distinguer trois étapes à suivre avant la phase d'impression même que nous allons décrire maintenant.

#### **5.1.1.- Préparation du substrat**

Au cours de la thèse, nous avons essayé l'impression sur différents substrats tels que le papier, l'alumine (96%) et le Kapton. Nous nous sommes rendu compte que la plupart d'entre eux ont besoin d'un traitement avant d'être utilisés.

Dans le cas du papier, il s'agit d'un papier photographique et il n'a pas besoin de ce traitement car il est recouvert d'une pellicule polymère spéciale qui sert à améliorer l'adhésion entre l'encre et le papier. Il est donc naturellement prêt à être utilisé dans la phase d'impression. Ce n'est pas anodin car c'est le but d'un papier photographique commercial.

Dans les deux autres cas (alumine et kapton), un traitement chimique est nécessaire car si on utilise directement ces substrats dans la phase d'impression, on n'aura pas un bon accrochage entre l'encre et le substrat, ce qui complique énormément la fabrication.

Ce traitement consiste tout d'abord à réaliser un processus de nettoyage classique de salle blanche en quatre étapes comme on le montre dans la Figure II-29. Le processus consiste à tremper et laisser reposer pendant 5 minutes (à chaque fois) dans 4 conteneurs, les deux premiers contenant de l'acétone et les deux derniers contenant de l'isopropanol. Après ces quatre passages, on rince le substrat avec de l'eau distillée et on laisse sécher.

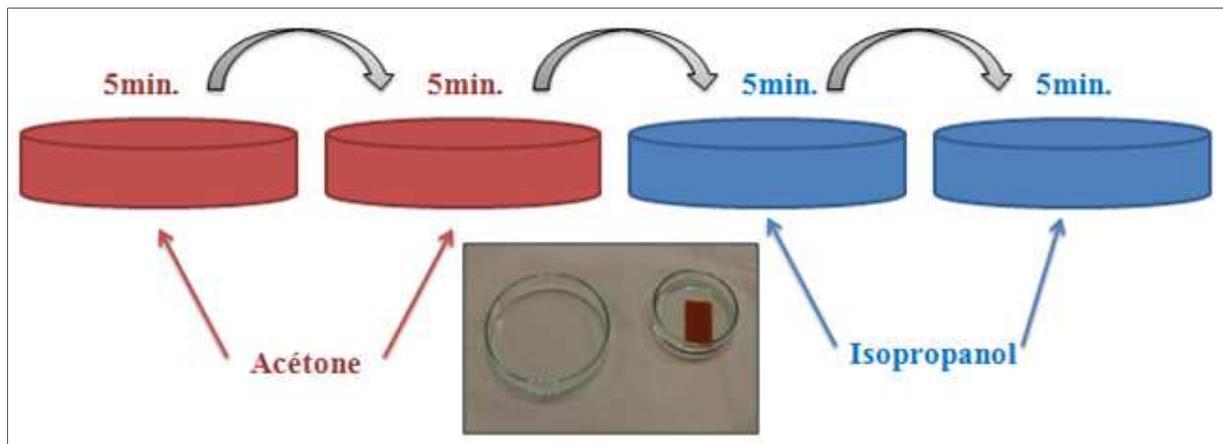


Figure II-29.- Processus de nettoyage d'un substrat kapton.

Quelques impressions de test effectuées, ont mis en évidence que l'adhésion de l'encre sur le substrat (alumine ou kapton) n'est pas encore idéale. Pour améliorer cette adhésion nous avons appliqué un bain de plasma ozone sur le substrat afin de mieux nettoyer sa surface.



Figure II-30.- Machine où les substrats de kapton et alumine ont été soumis à un bain plasma ozone.

Le processus est réalisé dans une machine à plasma (Figure II-30) de chez Dylans [II.85], avec un temps d'exposition compris entre 5 et 10 minutes. Après ce processus, les résultats sont assez corrects.

### **5.1.2.- Préparation de l'encre**

En ce qui concerne les encres, que ce soit l'encre métallique ou polymère, il faut les agiter pour rendre la solution homogène avant de l'introduire dans la cartouche d'impression, car après un temps passé au réfrigérateur, la solution tend à sédimenter. Pour cette opération on peut utiliser soit le système des rouleaux mélangeurs, soit un agitateur magnétique avec l'aide d'un barreau magnétique à l'intérieur de la solution (Figure II-31). Dans les deux cas, un temps entre 10 et 15 minutes est recommandable.

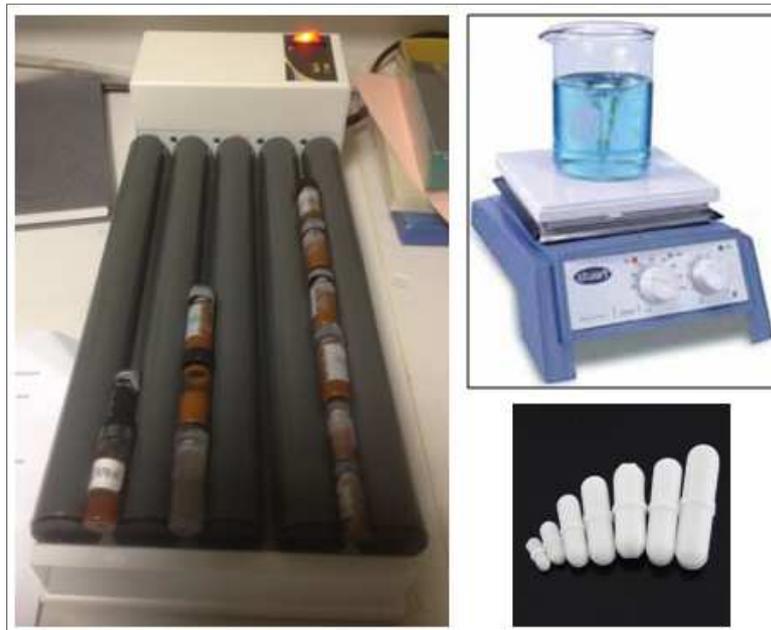


Figure II-31.- Des rouleaux mélangeurs (gauche). Agitateur magnétique et des barreaux magnétiques (droite)

### **5.1.3.- Préparation de la cartouche et tête d'impression**

Cette partie consiste principalement au remplissage de la cartouche et à l'assemblage avec la tête d'impression (Figure II-32).

Une fois que l'encre est homogénéisée, on prend une seringue, un filtre et une aiguille (compris avec la cartouche Dimatix) et on suit soigneusement le processus de remplissage de

la cartouche et d'assemblage avec la tête d'impression décrit dans la Figure II-33. Il faut faire attention à éviter les bulles d'air, à ne pas dépasser le volume maximale de la cartouche (3 ml.) et à bien presser la tête contre la cartouche (un deuxième « click » doit être entendu). Le fabricant recommande de laisser la cartouche fixée pendant 30 minutes avec les buses vers le bas afin de laisser circuler l'encre dans les buses et avoir ainsi une bonne éjection.



Figure II-32.- Cartouche et tête d'impression Dimatix [II.86].

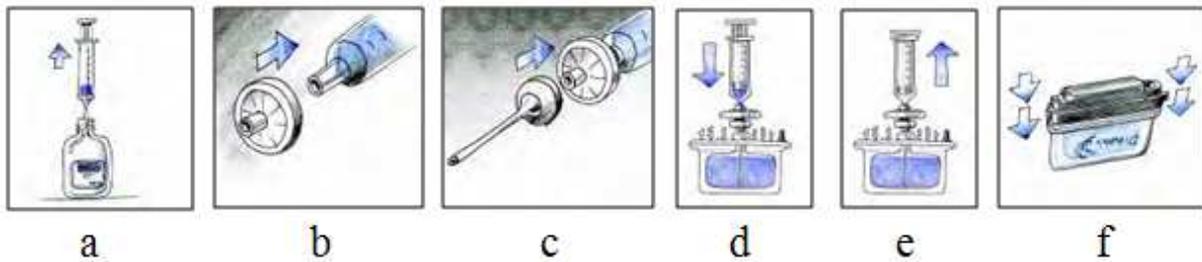


Figure II-33.- Processus de préparation de la cartouche et tête d'impression : (a) Aspiration de l'encre dans la seringue. (b) Installation du filtre. (c) Installation de l'aiguille. (d) Remplissage de la cartouche. (e) Enlèvement de la seringue. (f) Assemblage de la tête d'impression. [II.87].

## 5.2.- Dispositifs fabriqués par jet d'encre

Après les étapes précédemment décrites, nous sommes prêts à positionner notre substrat sur la plaque d'impression ainsi que la cartouche dans le chariot d'impression de l'imprimante Dimatix (Figure II-17 et Figure II-20 respectivement). Reste à faire quelques calibrations montrées dans l'Annexe A mais aussi à régler les paramètres d'impression.

### 5.2.1.- Paramètres d'impression

Avant de lancer l'impression, on doit régler la position de l'origine d'impression avec l'aide de la caméra intégrée dans le chariot d'impression (voir l'onglet « fiducial camera » cf. Annexe A), puis sélectionner ou éditer le motif à imprimer. Une partie très importante à régler est celle appelée « cartridge settings » dans l'interface du logiciel. Là-dedans, on doit sélectionner le fichier qui contient les paramètres de la cartouche. Quand on clique sur cette option pour l'éditer, une fenêtre s'ouvre dans laquelle il y a plusieurs onglets, les options principales qu'on doit configurer sont la forme d'onde (Waveform), les buses à utiliser et les cycles de nettoyage.

Dans la Figure II-34 on montre les configurations pour notre encre métallique. Dans l'onglet « Waveform », on voit que la forme d'onde choisie et celle qu'on a appelée Nanogap et les valeurs de la tension sont ceux qui nous assurent une bonne éjection de l'encre. Dans l'onglet « Cartridge », nous choisissons la(les) buse(s) à utiliser pendant l'impression et finalement dans l'onglet « Cleaning Cycles », nous indiquons les cycles de nettoyage à utiliser au début et pendant l'impression.

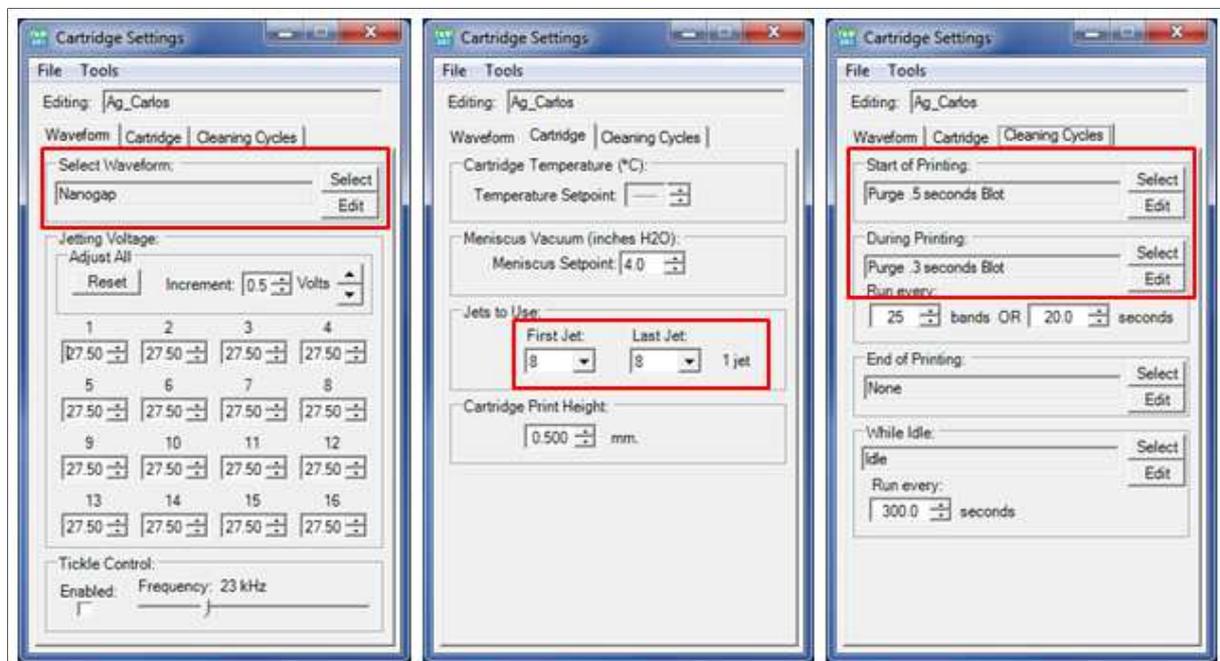


Figure II-34.- Paramètres de la cartouche configurés avant de lancer l'impression pour l'encre métallique.

La Figure II-35 montre la forme d'onde utilisée pour notre encre d'argent, on peut observer que dans cette fenêtre, nous pouvons configurer les paramètres comme le « slew rate », la durée d'impulsion et la durée totale de la forme d'onde ainsi que la fréquence maximale d'éjection exprimée en kilo hertz.

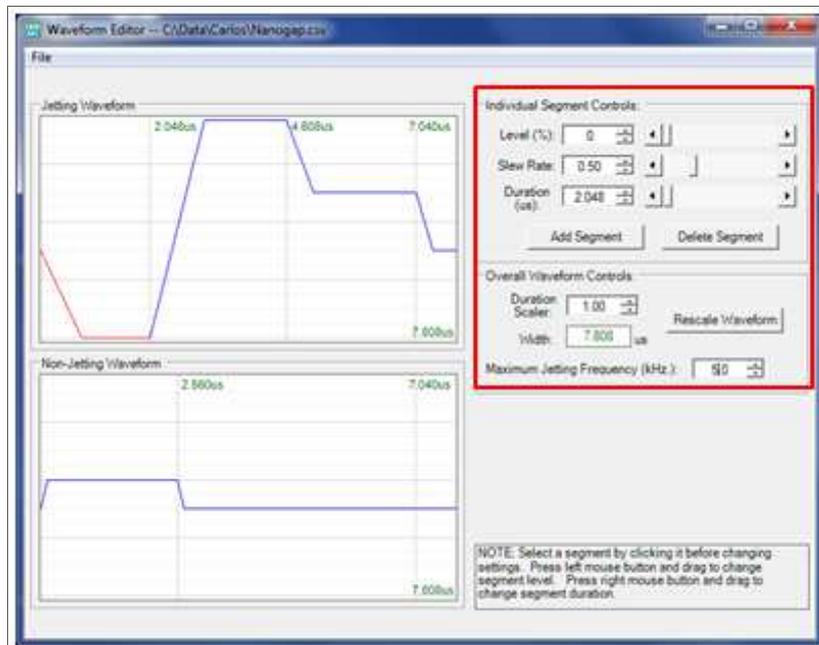


Figure II-35.- Forme d'onde utilisée pour l'encre métallique

Ce dernier paramètre est indirectement lié à la durée de l'impression car si la fréquence d'éjection est basse, l'imprimante prendra plus de temps pour fabriquer le motif choisi. Cependant, parfois il faut faire un compromis car à des fréquences basses d'éjection, la précision et la résolution sont un peu meilleures, évitant des changements de sens brusques du chariot pendant l'impression.

De façon similaire nous présentons dans la Figure II-36 les paramètres configurés quand on utilise l'encre polymère-CNTs et dans la Figure II-37 la forme d'onde respective.

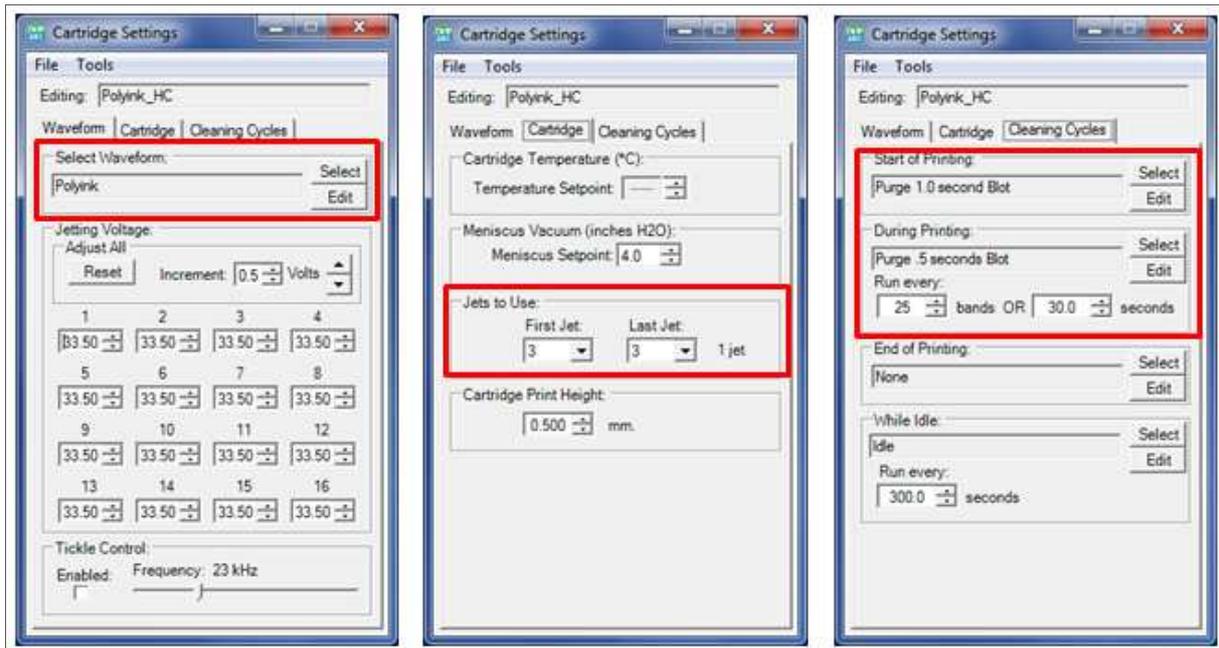


Figure II-36.- Paramètres de la cartouche configurés avant de lancer l'impression pour l'encre polymère-CNTs.

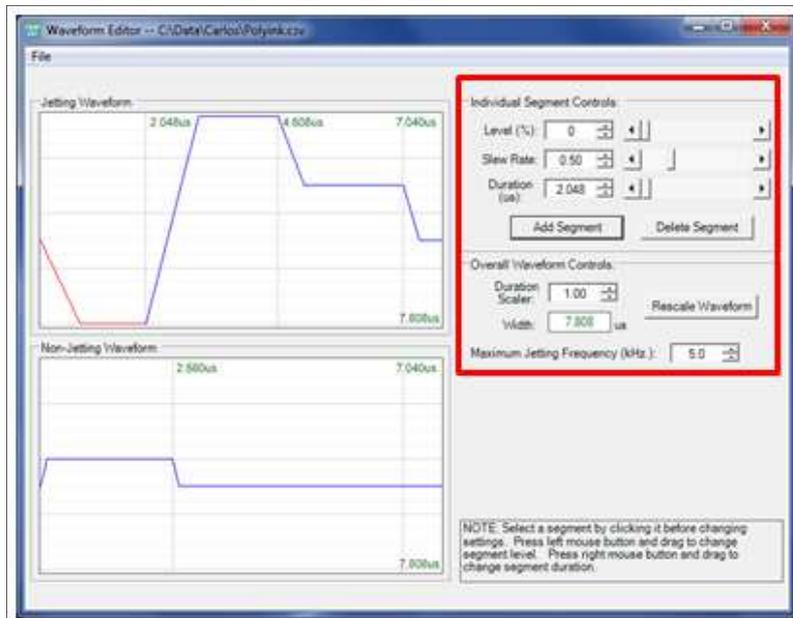


Figure II-37.- Forme d'onde utilisée pour l'encre polymère-CNTs

### 5.2.2.- Structures imprimées

En tenant compte des étapes décrites précédemment, nous présentons ensuite quelques structures que nous avons imprimées. Dans les figures suivantes nous montrons un résonateur (Figure II-38), des lignes de transmission coplanaires (Figure II-39 et Figure II-40), des motifs (gaps) remplis avec l'encre CNTs / polymère (Figure II-41), et un filtre passe bas (Figure II-42).

Résonateur : structure en forme hairpin ou serpentín, fabriquée avec l'encre d'argent sur papier (Figure II-38). Ce résonateur demi-onde a une épaisseur de métallisation de  $1,5 \mu\text{m}$  correspondant à un dépôt de deux couches. Etant donné que le papier est un matériau idéal pour l'impression, la résolution (paramètre « drop spacing ») est définie à  $20 \mu\text{m}$ . Avec cette valeur, nous obtenons un gap d'excitation minimum de  $80 \mu\text{m}$  au niveau de l'entrée / sortie de la structure.

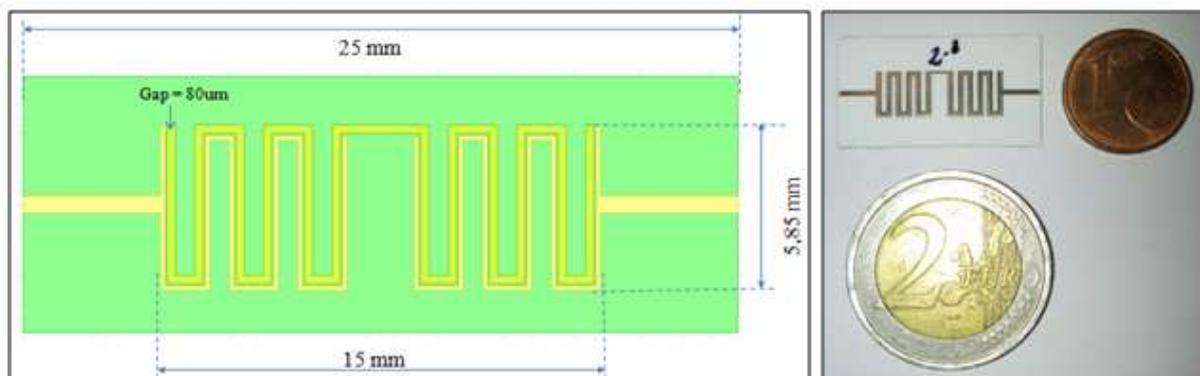


Figure II-38.- Design (fichier “.gds”) du résonateur (gauche). Structure imprimée sur papier (droite)

Lignes de transmission coplanaires : Deux types de structures sont imprimés sur kapton (Figure II-39). Après quelques essais préliminaires, nous trouvons que la résolution (drop spacing) optimale pour l'impression sur kapton est de  $25 \mu\text{m}$ . Dans les deux cas, l'épaisseur de métallisation correspondant à l'argent est de  $2,5 \mu\text{m}$  car nous déposons trois couches. Il est possible de faire un dépôt plus épais mais la possibilité de trouver un court-circuit augmente.

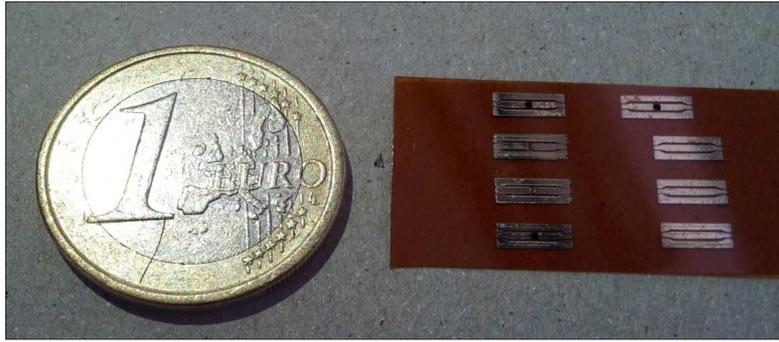


Figure II-39.- Deux types de lignes de transmission coplanaires imprimées sur kapton.

Le premier type est une ligne fabriquée entièrement avec l'encre d'argent (Figure II-40). Les dimensions de la ligne centrale sont une longueur  $L = 2000 \mu\text{m}$  et une largeur  $W = 280 \mu\text{m}$ .

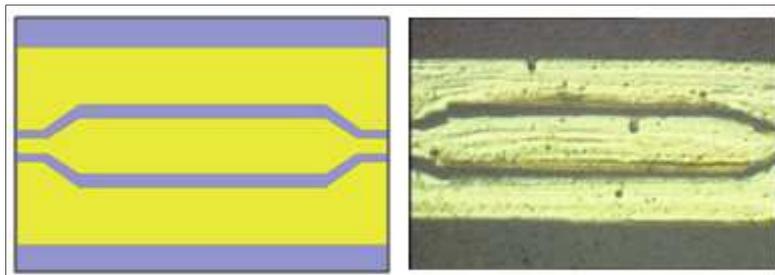


Figure II-40.- Design (fichier ".gds") de la structure (gauche). Ligne coplanaire en argent imprimée sur kapton (droite).

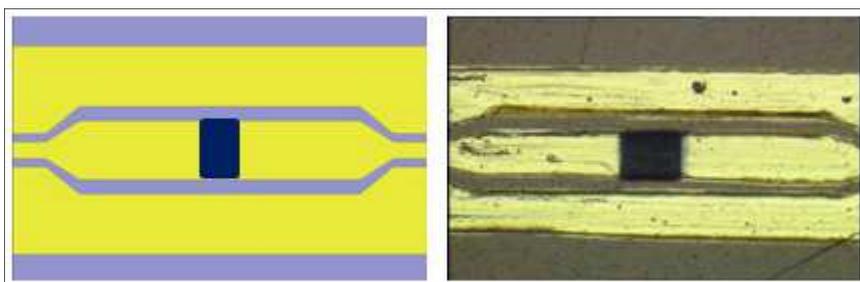


Figure II-41.- Design (fichier ".gds") de la structure (gauche). Ligne coplanaire en argent avec un motif des couches d'encre CNTs / polymère imprimé sur kapton (droite).

Le deuxième type est une ligne en argent avec un gap placé au milieu d'elle. Nous avons rempli ce gap par un motif avec des couches d'encre CNTs / polymère (Figure II-41). Les dimensions dans ce cas sont une longueur totale  $L = 2200 \mu\text{m}$ , une largeur  $W = 280 \mu\text{m}$  et une longueur de gap  $L_{\text{gap}} = 200 \mu\text{m}$ . Le dépôt des couches de l'encre CNT / polymère est

assez facile et nous utilisons la même résolution pour l'impression. Le motif montré sur la figure ci-dessus est composé de cinquante couches.

Filtre passe bas : Cette structure est imprimée avec l'encre d'argent sur un substrat d'alumine 96% (Figure II-42). Ce filtre a été métallisé avec deux couches d'argent (épaisseur = 1,5  $\mu\text{m}$ ) et la résolution utilisée pour cette fabrication était de 20  $\mu\text{m}$ . Même si la finition d'impression sur un substrat d'alumine reste correcte, une optimisation du traitement pour rendre le substrat moins hydrophobe est nécessaire.

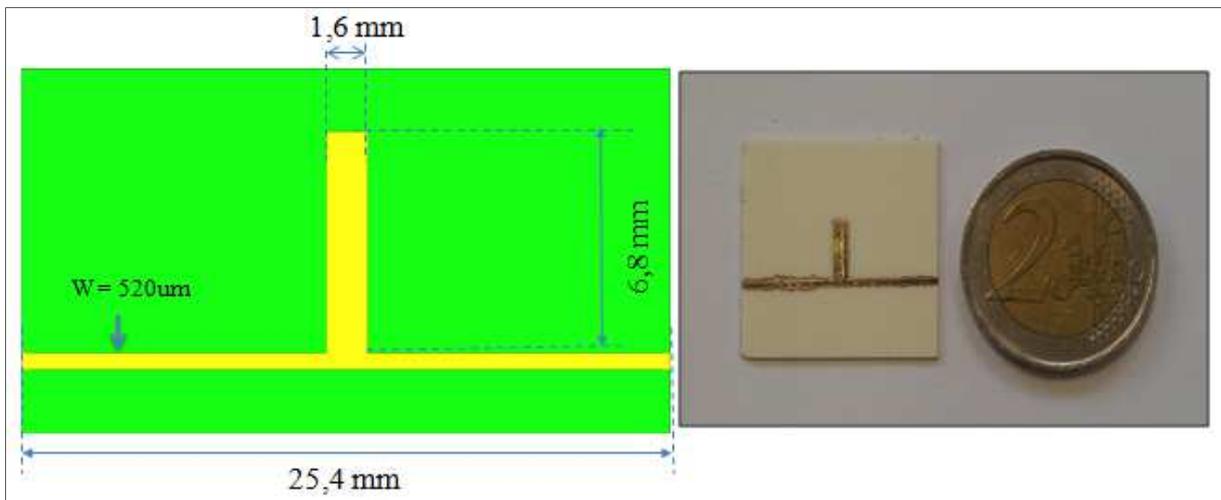


Figure II-42.- Fichier “.gds” de la structure (gauche). Filtre passe bas imprimé sur alumine (droite).

Après les fabrications réalisées sur différents types de substrats, nous pouvons conclure que le papier est le substrat sur lequel l'impression est plus simple car nous obtenons une bonne précision avec une résolution de 20  $\mu\text{m}$ . Dans le cas du kapton, la résolution optimale pour la fabrication est de 25  $\mu\text{m}$  mais le traitement pré-impression du substrat reste une action très importante. Pour un substrat d'alumine, avec une résolution de 20  $\mu\text{m}$ , la finition reste correcte mais pas assez précise car la mouillabilité du substrat reste à étudier et optimiser.

## **6.- Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons présenté de façon très complète la technologie jet d'encre pour l'impression des composants multi matériaux ainsi que l'intérêt de son utilisation pour le prototypage rapide.

Tout d'abord, nous avons discuté de la technologie jet d'encre à travers son histoire et de sa présence dans différents domaines de l'ingénierie, et plus précisément dans le domaine de l'électronique RF. Nous avons montré ensuite les différents modes de fonctionnement des imprimantes à jet d'encre ainsi que les différentes solutions qui peuvent être imprimées avec cette technologie.

Nous avons présenté l'imprimante à jet d'encre utilisée au cours de cette thèse, ses principales fonctionnalités et son logiciel de commande. Puis, nous avons montré les encres utilisées et leurs caractéristiques physiques. Une caractérisation plus adéquate est prévue dans le prochain chapitre.

Finalement, nous avons montré le procédé de fabrication de dispositifs RF imprimés par jet d'encre. Les étapes à prendre en compte avant impression, les paramètres d'impression à régler et enfin quelques structures RF imprimées sur différents substrats qui vérifient une prise en main correcte de l'équipement dont on dispose.

Dans le prochain chapitre, nous discuterons de la modélisation des motifs imprimés par jet d'encre pour des structures RF.

## 7.- Références

- [II.1] C. Paragua, K. Frigui, S. Bila, D. Baillargeat, and S. Pacchini, "An equivalent circuit model of CNT inkjet printed paper-based structures," in *Microwave Conference (EuMC), 2014 44th European*, 2014, pp. 528–531.
- [II.2] L. Rayleigh, "On The Instability Of Jets," *Proceedings of the London Mathematical Society*, vol. s1–10, no. 1, pp. 4–13, Nov. 1878.
- [II.3] R. G. Sweet, "High Frequency Recording with Electrostatically Deflected Ink Jets," *Review of Scientific Instruments*, vol. 36, no. 2, pp. 131–136, Feb. 1965.
- [II.4] H. P. Le, "Progress and Trends in Ink-jet Printing Technology," *Journal of Imaging Science and Technology*, vol. 42, no. 1, pp. 49–62, Jan. 1998.
- [II.5] C. H. Hertz and S.-I. Simonsson, "Ink jet recorder," US3416153 A, 10-Dec-1968.
- [II.6] "Tiny Bubbles," *MIT Technology Review*, Jan-Feb 2001.
- [II.7] R. Beeson, "Desktop Inkjet Products Performance Study," presented at the IS&T Non-impact Printing Conference, San Diego, CA, 2002, vol. 18.
- [II.8] J. Hosida, "Canon's bubblejet printer bursts out," *Electronic Engineering Times*, Dec. 1990.
- [II.9] E. Sachs, M. Cima, P. Williams, D. Brancazio, and J. Cornie, "Three Dimensional Printing: Rapid Tooling and Prototypes Directly from a CAD Model," *J. Eng. Ind.*, vol. 114, no. 4, pp. 481–488, Nov. 1992.
- [II.10] X. Yan and P. Gu, "A review of rapid prototyping technologies and systems," *Computer-Aided Design*, vol. 28, no. 4, pp. 307–318, Apr. 1996.
- [II.11] P. Calvert and R. Crockett, "Chemical Solid Free-Form Fabrication: Making Shapes without Molds," *Chemistry of Materials*, vol. 9, no. 3, pp. 650–663, Mar. 1997.
- [II.12] W. D. Teng, M. J. Edirisinghe, and J. R. G. Evans, "Optimization of Dispersion and Viscosity of a Ceramic Jet Printing Ink," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, no. 2, pp. 486–494, Feb. 1997.
- [II.13] C. E. Slade and J. R. G. Evans, "Freeforming Ceramics Using a Thermal Jet Printer," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 17, no. 19, pp. 1669–1671, Oct. 1998.
- [II.14] D. Pede, G. Serra, and D. De Rossi, "Microfabrication of conducting polymer devices by ink-jet stereolithography," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 5, no. 3–4, pp. 289–291, Feb. 1998.
- [II.15] P. Calvert, "Inkjet Printing for Materials and Devices," *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 10, pp. 3299–3305, Oct. 2001.
- [II.16] Y.-Y. Noh, N. Zhao, M. Caironi, and H. Sirringhaus, "Downscaling of self-aligned, all-printed polymer thin-film transistors," *Nature Nanotechnology*, vol. 2, no. 12, pp. 784–789, Dec. 2007.
- [II.17] H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, and E. P. Woo, "High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits," *Science*, vol. 290, no. 5499, pp. 2123–2126, Dec. 2000.
- [II.18] J. Z. Wang, Z. H. Zheng, H. W. Li, W. T. S. Huck, and H. Sirringhaus, "Dewetting of conducting polymer inkjet droplets on patterned surfaces," *Nature Materials*, vol. 3, no. 3, pp. 171–176, Mar. 2004.
- [II.19] J. Z. Wang, J. Gu, F. Zenhausern, and H. Sirringhaus, "Low-cost fabrication of submicron all polymer field effect transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 13, p. 133502, Mar. 2006.

- [II.20] C. W. Sele, T. von Werne, R. H. Friend, and H. Sirringhaus, "Lithography-Free, Self-Aligned Inkjet Printing with Sub-Hundred-Nanometer Resolution," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 8, pp. 997–1001, Apr. 2005.
- [II.21] P. Beecher, P. Servati, A. Rozhin, A. Colli, V. Scardaci, S. Pisana, T. Hasan, A. J. Flewitt, J. Robertson, G. W. Hsieh, F. M. Li, A. Nathan, A. C. Ferrari, and W. I. Milne, "Ink-jet printing of carbon nanotube thin film transistors," *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 4, p. 043710, Aug. 2007.
- [II.22] Y.-Y. Noh, X. Cheng, H. Sirringhaus, J. I. Sohn, M. E. Welland, and D. J. Kang, "Ink-jet printed ZnO nanowire field effect transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 4, p. 043109, Jul. 2007.
- [II.23] C. M. Hong and S. Wagner, "Inkjet printed copper source/drain metallization for amorphous silicon thin-film transistors," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 21, no. 8, pp. 384–386, Aug. 2000.
- [II.24] T. Sekitani, Y. Noguchi, U. Zschieschang, H. Klauk, and T. Someya, "Organic transistors manufactured using inkjet technology with subfemtoliter accuracy," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS)*, vol. 105, no. 13, pp. 4976–4980, Apr. 2008.
- [II.25] Y. Noguchi, T. Sekitani, T. Yokota, and T. Someya, "Direct inkjet printing of silver electrodes on organic semiconductors for thin-film transistors with top contact geometry," *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 4, p. 043303, Jul. 2008.
- [II.26] W. J. Tseng, S.-Y. Lin, and S.-R. Wang, "Particulate dispersion and freeform fabrication of BaTiO<sub>3</sub> thick films via direct inkjet printing," *J Electroceram*, vol. 16, no. 4, pp. 537–540, Jul. 2006.
- [II.27] T. X. Sun and G. e. Jabbour, "Combinatorial Screening and Optimization of Luminescent Materials and Organic Light-Emitting Devices," *MRS Bulletin*, vol. 27, no. 04, pp. 309–315, Apr. 2002.
- [II.28] Y. Yoshioka and G. E. Jabbour, "Desktop inkjet printer as a tool to print conducting polymers," *Synthetic Metals*, vol. 156, no. 11–13, pp. 779–783, Jun. 2006.
- [II.29] Y. Yoshioka and G. E. Jabbour, "Inkjet Printing of Oxidants for Patterning of Nanometer-Thick Conducting Polymer Electrodes," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 10, pp. 1307–1312, May 2006.
- [II.30] E. Tekin, H. Wijlaars, E. Holder, D. A. M. Egbe, and U. S. Schubert, "Film thickness dependency of the emission colors of PPE–PPVs in inkjet printed libraries," *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 44, pp. 4294–4298, Nov. 2006.
- [II.31] E. Tekin, P. J. Smith, S. Hoepfner, A. M. J. van den Berg, A. S. Susa, A. L. Rogach, J. Feldman, and U. S. Schubert, "Inkjet Printing of Luminescent CdTe Nanocrystal–Polymer Composites," *ADV FUNCT MATER*, vol. 17, no. 1, pp. 23–28, 2007.
- [II.32] M. Singh, T. Kondou, H. Chae, J. Froehlich, S. Li, A. Mochizuki, and G. E. Jabbour, "Bright Inkjet Printed Organic Light Emitting Diodes using Iridium Based Macromolecules," presented at the Materials Research Society Fall Meeting & Exhibit 2008, Symposium G: Organic and Hybrid Materials for Large-Area Functional Systems, Boston, MA, 2008.
- [II.33] M. Singh, H. S. Chae, J. D. Froehlich, T. Kondou, S. Li, A. Mochizuki, and G. E. Jabbour, "Electroluminescence from printed stellate polyhedral oligomeric silsesquioxanes," *Soft Matter*, vol. 5, no. 16, pp. 3002–3005, Aug. 2009.
- [II.34] H. M. Haverinen, R. A. Myllylä, and G. E. Jabbour, "Inkjet printing of light emitting quantum dots," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 7, p. 073108, Feb.

- 2009.
- [II.35] S. Shigematsu, Y. Ishida, N. Nakashima, and T. Asano, "Electrostatic Inkjet Printing of Carbon Nanotube for Cold Cathode Application," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 6S, p. 5109, Jun. 2008.
- [II.36] W. R. Small, F. Masdarolomoor, G. G. Wallace, and M. in het Panhuis, "Inkjet deposition and characterization of transparent conducting electroactive polyaniline composite films with a high carbon nanotube loading fraction," *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 41, pp. 4359–4361, Oct. 2007.
- [II.37] V. Marin, E. Holder, M. M. Wienk, E. Tekin, D. Kozodaev, and U. S. Schubert, "Ink-Jet Printing of Electron Donor/Acceptor Blends: Towards Bulk Heterojunction Solar Cells," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 26, no. 4, pp. 319–324, Feb. 2005.
- [II.38] E. Holder, B. M. W. Langeveld, and U. S. Schubert, "New Trends in the Use of Transition Metal–Ligand Complexes for Applications in Electroluminescent Devices," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 9, pp. 1109–1121, May 2005.
- [II.39] C. N. Hoth, S. A. Choulis, P. Schilinsky, and C. J. Brabec, "High Photovoltaic Performance of Inkjet Printed Polymer:Fullerene Blends," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 22, pp. 3973–3978, Nov. 2007.
- [II.40] T. Aernouts, T. Aleksandrov, C. Girotto, J. Genoe, and J. Poortmans, "Polymer based organic solar cells using ink-jet printed active layers," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 3, p. 033306, Jan. 2008.
- [II.41] H.-W. Schock and R. Noufi, "CIGS-based solar cells for the next millennium," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 8, no. 1, pp. 151–160, Jan. 2000.
- [II.42] M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas, and R. Noufi, "ACCELERATED PUBLICATION: Diode characteristics in state-of-the-art ZnO/CdS/Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> solar cells," *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 13, no. 3, pp. 209–216, May 2005.
- [II.43] O. Morton, "Solar energy: A new day dawning?: Silicon Valley sunrise," *Nature*, vol. 443, no. 7107, pp. 19–22, Sep. 2006.
- [II.44] J. Van Duren, M. Robinson, and C. Leidholm, "Photovoltaic devices printed from nanostructured particles," 19-Jul-2007.
- [II.45] V. K. Kapur, M. Fisher, and R. Roe, "Nanoparticle Oxides Precursor Inks for Thin film Copper Indium Gallium Selenide (CIGS) Solar Cells," in *Symposium H – II-IV Compound Semiconductor Photovoltaic Materials*, 2001, vol. 668.
- [II.46] S. Hauschild, U. Lipprandt, A. Ruplecker, U. Borchert, A. Rank, R. Schubert, and S. Förster, "Direct Preparation and Loading of Lipid and Polymer Vesicles Using Inkjets," *Small*, vol. 1, no. 12, pp. 1177–1180, Dec. 2005.
- [II.47] S. N. Jayasinghe, A. N. Qureshi, and P. A. M. Eagles, "Electrohydrodynamic Jet Processing: An Advanced Electric-Field-Driven Jetting Phenomenon for Processing Living Cells," *Small*, vol. 2, no. 2, pp. 216–219, Feb. 2006.
- [II.48] D. G. Yu, L.-M. Zhu, C. J. Branford-White, and X. L. Yang, "Three-dimensional printing in pharmaceuticals: Promises and problems," *J. Pharm. Sci.*, vol. 97, no. 9, pp. 3666–3690, Sep. 2008.
- [II.49] B. Derby, "Bioprinting: inkjet printing proteins and hybrid cell-containing materials and structures," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, no. 47, pp. 5717–5721, Nov. 2008.
- [II.50] K. Hettak, A. Petosa, and R. James, "Flexible plastic-based inkjet printed CPW fed dipole antenna for 60 GHz ISM applications," in *2014 IEEE Antennas and*

- Propagation Society International Symposium (APSURSI)*, 2014, pp. 328–329, 6-11 July 2014.
- [II.51] S. Ahmed, F. A. Tahir, A. Shamim, and H. M. Cheema, “A Compact Kapton-based Inkjet Printed Multiband Antenna for Flexible Wireless Devices,” *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, vol. PP, no. 99, pp. 1–1, 2015.
- [II.52] W. G. Whittow, A. Chauraya, J. C. Vardaxoglou, Y. Li, R. Torah, K. Yang, S. Beeby, and J. Tudor, “Inkjet-Printed Microstrip Patch Antennas Realized on Textile for Wearable Applications,” *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, vol. 13, pp. 71–74, 2014.
- [II.53] G. J. Hayes, Y. Liu, J. Genzer, G. Lazzi, and M. D. Dickey, “Self-Folding Origami Microstrip Antennas,” *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 62, no. 10, pp. 5416–5419, Oct. 2014.
- [II.54] L. Ionov, “Soft microorigami: self-folding polymer films,” *Soft Matter*, vol. 7, no. 15, pp. 6786–6791, Jul. 2011.
- [II.55] Y. Liu, J. K. Boyles, J. Genzer, and M. D. Dickey, “Self-folding of polymer sheets using local light absorption,” *Soft Matter*, vol. 8, no. 6, pp. 1764–1769, Jan. 2012.
- [II.56] M. F. Farooqui and A. Shamim, “An inkjet printed near isotropic 3-D antenna with embedded electronics for wireless sensor applications,” in *2014 IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium (APSURSI)*, 2014, pp. 326–327.
- [II.57] J. R. Cooper and M. M. Tentzeris, “Novel smart cube; wireless sensors with embedded processing/communication/power core for smart skins; applications,” in *2012 IEEE Sensors*, 2012, pp. 1–4.
- [II.58] K. Hettak, T. Ross, R. James, A. Momciu, and J. Wight, “Flexible plastic substrate-based inkjet printed CPW resonators for 60 GHz ISM applications,” in *Microwave Conference (EuMC), 2014 44th European*, 2014, pp. 1194–1197, 6-9 October 2014.
- [II.59] B. K. Tehrani, J. Bitto, B. S. Cook, and M. M. Tentzeris, “Fully inkjet-printed multilayer microstrip and T-resonator structures for the RF characterization of printable materials and interconnects,” in *Microwave Symposium (IMS), 2014 IEEE MTT-S International*, 2014, pp. 1–4.
- [II.60] Y. Cao, K. Li, J. Teng, and X. Xuan, “The printed Surface Acoustic Wave filter with inkjet technology,” in *2014 IEEE International Conference on Electron Devices and Solid-State Circuits (EDSSC)*, 2014, pp. 1–2.
- [II.61] E. Arabi, G. McKerricher, and A. Shamim, “Comparison of filters: Inkjet printed on PEN substrate versus a laser-etched on LCP substrate,” in *Microwave Conference (EuMC), 2014 44th European*, 2014, pp. 1226–1229.
- [II.62] J. G. Korvink, P. J. Smith, and D.-Y. Shin, *Inkjet-based Micromanufacturing*. John Wiley & Sons, 2012.
- [II.63] R. R. Allen, J. D. Meyer, and W. Knight, “Thermodynamics and Hydrodynamics of Thermal Ink Jets,” *Hewlett-Packard Journal*, vol. 122, pp. 21–27, 1985.
- [II.64] W. Wehl, J. Wild, B. Lemmermeyer, and M. Kubler, “A Drop-on-Demand Printhead Suitable for Hot and Relatively Viscous Liquids,” presented at the International Workshop on Ink-jet Printing of Functional Polymers and Materials, The Netherlands (Eindhoven), 29-Jun-2005.
- [II.65] R. Noguera, M. Lejeune, and T. Chartier, “3D fine scale ceramic components formed by ink-jet prototyping process,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, no. 12, pp. 2055–2059, 2005.

- [II.66] K. A. M. Seerden, N. Reis, J. R. G. Evans, P. S. Grant, J. W. Halloran, and B. Derby, "Ink-Jet Printing of Wax-Based Alumina Suspensions," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, no. 11, pp. 2514–2520, Nov. 2001.
- [II.67] N. Reis, C. Ainsley, and B. Derby, "Ink-jet delivery of particle suspensions by piezoelectric droplet ejectors," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 9, p. 094903, May 2005.
- [II.68] K. a. M. Seerden, N. Reis, B. Derby, P. S. Grant, J. W. Halloran, and J. R. G. Evans, "Direct Ink-Jet Deposition of Ceramic Green Bodies: I - Formulation of Build Materials," in *Symposium V – Solid Freeform and Additive Fabrication*, 1998, vol. 542, pp. 141-146, 1998.
- [II.69] P. F. Blazdell, J. R. G. Evans, M. J. Edirisinghe, P. Shaw, and M. J. Binstead, "The computer aided manufacture of ceramics using multilayer jet printing," *J Mater Sci Lett*, vol. 14, no. 22, pp. 1562–1565, Jan. 1995.
- [II.70] G. Thornell, L. Klintberg, T. Laurell, J. Nilsson, and S. Johansson, "Desktop microfabrication - initial experiments with a piezoceramic," *J. Micromech. Microeng.*, vol. 9, no. 4, p. 434, Dec. 1999.
- [II.71] M. Mott and J. R. G. Evans, "Zirconia/alumina functionally graded material made by ceramic ink jet printing," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 271, no. 1–2, pp. 344–352, Nov. 1999.
- [II.72] B.-J. de Gans, P. C. Duineveld, and U. S. Schubert, "Inkjet Printing of Polymers: State of the Art and Future Developments," *Advanced Materials*, vol. 16, no. 3, pp. 203–213, Feb. 2004.
- [II.73] W. Shen, Y. Zhao, and C. Zhang, "The preparation of ZnO based gas-sensing thin films by ink-jet printing method," *Thin Solid Films*, vol. 483, no. 1–2, pp. 382–387, Jul. 2005.
- [II.74] R. Danzebrink and M. A. Aegerter, "Deposition of micropatterned coating using an ink-jet technique," *Thin Solid Films*, vol. 351, no. 1–2, pp. 115–118, Aug. 1999.
- [II.75] Q. F. Xiang, J. R. G. Evans, M. J. Edirisinghe, and P. F. Blazdell, "Solid freeforming of ceramics using a drop-on-demand jet printer," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, vol. 211, no. 3, pp. 211–214, Mar. 1997.
- [II.76] X. Zhao, J. R. G. Evans, M. J. Edirisinghe, and J. H. Song, "Ceramic Freeforming Using an Advanced Multinozzle Ink-Jet Printer," *Journal of Materials Synthesis and Processing*, vol. 9, no. 6, pp. 319–327, Nov. 2001.
- [II.77] M. Lejeune, T. Chartier, C. Dossou-Yovo, and R. Noguera, "Ink-Jet Printing of Ceramic Micro-Pillar Arrays," *Advances in Science and Technology*, vol. 45, pp. 413–420, 2006.
- [II.78] C. Ainsley, N. Reis, and B. Derby, "Direct Ink Jet Printing of Alumina Components," in *Symposia Q/EE Electroactive Polymers and Rapid Prototyping*, 2001, vol. 698.
- [II.79] G. Senlis, "*Mise au point de suspensions thermofusibles compatibles avec un procédé de prototypage rapide de type impression pour la réalisation de structures céramiques de formulation  $0,9\text{PbMg}_{0,33}\text{Nb}_{0,66}\text{O}_3(\text{PMN})-0,1\text{PbTiO}_3(\text{PT})$* ", Thèse de l'Université de Limoges, 2003.
- [II.80] D. J. Hayes, W. R. Cox, and M. E. Grove, "Micro-jet printing of polymers and solder for electronics manufacturing," *Journal of Electronics Manufacturing*, vol. 08, no. 03n04, pp. 209–216, Sep. 1998.
- [II.81] Z. Bao, J. A. Rogers, and H. E. Katz, "Printable organic and polymeric

- semiconducting materials and devices,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 9, no. 9, pp. 1895–1904, Jan. 1999.
- [II.82] E. I. Haskal, M. Büchel, P. C. Duineveld, A. Sempel, and P. van de Weijer, “Passive-Matrix Polymer Light-Emitting Displays,” *MRS Bulletin*, vol. 27, no. 11, pp. 864–869, Nov. 2002.
- [II.83] J. Bharathan and Y. Yang, “Polymer electroluminescent devices processed by inkjet printing: I. Polymer light-emitting logo,” *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 21, pp. 2660–2662, May 1998.
- [II.84] A. Atkinson, J. Doorbar, A. Hudd, D. L. Segal, and P. J. White, “Continuous ink-jet printing using sol-gel ‘Ceramic’ inks,” *J Sol-Gel Sci Technol*, vol. 8, no. 1–3, pp. 1093–1097, Feb. 1997.
- [II.85] [www.dylans.fr](http://www.dylans.fr)
- [II.86] [www.dimatix.com](http://www.dimatix.com)
- [II.87] Dimatix DMP 2800 User’s Guide Version 2.0
- [II.88] [www.poly-ink.fr](http://www.poly-ink.fr)



## **Chapitre III : Modélisation des motifs imprimés par jet d'encre pour des structures RF**

## **1.- Introduction**

Les études théoriques basées sur des simulations numériques ont été de grande importance pour le développement de nouveaux matériaux dans le domaine de la nanoélectronique. La modélisation basée sur les lois de la physique aide à comprendre les phénomènes observés expérimentalement, à prévoir des nouvelles propriétés et à designer des nouveaux dispositifs pour différentes applications.

Dans le contexte des nano capteurs de gaz, quelques travaux théoriques sur le principe de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) ont été effectués pour étudier l'absorption des molécules à la surface de nanotubes de carbone. Nous avons vu quelques travaux à ce sujet dans le Chapitre I mais ces concepts sont assez complexes car ils comprennent des phénomènes intervenant au niveau moléculaire et requièrent des connaissances de physique et chimie quantique. Pour nos travaux, nous n'aurons pas besoin de descendre à ce niveau de détail, donc nous chercherons qu'à établir un macro-modèle, c'est-à-dire un modèle essentiellement comportemental dans le domaine hyperfréquence.

Pour ses avantages, nous avons décidé d'utiliser la technologie jet d'encre pour la fabrication de capteurs de gaz à base de nanotubes de carbone. Pour comprendre le comportement de ces dispositifs en électronique hyperfréquence, il nous faut étudier les propriétés des motifs imprimés par jet d'encre. Pour cela, nous utiliserons des méthodes numériques et des logiciels électromagnétiques basés sur la méthode des éléments finis pour simuler leur comportement et enfin pouvoir modéliser ces motifs et dispositifs de façon assez précise. Nous comparerons nos résultats de simulations et de mesures pour valider notre approche.

Dans ce chapitre, nous montrerons l'étude de caractérisation des différents éléments de fabrication (substrat, encres) et puis le modèle proposé ainsi que son implémentation et sa validation.

## 2.- Les modèles existants et le besoin d'une nouvelle approche

Comme nous avons déjà vu, la présence des nanotubes de carbone dans différents domaines est de plus en plus importante, d'où la nécessité de les modéliser pour une meilleure compréhension de leur comportement. Particulièrement dans le domaine de l'électronique des hautes fréquences, il existe quelques études théoriques sur la modélisation des nanotubes de carbone.

Un des premiers travaux réalisés est celui de Burke [III.1] dans lequel un modèle de type circuit électrique est développé pour un SWCNT (Figure III-1). Il modélise un nanotube de carbone comme une nano-ligne de transmission, placée parallèlement à un plan de masse. Le travail de Hanson [III.2] présente le modèle d'un SWCNT fonctionnant comme une antenne émettrice de type dipôle.

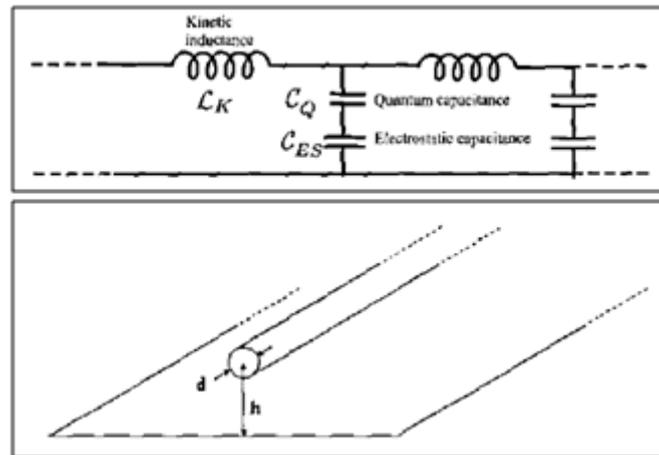


Figure III-1.- Représentation du SWCNT parallèle à un plan de masse et le modèle circuit présenté par Burke [III.1].

Néanmoins, ces modèles théoriques ont été développés pour un seul SWCNT métallique. Quelques travaux se sont intéressés ensuite à modéliser un paquet de nanotubes, et nous pouvons citer par exemple ceux de Christophe Brun [III.3]-[III.6]. La Figure III-2 montre le modèle de type circuit proposé pour un paquet (bundle) de nanotubes de carbone. Ce modèle a été pris en compte pour l'étude d'interconnexions RF.

Nous nous sommes intéressés en particulier aux effets des CNTs dans les structures passives RF. Il a été démontré que les CNTs imprimés par jet d'encre peuvent être utilisés

pour fonctionnaliser des composants RF [III.7] et que leur comportement dépend de la densité de CNTs imprimés en couches minces [III.8], ce qui signifie indirectement qu'il dépend du nombre de couches imprimées.

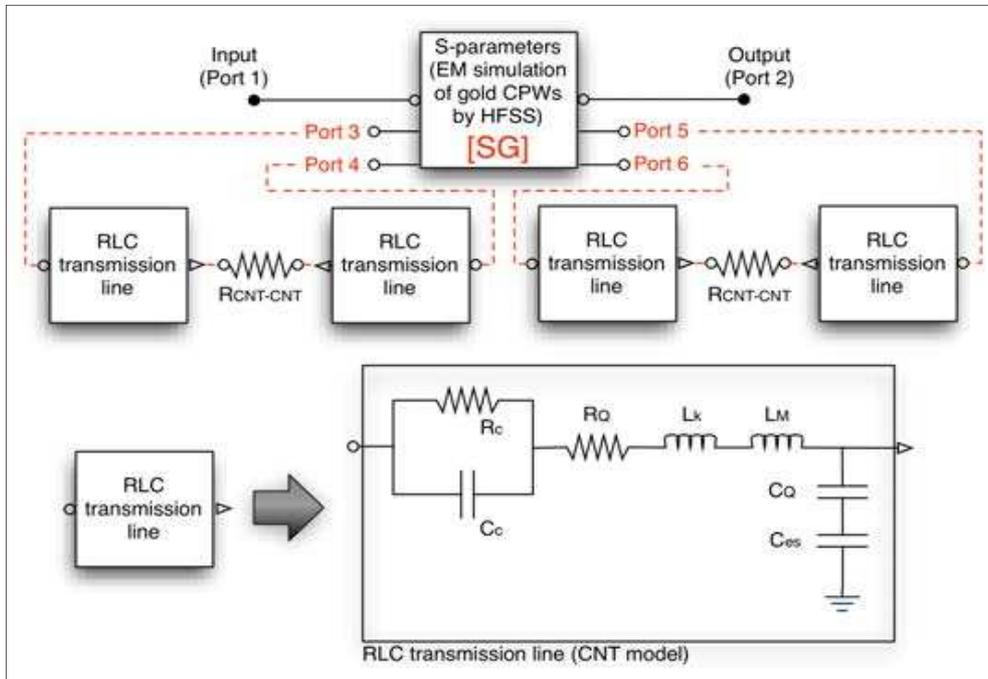


Figure III-2.- Modèle circuit proposé pour un paquet de nanotubes de carbone [III.6].

Néanmoins, jusqu'à présent, très peu d'études sur la caractérisation de modèles de CNTs imprimés par jet d'encre ont été rapportées. Song et al. [III.9] ont fait une première caractérisation électrique des SWCNTs imprimés par jet d'encre sous la forme d'une ligne, en faisant varier indépendamment le nombre de couches imprimées et la largeur de la ligne. Ces lignes ont été imprimées sur un substrat de verre et elles utilisent deux électrodes de Pt comme contact pour pouvoir effectuer les mesures.

La Figure III-3 montre le schéma des lignes fabriquées et les résultats qu'ils ont obtenus. Nous pouvons voir que, pour une même largeur de ligne, la résistivité diminue quand le nombre de couches imprimées augmente, et inversement pour l'épaisseur. Pour un nombre de couches imprimées fixe, la conductivité augmente avec la largeur de la ligne imprimée.

En se basant sur cette première idée, De Paolis et al. [III.10] ont proposé un premier modèle électrique pour des couches de nanotubes de carbone à double paroi (DWCNT, de l'anglais Double Wall Carbon Nanotube) imprimées par jet d'encre. La structure de test

comporte un guide d'onde coplanaire (CPW) sur un substrat de silicium avec un gap de longueur variable sur la ligne centrale. L'encre éjectée est une suspension de DWCNTs dans l'éthylène-glycol avec une densité de 0.1 mg/ml.

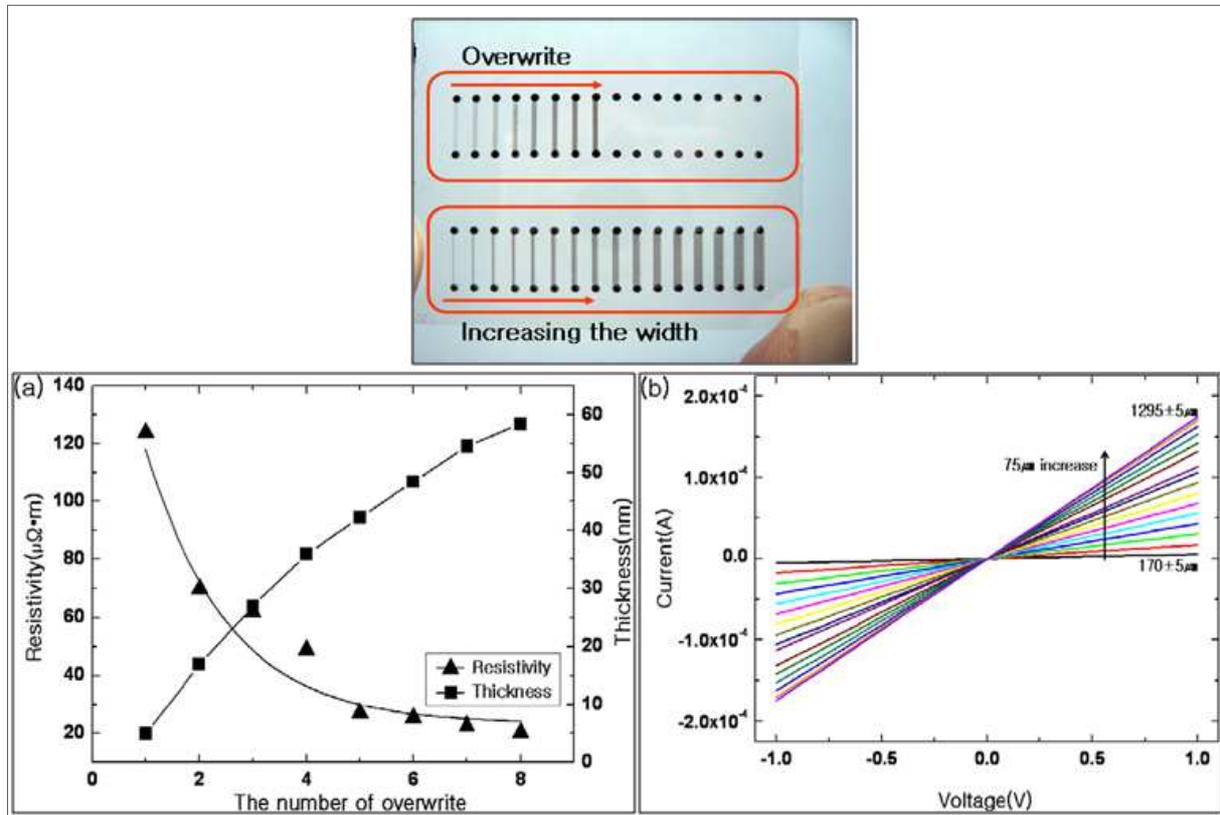


Figure III-3.- Schéma des lignes des SWCNTs imprimées. (a) variation de la résistivité et de l'épaisseur en fonction du nombre de couches et (b) Résultats des mesures I-V des lignes de largeur variable [III.9].

Ils ont étudié l'effet de la variation de la longueur du gap et le nombre de couches déposées sur la valeur de l'impédance d'entrée de la ligne de transmission jusqu'à 100 MHz. Les longueurs du gap sont de 6 et 10  $\mu\text{m}$  et le nombre de couches est de 1, 2, 4 et 5. On peut alors vérifier que quand le nombre de couches augmente ou que la longueur du gap diminue, l'impédance diminue. Ils ont proposé que les réseaux de nanotubes de carbone orientés au hasard, puissent être considérés comme un groupe de résonateurs annulaires, également orientés au hasard. Le système de CNTs peut alors être modélisé par un réseau périodique de cellules unitaires consistant en un condensateur en parallèle avec une résistance et une inductance en série (Figure III-4). Chaque cellule unitaire représenterait un CNT ou un paquet de CNTs.

En augmentant la longueur du gap ou le nombre de couches imprimées, le chevauchement des CNTs augmente. En conséquence, la cellule unitaire sera reproduite en branches en série et en parallèle. Ils ont considéré par simplicité l'effet du couplage entre les branches parallèles par un coefficient de couplage ainsi que des éléments  $R$  et  $C$  (Figure III-4).

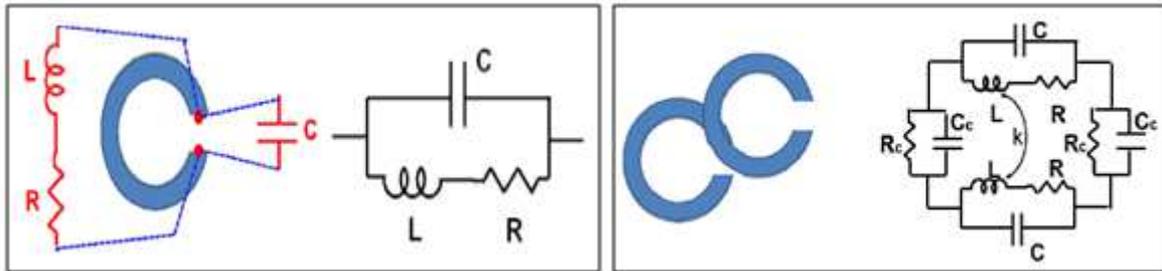


Figure III-4.- Cellule unitaire et son circuit équivalent (gauche). Circuit équivalent pour deux cellules unitaires en parallèle avec des effets de couplage (droite) [III.10].

De Paolis et son équipe [III.11] ont présenté un deuxième modèle pour des motifs à base de MWCNTs imprimés par jet d'encre. L'application est un capteur de gaz et la structure est composée du matériel sensible et des lignes d'accès. La partie sensible consiste en une solution aqueuse de MWCNTs déposée dans un gap placé au milieu d'une ligne de transmission microruban en argent. La structure est imprimée sur un substrat de papier et testée entre 50 MHz et 3 GHz.

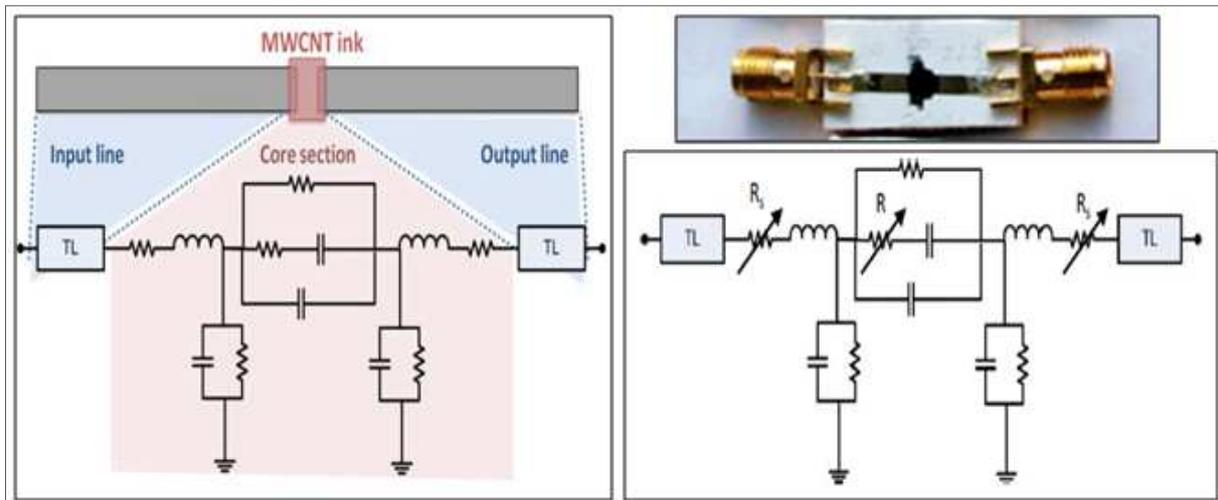


Figure III-5.- Représentation et structure de test. Circuit équivalent proposé à l'air (gauche). Circuit équivalent à éléments variables proposé sous exposition au  $\text{NO}_2$  (droite) [III.11].

La Figure III-5 montre la représentation et la structure de test utilisée pour mesurer l'impédance de cette ligne de transmission microruban. Ils proposent donc, le circuit équivalent à éléments fixes pour la structure à l'air libre et le même circuit avec des éléments variables pour la structure exposée à un gaz tel que le NO<sub>2</sub>.

Après revue de ces quelques modèles trouvés dans la littérature, nous pouvons constater que les circuits équivalents qui représentent un seul ou un paquet de nanotubes de carbone sont assez compliqués. Dans le cas des nanotubes de carbone imprimés par jet d'encre, les modèles présentés sont similairement assez complexes, avec beaucoup d'éléments et avec des relations assez difficiles à comprendre quand il s'agit d'un dépôt de plusieurs couches d'encre contenant des CNTs. Pour ces raisons, nous allons proposer une nouvelle approche afin d'essayer de simplifier ces relations et avoir un circuit équivalent avec le minimum d'éléments localisés tout en restant représentatif du comportement électrique du motif imprimé.

### **3.- Choix et caractérisation du substrat**

Notre choix de substrat répond à des besoins technologiques actuels, plus particulièrement une électronique flexible, à faible coût et de fabrication rapide. Dans cette optique, le jet d'encre nous permet la fabrication de dispositifs électroniques sur des substrats comme le papier, le kapton, différents types de plastiques ou encore des textiles en utilisant des encres électriquement fonctionnelles. Parmi ces substrats, nous nous intéressons particulièrement au papier car il répond aussi aux besoins écologiques.

#### **3.1.- Le papier en tant que substrat RF**

Il y a de nombreux aspects du papier qui en font un excellent candidat comme substrat pour des applications RF. Le papier est un matériau à très faible coût, largement disponible et écologique. Il peut supporter des températures de l'ordre d'une centaine de degrés, comme les substrats en plastique. D'un point de vue de la fabrication, le papier est bien adapté à la fabrication en très grandes quantités (Figure III-6). Il peut suivre tous les processus de fabrication utilisés sur du plastique, par exemple pour fabriquer des cartes, des bannières, des billets et des étiquettes. On peut noter en particulier, que la fabrication d'étiquettes/antennes RFIDs sur des feuilles de papier devient de plus en plus répandue. L'intégration du papier avec un procédé d'impression additif signifie que le coût de production est remarquablement diminué, avec un produit final robuste.

Il existe des caractéristiques supplémentaires qui font du papier un substrat économique [III.12]. Son faible profil de surface est parfaitement adapté à des fins de revêtement comme celui utilisé pour le papier photo. Ainsi, avec un revêtement approprié, il est adapté à des procédés d'impression tels que l'écriture directe remplaçant les techniques classiques de gravure de métal. L'impression par jet d'encre peut donc être utilisée, de manière efficace pour imprimer des dispositifs électroniques sur des substrats de papier. Ces dispositifs peuvent être des antennes, des circuits intégrés, des mémoires, des batteries et des capteurs qui seront facilement embarqués dans/sur des modules [III.13]-[III.14]. En outre, le papier peut être rendu hydrophobe pour résoudre les problèmes d'absorption d'humidité (Figure III-7) et ignifugé en ajoutant certains produits textiles [III.15]-[III.17].



Figure III-6.- Rouleaux de Papier.

Une dernière caractéristique, mais pas la moins importante, est que le papier est l'un des matériaux les plus respectueux de l'environnement et l'approche proposée pourrait poser les bases de la première génération de dispositifs électroniques et RF vraiment «verts» (écologiques).



Figure III-7.- Goutte d'eau agrandie sur un substrat de papier hydrophobe.

Toutefois, les substrats de papier sont très variés en termes de densité, de revêtement, de texture et de composition, conduisant à des propriétés diélectriques relativement différentes [III.18]. La connaissance de ces propriétés diélectriques (constante diélectrique et tangente de pertes diélectriques) est fondamentale pour la conception d'un circuit RF sur papier. Donc, une caractérisation diélectrique RF du substrat devient une étape essentielle avant toute conception ou fabrication.

Après toutes les raisons exposées précédemment, nous constatons que le choix du papier en tant que substrat possède beaucoup d'avantages. En particulier, nous nous

intéressons au papier photographique car il a l'avantage d'être prêt à utiliser pour l'impression jet d'encre.

### 3.2.- Caractérisation RF du papier

Les travaux de caractérisation de matériaux diélectriques au sein du laboratoire XLIM sont assez vastes. Le savoir-faire dans le domaine est reconnu parmi le monde académique et industriel. Dans le laboratoire nous disposons de plusieurs méthodes de caractérisation de matériaux diélectriques. Ces méthodes imposent la forme et les dimensions de l'échantillon à caractériser. Nous pouvons citer les méthodes par guide d'onde, sonde coaxiale, résonateurs diélectriques et cavité résonante fendue (split-cylinder resonator).

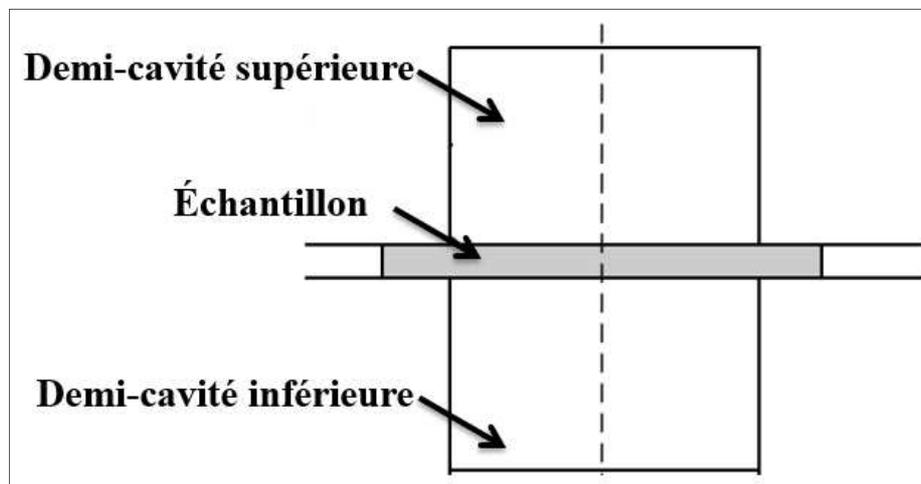


Figure III-8.- Cavité résonante fendue [III.19].

Nous avons utilisé la méthode de la cavité résonante fendue, qui est utilisée pour la caractérisation de matériaux à très faibles pertes [III.19]. Cette technique est basée sur une cavité cylindrique vide séparée en deux sections de guide d'onde cylindrique court-circuité. L'échantillon est placé dans la fente entre les deux sections comme montré sur la Figure III-8. Il doit couvrir la section cylindrique de la cavité. La caractérisation est basée sur l'utilisation de deux modes TE<sub>011</sub>, TE<sub>013</sub> ou TE<sub>015</sub>, pour lesquels le champ électrique possède une seule composante azimutale  $E(\varphi)$ , parallèle au plan de l'échantillon diélectrique.

Le champ électrique est quasiment nul au niveau de la fente de la cavité et des parois de celle-ci. Ainsi, le champ EM, une fois l'échantillon inséré dans la cavité, pourra être négligé dans la fente pour des échantillons d'épaisseur inférieure à 7 millimètres pour une cavité résonnante à 2,45 GHz. Pour des échantillons de quelques millimètres d'épaisseur à des

fréquences plus élevées, il devient nécessaire de tenir compte du champ EM qui s'étend dans l'échantillon au-delà de la section de la cavité avec un modèle numérique approprié [III.20].

Les mesures de la fréquence de résonance et du facteur de qualité en présence et en absence de l'échantillon, ainsi que l'épaisseur de l'échantillon, les dimensions de la cavité, et les pertes de la cavité sont utilisées pour le calcul de la constante diélectrique et la tangente de pertes diélectriques de l'échantillon. L'échantillon à caractériser doit être plat et prolongé au-delà du diamètre des deux sections de cavité. Ce dernier varie selon la fréquence désirée pour la caractérisation.

La méthode de la cavité résonante fendue est une méthode à fréquence de caractérisation discrète, non destructive, et à haute précision. Par contre, la caractérisation dans la bande ISM nécessite un échantillon de 200 mm de dimensions latérales. La nécessité d'échantillons de cette taille est une vraie contrainte pour cette méthode.

La Figure III-9 montre les différentes cavités disponibles à XLIM pour la caractérisation des matériaux [III.19], [III.22]-[III.23]. Chacune se distingue par leurs valeurs respectives de fréquence de caractérisation et par ses dimensions : rayon de la cavité (R), hauteur (H) et l'épaisseur maximale de la fente (Tableau III-1). Cette dernière valeur fixe aussi la valeur maximale d'épaisseur de l'échantillon à caractériser.

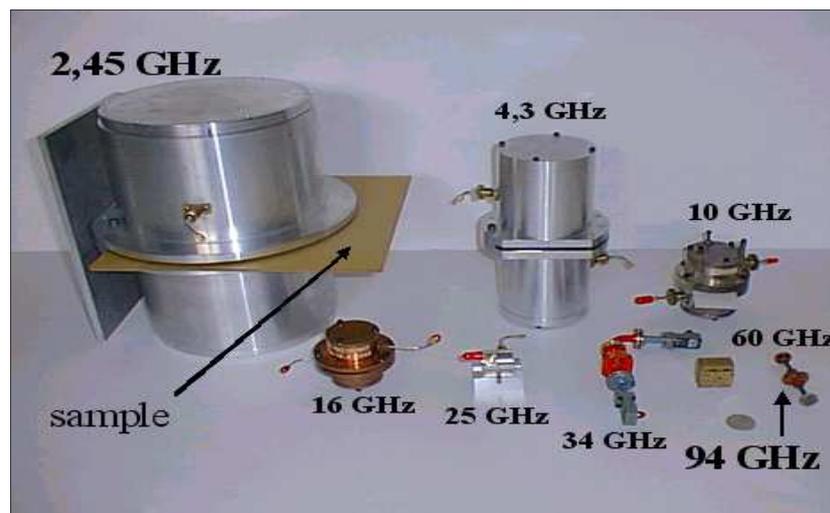


Figure III-9.- Différentes cavités disponibles et leurs valeurs de fréquences de caractérisation [III.21].

<b>F (GHz)</b>	<b>R (mm)</b>	<b>H (mm)</b>	<b>Epaisseur maximale de la fente (mm)</b>
2,45	95,1	297,2	8
4,3	43,1	219,1	6
10	22,7	70,9	1
16	14,8	47,2	1
25	9	20,5	0,7
34	7,3	17,6	0,7
60	3,9	11,7	0,4
94	2,41	7,12	0,3

Tableau III-1.- Dimensions des cavités résonantes (en millimètres) : Rayon, Hauteur et l'épaisseur maximale de la fente.

Nous avons donc procédé à une caractérisation du substrat de papier. La gamme des produits, dans le domaine des papiers photographiques, est assez large car il existe plusieurs marques et fabricants. Etant donné qu'il s'agit d'un papier commercial (papier glacé CANON), nous disposons d'échantillons prédécoupés avec des dimensions standards comme montré dans le Tableau III-2.

	<b>Longueur (mm)</b>	<b>Largeur (mm)</b>	<b>Epaisseur (mm)</b>
Papier Photo	150	100	0,260

Tableau III-2.- Dimensions des feuilles de papier commerciales.

Vu ces dimensions, nous avons pu caractériser notre substrat à 4.3 GHz. Les résultats extraits sont donnés dans le Tableau III-3. Il faut préciser aussi que ces mesures ont été réalisées à température ambiante (25°C).

<b>Fréquence = 4,3GHz</b>	<b>Constante diélectrique (<math>\epsilon_r</math>)</b>	<b>Tangente de pertes (<math>\tan \delta</math>)</b>
@ 25°C	3,05	0,089

Tableau III-3.- Valeurs trouvées pour la caractérisation du papier à 4,3 GHz.

Ces valeurs sont en accord avec des valeurs de caractérisation trouvées dans la littérature pour des différents substrats de papier. Le Tableau III-4 montre les valeurs des paramètres trouvées par Amin et al. [III.24].

<b>Substrat</b>	<b>Epaisseur (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Permittivité (<math>\epsilon_r</math>)</b>	<b>Tangente de pertes</b>
Kodak U-P Photopaper	250	3,3 (moyenne)	0,077 (1GHz@25°C)
Kodak Photopaper	280	3,3 (moyenne)	0,077 (1GHz@25°C)
HP Adv. Photopaper	250	3,3 (moyenne)	0,04 (1GHz@25°C)
Papier (p_e:smart)	250	3,2 (moyenne)	0,077 (1GHz@25°C)
Papier (Korsnäs)	375	3,3 (moyenne)	0,077 (1GHz@25°C)

Tableau III-4.- Paramètres de substrats de papier caractérisés [III.24].

## **4.- Etude et caractérisation des motifs multi-matériaux imprimés par jet d'encre**

Dans le domaine de l'électronique RF, une propriété importante à connaître sur les matériaux conducteurs est leur valeur de conductivité, ce paramètre est exprimé en Siemens par mètre (ou Siemens par micromètre) et il nous sera très utile pour la conception avec un logiciel électromagnétique.

Dans cette partie, nous montrerons la procédure suivie afin de trouver les valeurs de conductivité des encres utilisées dans le processus de fabrication. De façon référentielle et comparative, nous étudierons leur comportement en DC, pour ensuite regarder leur comportement en RF, sachant que ce dernier est celui qui nous intéresse le plus.

### **4.1.- Caractérisation de l'encre métallique**

Nous rappelons que l'encre métallique utilisée est la Nanogap 4101 (Figure II-26). C'est une solution de nanoparticules d'argent dispersées en alcool et glycol.

#### **4.1.1.- Etude en DC**

Pour le calcul de la valeur de la conductivité en DC, nous devons mesurer d'abord les valeurs de la résistance surfacique ainsi que l'épaisseur. Ensuite, en s'appuyant sur une équation mathématique nous pouvons calculer la valeur de la conductivité.

##### **4.1.1.1.- Mesure de la résistance surfacique**

Tout d'abord, nous avons mesuré la résistance surfacique (en ohm/carré) pour différentes structures. Pour cela, nous avons imprimé plusieurs échantillons; le motif est un carré d'un centimètre par un centimètre qui est imprimé avec l'encre métallique sur un substrat de papier. Nous avons considéré les échantillons avec une ou deux couches imprimées (Figure III-10).



Figure III-10.- Echantillons d'un motif carré imprimé sur papier avec 1 et 2 couches d'encre métallique déposées.

La mesure de la résistance surfacique a été réalisée avec un système de sonde à quatre pointes avec un dispositif de mesure et d'une source Keithley 2612A.

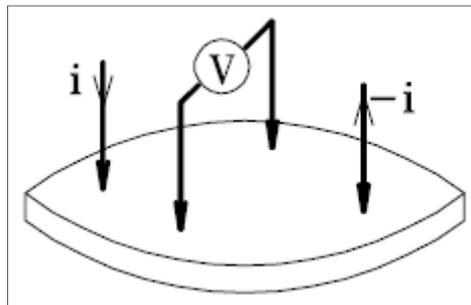


Figure III-11.- Schéma du système de mesure à 4 pointes.

La méthode à quatre pointes est très utilisée pour la mesure de la résistance surfacique des couches minces et consiste à injecter un courant sur la surface à mesurer avec deux points fonctionnant comme un ampèremètre et à mesurer une tension entre deux points de la surface avec l'aide des deux autres points du système.

La Figure III-11 schématise la mesure  $V/I$  sur une couche mince d'épaisseur «  $e$  » et de résistivité «  $\rho$  ». Si l'épaisseur est négligeable par rapport aux autres dimensions, on peut construire un modèle bidimensionnel de la conduction représenté avec l'équation (III-1)

$$\frac{V}{I} = K * \frac{\rho}{e} \quad (\text{III-1})$$

$K$  étant un coefficient sans dimension caractéristique de la géométrie 2D (forme des contours, position des contacts). D'où l'intérêt du choix d'un motif carré. Le rapport  $\rho/e$  caractérise la résistance par carré de la couche, on le note  $R_{\square}$  et il s'exprime en ohms.

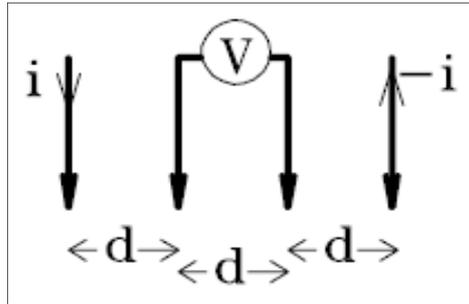


Figure III-12.- Cas particulier et le plus commun de mesure à quatre pointes.

Le coefficient  $K$  peut être calculé analytiquement dans quelques cas particuliers très simples, par exemple pour quatre pointes alignés et équidistants sur une couche considérée infinie. C'est d'ailleurs le cas le plus utilisé dans les systèmes de mesure, et pour que la condition de couche infinie soit vraie la distance «  $d$  » (Figure III-12) doit être très petite par rapport à la longueur de la couche (au moins dix fois). La valeur de  $K$  est donnée par l'expression (III-2) mais la valeur pratique à retenir est  $1/K = 4,532$  car c'est la valeur qu'on utilise dans nos calculs.

$$K = \frac{\log(2)}{\pi} \quad (\text{III-2})$$

Après plusieurs mesures nous obtenons les valeurs moyennes indiquées dans le Tableau III-5. Nous vérifions notamment que la résistance surfacique ( $R_{\square}$ ) diminue lorsque le nombre de couches imprimées augmente.

Nombre de couches	$R_{\square}$ ( $\Omega / \square$ )
1	0,2265
2	0,0643

Tableau III-5.- Valeurs moyennes de  $R_{\square}$  pour des échantillons avec une et deux couches d'argent imprimées.

#### 4.1.1.2.- Mesure de l'épaisseur

L'épaisseur de la surface imprimée est un autre paramètre important, car avec celui-là et la résistance surfacique, nous pouvons alors calculer la valeur de la conductivité.

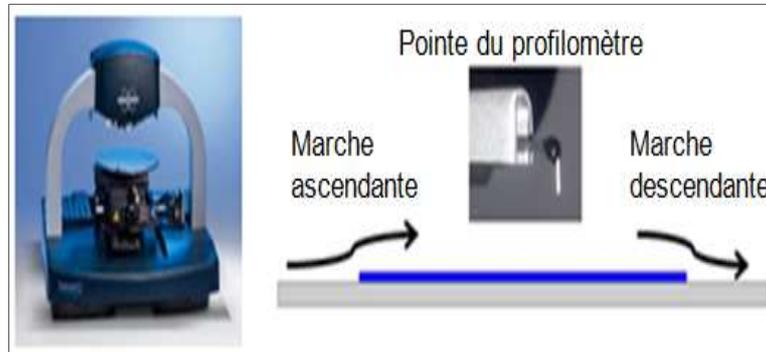


Figure III-13.- Gauche: profilomètre DEKTAK XT. Droite: méthode de mesure de l'épaisseur.

La mesure d'épaisseur a été réalisée avec l'aide d'un profilomètre DEKTAK XT (Figure III-13). Compte tenu du fait que le substrat est flexible, nous avons mesuré la différence entre le substrat et la surface imprimée, en mesurant les marches montante et descendante. Puis, nous avons considéré la moyenne des deux, en nous assurant que les mesures étaient concordantes.

Après plusieurs mesures nous obtenons les valeurs moyennes indiquées dans le Tableau III-6. Nous remarquons de manière logique, que l'épaisseur augmente lorsque le nombre de couches imprimées augmente.

Nombre de couches	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )
1	0,8457
2	1,5431

Tableau III-6.- Valeurs moyennes d'épaisseur pour des échantillons avec une et deux couches d'argent imprimées.

#### 4.1.1.3.- Calcul de la conductivité

Il est important pour nous de calculer la conductivité des motifs imprimés avec notre encre métallique et de la comparer avec celle que l'on trouvera en RF.

Après la mesure de la résistance surfacique et de l'épaisseur de nos échantillons, nous pouvons calculer grâce à l'équation (III-3), la valeur de la conductivité ( $\sigma$ ) pour différents nombres de couches imprimées.

$$\sigma = \frac{L}{R_{\square} * A} \quad (III-3)$$

Où L est la longueur de l'échantillon et A sa surface,

Le Tableau III-7 montre le récapitulatif des valeurs moyennes mesurées précédemment et les valeurs de conductivité calculées (exprimés en Siemens par micromètre) pour une et deux couches d'argent imprimées.

Nous sommes intéressés par un bon niveau de transmission du signal dans nos structures et donc, nous nous sommes intéressés à travailler avec une et/ou deux couches imprimées, car nous estimons que c'est un bon compromis entre valeur de conductivité et nombre de couches imprimées. Sachant qu'un nombre de couches plus important signifie aussi plus de temps de fabrication ainsi que plus de consommation de matière (encre).

Nombre de couches	$R_{\square}$ ( $\Omega/\square$ )	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	$\rho$ ( $\Omega*\mu\text{m}$ )	$\sigma$ (S/ $\mu\text{m}$ )
1	0,2265	0,8457	0,1916	5,2205
2	0,0643	1,5431	0,0992	10,0785

Tableau III-7.- Valeurs de conductivité calculées pour une et deux couches d'argent imprimées.

#### **4.1.2.- Etude en RF**

Etant donné que nous souhaitons travailler dans la bande ISM une étude ou caractérisation en fréquence s'impose. Nous avons évalué également la valeur de la conductivité de notre encre métallique dans une plage de fréquence assez large.

##### **4.1.2.1.- Mesure de la conductivité par la méthode du résonateur diélectrique**

La méthode du résonateur diélectrique est une méthode pour la détermination de la permittivité de matériaux à très faibles pertes [III.25]. La méthode consiste à insérer un résonateur diélectrique de forme cylindrique circulaire dans une cavité cylindrique métallique.

Le résonateur diélectrique est déposé sur un support diélectrique de type Téflon ou Rohacell, comme montré sur la Figure III-14.

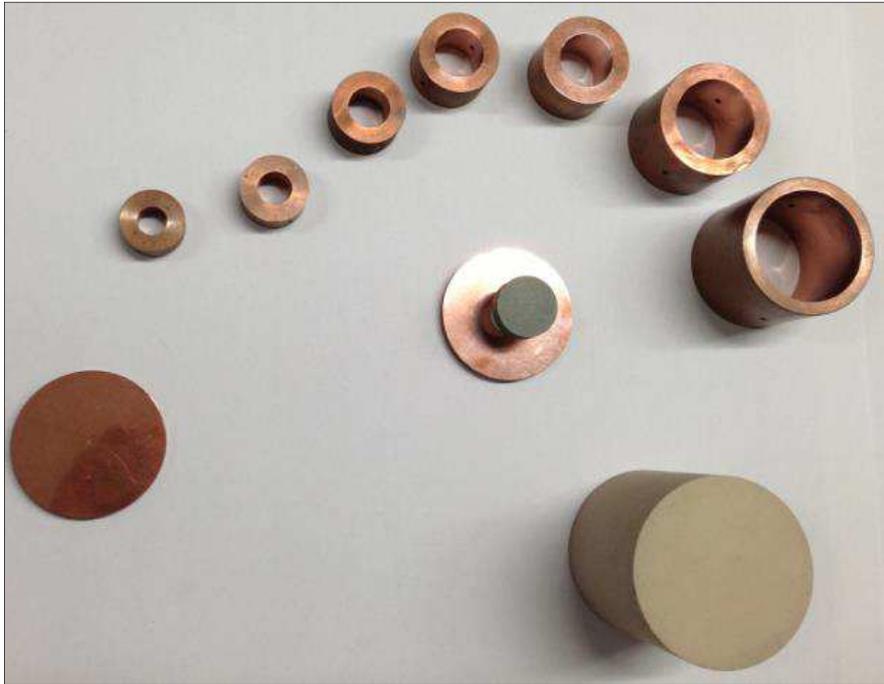


Figure III-14.- Cavités en cuivre utilisées pour la méthode de résonateur diélectrique [III.25].

Le mode utilisé dans cette technique pour la caractérisation est le mode  $TE_{01\delta}$ . Une fois l'échantillon diélectrique inséré dans la cavité cylindrique métallique, la fréquence de résonance du mode  $TE_{01\delta}$  est mesurée. La valeur de cette fréquence, les dimensions du résonateur diélectrique et celles de la cavité sont introduites dans un programme de modélisation EM basé sur la méthode des éléments finis. Ce dernier calcule la valeur de la permittivité et les composantes du champ électromagnétique à partir de l'équation de Helmholtz exprimée en coordonnées cylindriques. De même, à partir du facteur de qualité de la structure, la tangente de pertes du matériau est déduite par ce même type de résolution.

Cette méthode est dite non destructive, mono-fréquence et à haute précision. La caractérisation d'un échantillon à 2,45GHz nécessite une préparation de l'échantillon (forme cylindrique) ainsi qu'une préparation d'une cavité de dimension spécifique pour avoir une résonance du mode  $TE_{01\delta}$  à 2,45GHz.

Le Tableau III-8 montre les dimensions des cavités métalliques ainsi que la fréquence de résonance du premier mode. Ces cavités sont utilisées pour des caractérisations par la méthode du résonateur diélectrique.

Diamètre (mm)	Hauteur (mm)	Fréquence de résonance (GHz)
150	100	2,862
85	20	8,642
40	40	9,879
30	30	13,173
20	20	19,759
18	18	21,954
15	15	26,345
12	12	32,932
10	10	39,518

Tableau III-8.- Dimensions et Fréquence de résonance des cavités métalliques pour des Résonateurs Diélectriques.

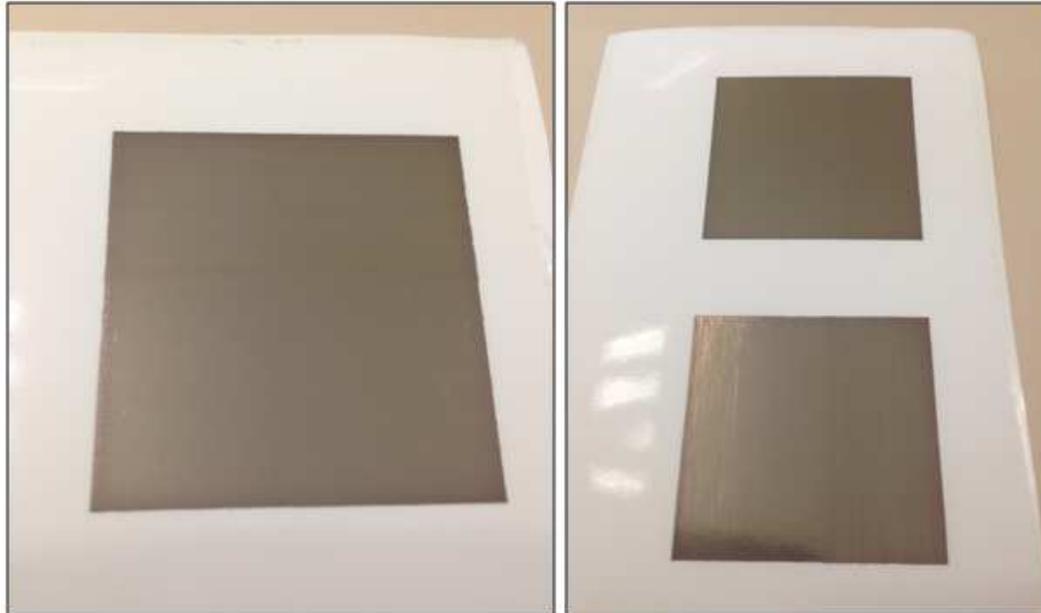


Figure III-15.- Motifs carrés imprimés avec notre encre d'argent pour les caractériser.

Comme cela a été expliqué, cette méthode a besoin d'une surface du matériau à étudier qui puisse couvrir le diamètre de la cavité cylindrique, dans ce sens là, nous avons

imprimé un motif carré avec des dimensions légèrement supérieures au diamètre de la cavité (Figure III-15), sur papier avec une et deux couches déposées.

Une première caractérisation avec la cavité à 13,173 GHz a été effectuée. Pour cela, un motif de 32 mm \* 32 mm a été imprimé. Le Tableau III-9 montre les résultats moyens des mesures de la conductivité de l'encre d'argent avec une et deux couches déposées sur papier.

<b>Diamètre de la cavité cylindrique : 30mm</b>	
<b>Fréquence : 13,173 GHz</b>	
<b>Motif : 32 mm * 32 mm</b>	
<b>Nombre de couches</b>	<b><math>\sigma</math> (S/<math>\mu</math>m)</b>
1	7,825
2	21,405

Tableau III-9.- Conductivité pour une et deux couches imprimées d'argent à 13,173 GHz

De façon similaire nous passons à la cavité à 9,879 GHz. Les dimensions du motif sont : 42 mm \* 42 mm. Le Tableau III-10 montre les résultats moyens des mesures de la conductivité de notre encre d'argent avec une et deux couches imprimées sur papier.

<b>Diamètre de la cavité cylindrique : 40mm</b>	
<b>Fréquence : 9,879 GHz</b>	
<b>Motif : 42 mm * 42 mm</b>	
<b>Nombre de couches</b>	<b><math>\sigma</math> (S/<math>\mu</math>m)</b>
1	7,31
2	15,22

Tableau III-10.- Conductivité pour une et deux couches imprimées d'argent à 9,879 GHz

Selon cette procédure, nous pouvons conclure que la conductivité s'améliore en augmentant le nombre des couches déposées, mais que la valeur reste correcte même dans le cas d'une seule couche imprimée, en restant dans l'ordre des Méga Siemens par mètre (MS/m).

Un inconvénient avec cette méthode est de devoir augmenter les dimensions pour faire une caractérisation à plus basse fréquence. Par exemple, pour caractériser à 2,862 GHz on

devrait avoir un échantillon avec un motif d'une surface supérieur à 150 mm \* 150 mm qui représenterait un temps de fabrication très long ainsi qu'une consommation d'encre métallique beaucoup plus importante. En ce qui nous concerne, nous choisissons comme valeurs référentielles, celles à 9,879 GHz et en DC et nous estimerons par des simulations (itérations) la conductivité à une autre fréquence ou plage des fréquences selon le besoin.

#### **4.1.2.2.- Calcul de la conductivité par la méthode analytique**

Cette méthode est utilisée pour caractériser les matériaux sur une large bande de fréquences, d'où la possibilité de caractériser des échantillons dans la bande ISM. Elle est aussi utilisée pour caractériser des couches minces déposées sur des substrats où une ligne de transmission est imprimée sur cette couche.

La caractérisation des matériaux par cette méthode est basée sur la mesure de la constante de propagation d'une ligne de transmission imprimée sur un substrat déjà caractérisé. A partir des pertes de transmission, on remonte à la constante de propagation linéique de la ligne en charge. Puis, à partir d'un modèle théorique de la ligne reliant la constante de propagation et la permittivité du substrat, on détermine la conductivité du matériau. Nous montrerons par la suite la procédure ainsi que les équations pour expliquer notre démarche.

Nous partons de l'expression (III-4):

$$\gamma = \alpha + j\beta \quad (\text{III-4})$$

Où  $\alpha$  est la constante d'atténuation et  $\beta$  est la constante de phase.

La constante d'atténuation «  $\alpha$  » est liée aux pertes, principalement dans les conducteurs et dans le diélectrique (III-5)

$$\alpha = \alpha_C + \alpha_D \quad (\text{III-5})$$

Où  $\alpha_C$  représente les pertes dans les conducteurs et  $\alpha_D$  sont représentés les pertes dans le diélectrique.

Nous nous intéressons à une ligne microruban. Dans le schéma de la Figure III-16, nous observons les paramètres qui nous serviront dans les expressions mathématiques. Ainsi, nous observons : la largeur de la ligne microruban « w », l'épaisseur de la ligne « t », l'épaisseur du substrat « b » et la constante diélectrique du substrat « ε ».

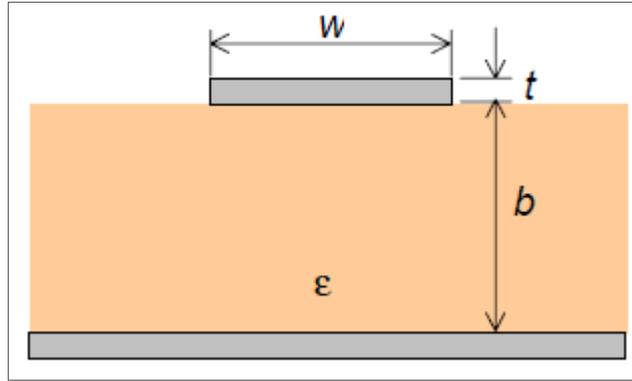


Figure III-16.- Vue transverse d'une ligne de transmission microruban.

Pour nos calculs, nous travaillerons avec une ligne microruban imprimée par jet d'encre sur papier, en ayant comme dimensions :  $w = 670 \mu\text{m}$ ,  $b = 260 \mu\text{m}$ ,  $t = 1,5 \mu\text{m}$  et  $\epsilon = 3,05$ . Le calcul étant assez long et complexe nous ne donnons ici que les résultats [III.26]-[III.28].

Dans la plupart des équations suivantes, il existe deux cas possibles : une expression pour  $w/b \leq 1$  et une autre pour  $w/b \geq 1$ . L'expression pour  $\alpha_c$  dans le cas que  $w/b \geq 1$  est montrée en (III-6) :

$$\alpha_c = 6,1 * 10^{-5} A \frac{R_S Z_C \epsilon_e}{b} \left[ \frac{w_e}{b} + \frac{0,667 \frac{w_e}{b}}{\frac{w_e}{b} + 1,444} \right] \quad (\text{III-6})$$

Avec :

$$A = 1 + \frac{b}{w_e} \left( 1 + \frac{1,25}{\pi} \ln \frac{2B}{t} \right) \quad (\text{III-7})$$

$$R_S = \sqrt{\pi \mu_0 \rho f} \quad (\text{III-8})$$

$$Z_C = \frac{120\pi}{\sqrt{\epsilon_e}} \left[ \frac{w_e}{b} + 1,393 + 0,667 \ln \left( \frac{w_e}{b} + 1,444 \right) \right]^{-1} \quad (\text{III-9})$$

Dans l'équation (III-6),  $Z_c$  est l'impédance caractéristique de la ligne microruban (III-9),  $w_e$  la largeur équivalente du ruban et  $\epsilon_e$  est la constante diélectrique effective. Les expressions pour ces paramètres sont donnés par (III-10) et (III-11) :

$$w_e = w + \frac{t}{\pi} \left( 1 + \ln \frac{2x}{t} \right) \quad (\text{III-10})$$

Avec  $x = b$  dans le cas  $w > b/2\pi$ . Donc, on obtient:  $w_e = 673,27 \mu\text{m}$ .

En (III-7),  $B = b$ , dans le cas  $w/b \geq 1/2\pi$ . Donc, avec (III-10) on obtient :  $A = 2,285$ .

En (III-8),  $\rho$  est la résistivité du conducteur. En (III-6) et (III-9), l'expression pour  $\epsilon_e$  dans le cas de  $w/b \geq 1$  est donné par (III-11) :

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

L'affaiblissement dû au diélectrique est représenté par  $\alpha_D$ . Son expression dans le cas que  $w/b \geq 1/2\pi$  est montrée en (III-12) :

$$\alpha_D = 27,3 \frac{\epsilon_r}{\epsilon_r - 1} \frac{\epsilon_e - 1}{\sqrt{\epsilon_e}} \frac{\tan \delta}{\lambda_0} \quad (\text{III-12})$$

Avec ces expressions et à l'aide d'un code MATLAB (dans lequel nous avons introduit les équations), nous calculons la conductivité en fonction de la fréquence et nous observons son comportement.

Après calcul, nous trouvons une valeur de conductivité «  $\sigma$  » d'environ  $7 \text{ S}/\mu\text{m}$  pour une ligne microruban avec les dimensions déjà indiquées précédemment. Cette valeur est inférieure à celles trouvées avec les autres méthodes. Cela peut s'expliquer ou peut être dû à ce que pour mesurer les paramètres S de la ligne microruban, nous utilisons un système de mesure qui inclut une cellule Wiltron (Figure III-25) et avec cette cellule nous avons fait un étalonnage dans le plan des connecteurs et donc nos mesures ne tiennent pas en compte les pertes dues aux connecteurs. L'idéal serait de faire un étalonnage dans le plan de la pinoche de la cellule et de cette façon nous aurons les mesures de paramètres S de la ligne microruban de la façon la plus fidèle possible.

## **4.2.- Caractérisation de l'encre polymère-CNTs**

Rappelons-nous que notre encre polymère-CNTs est la Poly-ink HC (Figure II-28). C'est une solution aqueuse de PEDOT : PSS contenant des nanotubes de carbone multi parois (MWCNT). Etant donné qu'il ne s'agit pas d'une encre métallique, le nombre des couches sera plus important.

### **4.2.1.- Etude en DC**

La méthode est la même que celle présentée précédemment dans le cas de l'encre métallique. Donc, nous mesurons les valeurs de la résistance surfacique et de l'épaisseur puis, nous calculons les valeurs de conductivité avec l'équation (III-3)

#### **4.2.1.1.- Mesures de la Résistance surfacique**

Nous avons mesuré en premier lieu la résistance surfacique pour différentes structures. Pour cela, nous avons imprimé plusieurs échantillons; le motif est toujours un carré d'un centimètre par un centimètre, qui est imprimé avec l'encre polymère-CNTs, sur un substrat de papier. Nous avons considéré les échantillons avec différents nombres de couches imprimées, de 10 à 70 couches, avec un pas de 10, comme montré sur la Figure III-17.

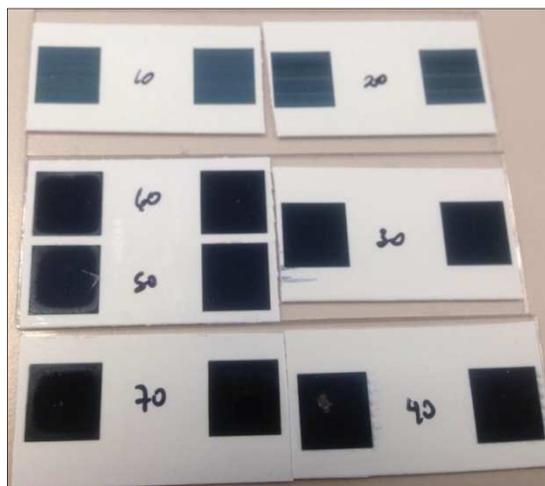


Figure III-17.- Motifs carrés de 1 cm par 1 cm de CNT/polymère imprimés sur papier avec différents nombres de couches

Après plusieurs mesures, nous obtenons les valeurs moyennes indiquées dans la Figure III-18. Nous remarquons que la résistance surfacique ( $R_{\square}$ ) diminue lorsque le nombre de couches imprimées augmente.

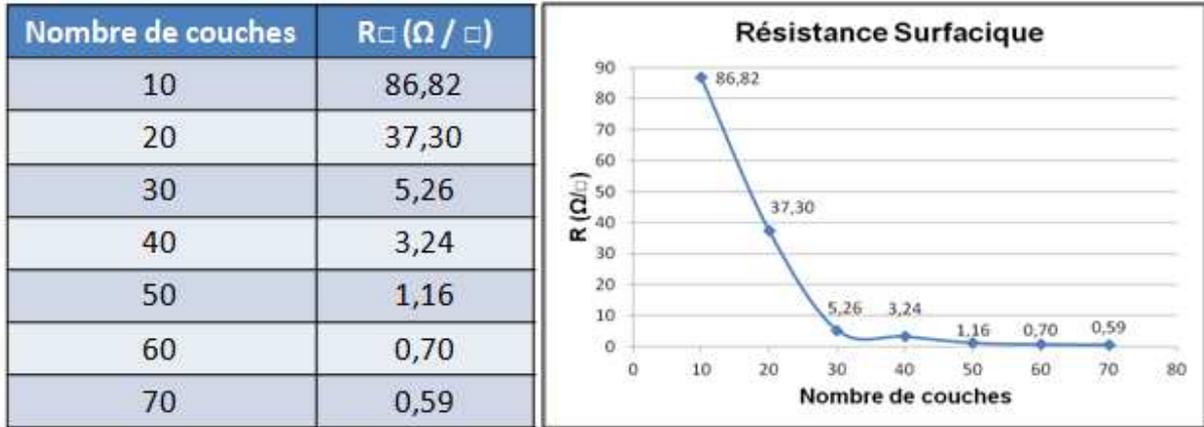


Figure III-18.- Résistance surfacique pour différents nombres de couches de CNT/polymère.

#### 4.2.1.2.- Mesures de l'épaisseur

La mesure des épaisseurs a été réalisée avec l'aide du profilomètre DEKTAK XT, et suivant le même principe, consistant à mesurer l'écart entre le substrat et la surface imprimée au niveau des marches montante et descendante (Figure III-13). Puis, nous prenons la moyenne de nos mesures, en nous assurant d'abord qu'elles soient concordantes entre elles.

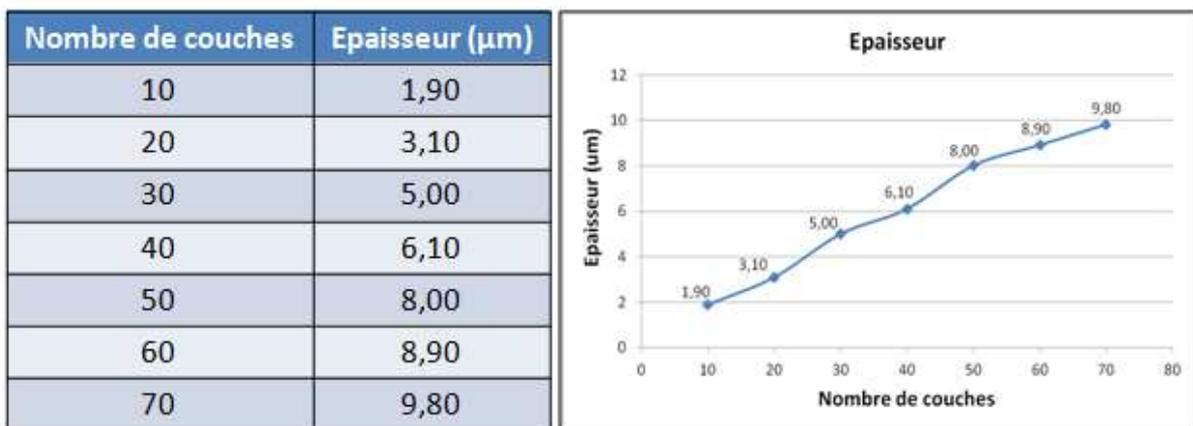


Figure III-19.- Epaisseur des différents nombres de couches de CNT/polymère imprimées.

La Figure III-19 montre les résultats obtenus lors de mesures. Nous remarquons que l'épaisseur augmente à peu près linéairement lorsque le nombre de couches imprimées augmente.

#### 4.2.1.3.- Calcul de la conductivité

Enfin, avec les mesures de la résistance surfacique et de l'épaisseur de nos échantillons, nous procédons au calcul des valeurs de la conductivité ( $\sigma$ ), avec l'équation (III-3), pour les différents nombres de couches imprimées.

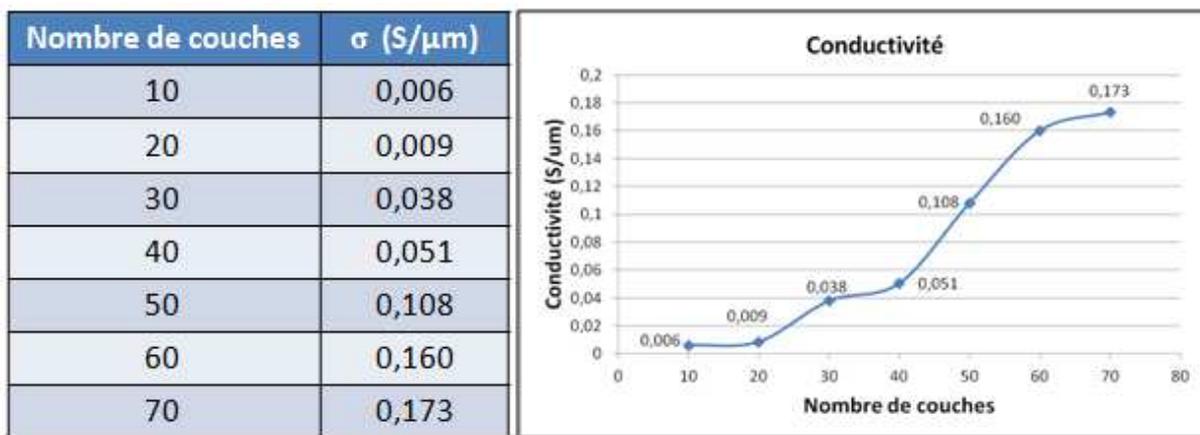


Figure III-20.- Conductivité pour différents nombres de couches de CNT/ polymère.

La Figure III-20 montre les valeurs de conductivité calculées (exprimés en Siemens par micromètre) pour différents nombres de couches imprimées de polymère-CNTs.

Nous sommes intéressés par un bon niveau de transmission du signal dans nos structures et donc, nous avons tenu à travailler avec un grand nombre de couches; généralement cinquante couches imprimées ou plus. La valeur de conductivité considérée est d'environ 0.11 S/ $\mu$ m pour nos futures simulations.

#### 4.2.2.- Etude en RF

Après avoir terminé cette étude sur la caractérisation des motifs multicouches, nous avons reporté leur comportement au sein de structures RF. Vu que le nombre de couches déposées est important, nous ne pourrons pas suivre les méthodes de caractérisation montrées auparavant dans le cas de l'argent. Nous étudierons donc, les valeurs de conductivité trouvées

précédemment (en DC) principalement, en comparant les mesures avec des simulations faites avec un logiciel comme Ansoft HFSS (éléments finis) et ADS (circuit). Pour cela, nous avons fabriqué de nombreux échantillons contenant des couches de CNT/polymère et toujours avec la même idée d'imprimer des motifs avec différents nombres de couches.

#### **4.2.2.1.- Mesures et rétro-simulation**

Deux types de structures sont imprimés par jet d'encre: une ligne coplanaire et une ligne microruban. Dans les deux cas, un gap placé au milieu de la ligne est rempli par un motif formé par différents nombres de couches imprimées d'encre CNT/polymère.

Nous avons fabriqué les structures en imprimant tout d'abord les lignes de transmission d'argent et ensuite le motif de CNT/polymère remplissant le gap au milieu de la ligne d'argent. Une seule couche d'encre d'argent a été déposée. Une étape de séchage à [95-100] ° C est nécessaire après chaque phase d'impression.

Après la fabrication de lignes coplanaires et microruban, nous avons mesuré leurs paramètres S. Ensuite, nous avons effectué des rétro-simulations afin de comparer les valeurs de conductivité. La conductivité de l'argent est établie par la caractérisation d'une ligne de transmission uniforme. La conductivité de motifs CNT/polymère dépend du nombre de couches imprimées comme prévu selon la caractérisation en DC.

Lignes coplanaires : La Figure III-21 montre les lignes coplanaires imprimées avec le gap rempli par des couches d'encre CNT/polymère. Nous pouvons observer qu'un accès en forme de taper est nécessaire car nous utilisons des pointes de 250  $\mu\text{m}$  d'écart entre signal et masse.

Les mesures des paramètres S des lignes coplanaires ont été réalisées avec un système de mesure sous pointes comme le montre la Figure III-22. Les dimensions de la ligne centrale sont une longueur  $L = 2200 \mu\text{m}$ , une largeur  $l = 560 \mu\text{m}$  et longueur du gap (CNTs)  $L_g = 200 \mu\text{m}$ .

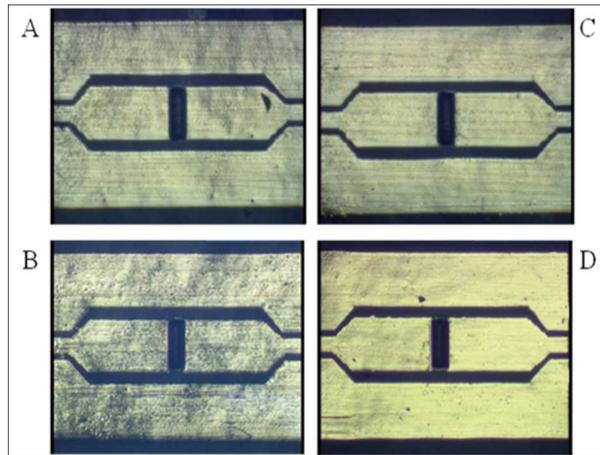


Figure III-21.- Lignes coplanaires imprimées par jet d'encre avec un gap rempli par des couches de l'encre CNT/polymère. Nombre de couches imprimées: a) 30, b) 40, c) 50, d) 60.

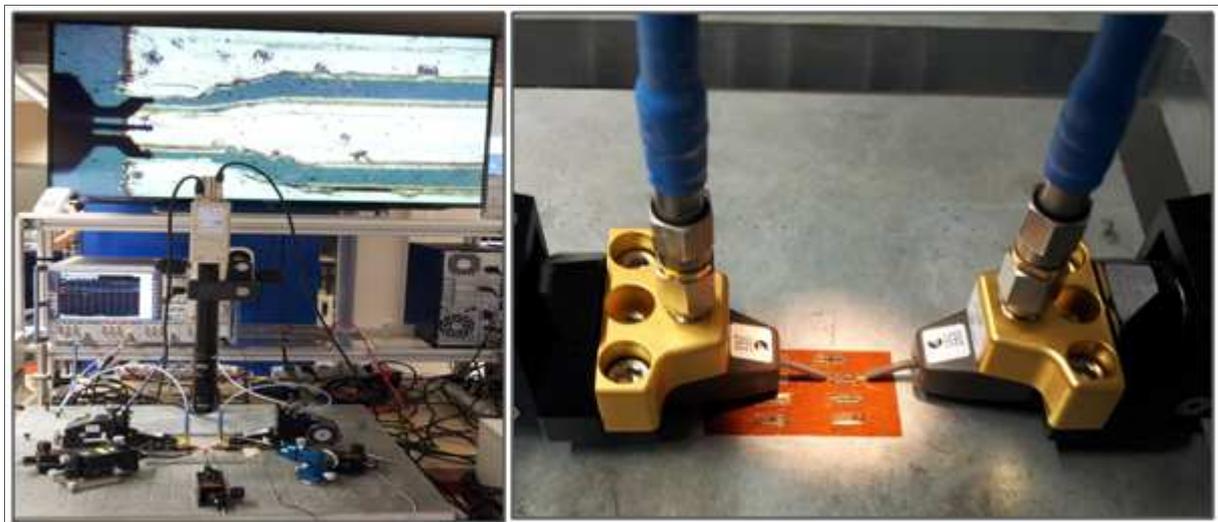


Figure III-22.- Système de mesure sous pointes.

La Figure III-23 montre la comparaison des paramètres  $S$  entre les mesures et les simulations pour différents nombres de couches du motif CNT/polymère. On peut observer que les simulations et les résultats de mesure correspondent bien, confirmant l'impact du nombre de couches et les valeurs de conductivité extraites en DC.

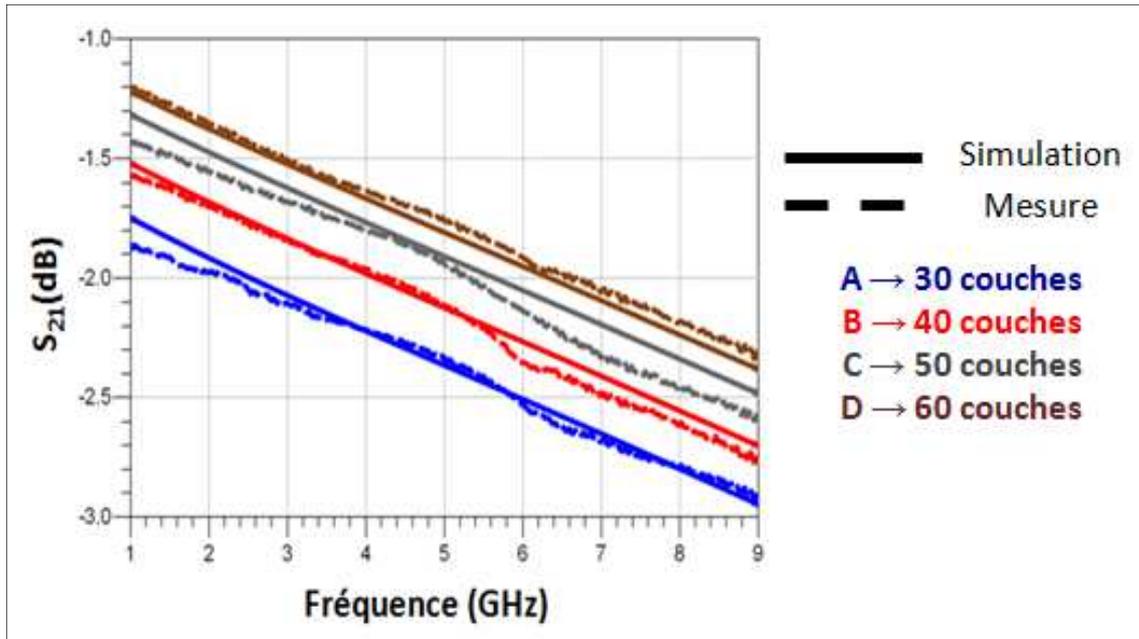


Figure III-23.- Comparaison entre la simulation et la mesure des lignes de transmission coplanaires avec un gap rempli par un motif d'encre de CNT/polymère avec un nombre variable de couches imprimées

Lignes microruban : La Figure III-24 montre la partie centrale des lignes microruban imprimées avec le gap rempli par des couches d'encre CNT/polymère. Etant donné que les dimensions de ces lignes sont plus importantes nous n'avons pu prendre en photo la structure en entier, et donc, nous avons privilégié la partie du gap où les CNTs sont déposés.

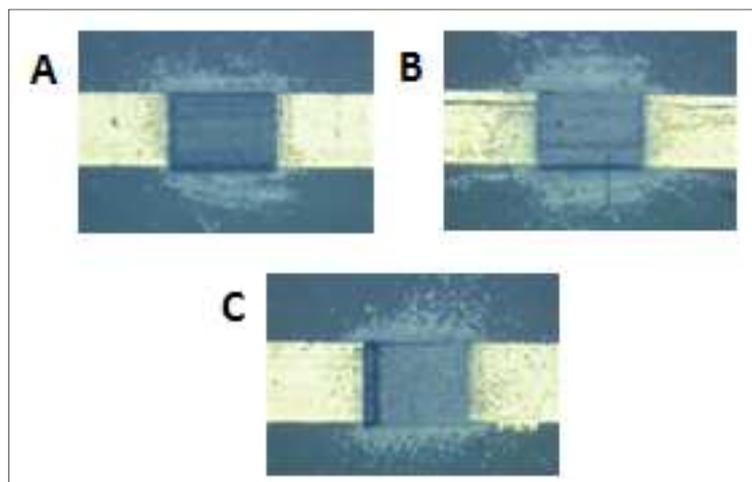


Figure III-24.- Lignes microruban imprimées par jet d'encre avec un gap rempli par des couches d'une encre CNT / polymère. Nombre de couches imprimées: a) 30, b) 40, c) 60.

Les mesures des paramètres S des lignes microruban ont été réalisées avec un système de mesure en incluant une cellule Wiltron (Figure III-25). Les dimensions de la ligne sont une longueur  $L = 18$  mm, une largeur  $l = 670$   $\mu\text{m}$  et une longueur du gap (CNTs)  $L_g = 1$  mm.

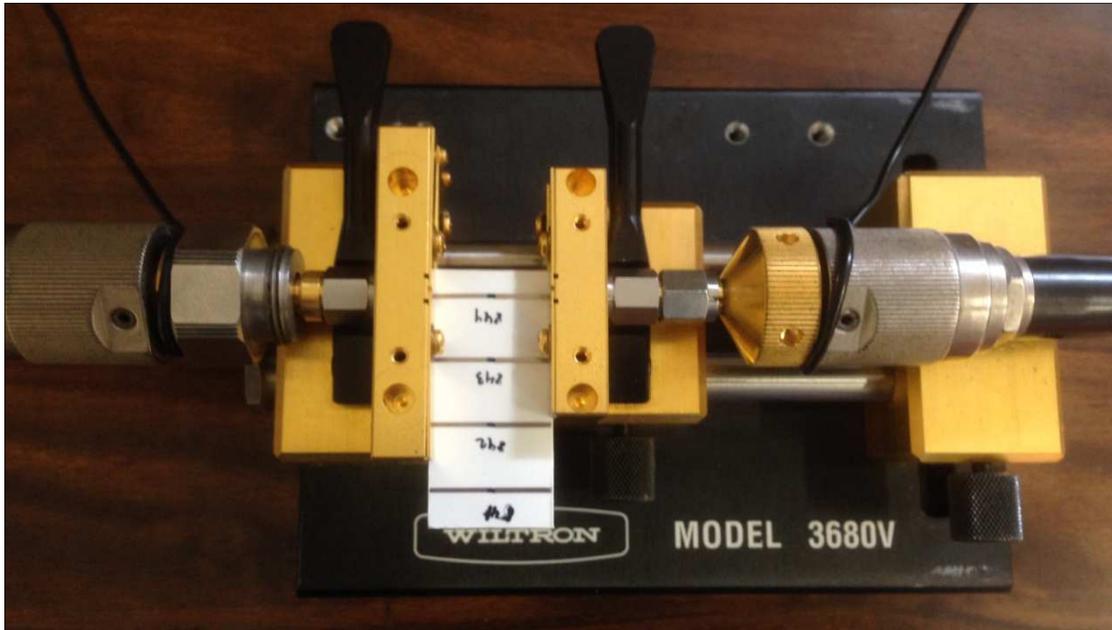


Figure III-25.- Système de mesure avec une cellule Wiltron.

La Figure III-26 montre la comparaison des paramètres S entre les mesures et les simulations pour des différents nombres de couches du motif CNT/polymère. On peut observer que les simulations et les résultats de mesure sont encore en bon accord, confirmant l'impact du nombre de couches et les valeurs de conductivité extraites en DC.

En vérifiant les valeurs de conductivité calculées, nous trouvons que dans le cas de l'encre CNT / polymère les valeurs ont une variation de  $\pm [2-3]$  % autour de la valeur nominale. Nous pouvons conclure donc, que les valeurs de conductivité calculées en DC, ont été en accord avec celles estimées en RF après des retro simulations.

Résonateur en « U » : De façon similaire nous avons décidé d'étudier une autre structure, de type résonateur. La Figure III-27 montre le schéma du résonateur en U choisi avec les principales dimensions. Nous pouvons également voir que les couches d'encre CNT/polymère sont déposées dans la partie centrale de la structure.

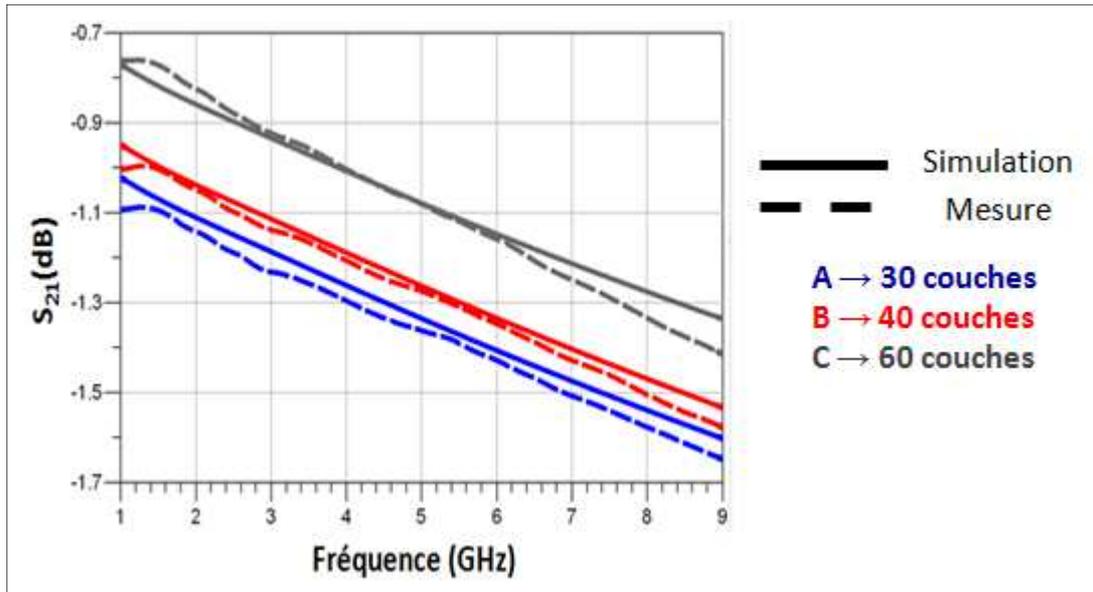


Figure III-26.- Comparaison entre la simulation et la mesure des lignes de transmission microruban avec un gap rempli par un motif d'encre de CNT/polymère avec un nombre variable de couches imprimées

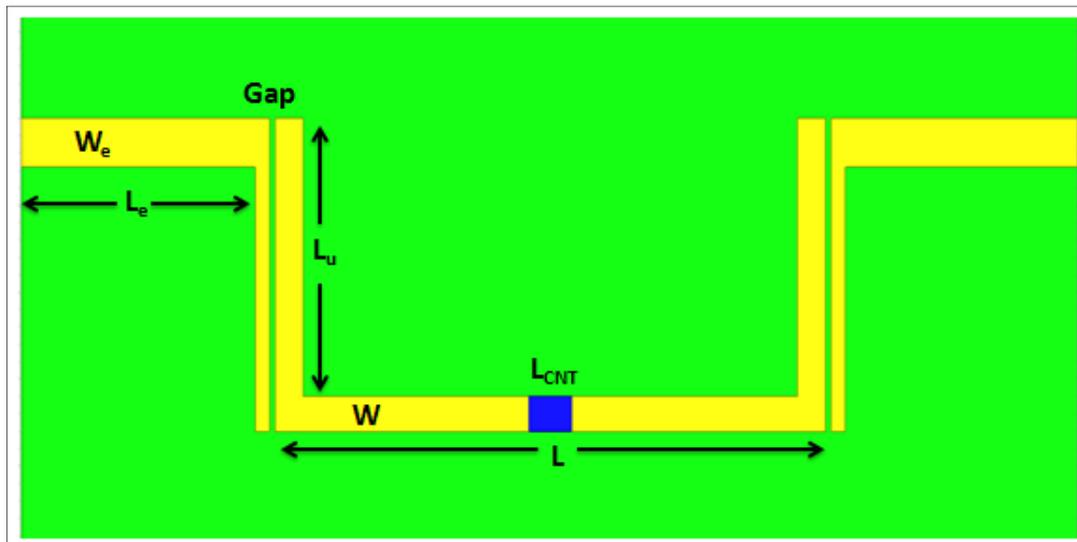


Figure III-27.- Schéma de Résonateur en U.

Les mesures des paramètres S des lignes microruban ont été réalisées avec un système de mesure en incluant une cellule Wiltron (Figure III-25). Les dimensions du résonateur sont :  $L = 7$  mm,  $L_{CNT} = 0,6$  mm,  $W = 0,4$  mm,  $L_u = 3,2$  mm,  $Gap = 0,12$  mm,  $W_e = 0,56$  mm et  $L_e = 3,3$  mm.

La Figure III-28 montre la comparaison des paramètres S entre les mesures et les simulations pour différents nombres de couches du motif CNT/polymère. On peut observer que les simulations et les résultats de mesure sont en bon accord, confirmant l'impact du nombre de couches et les valeurs de conductivité extraits en DC.

En vérifiant les valeurs de conductivité calculées, nous trouvons que dans le cas de l'encre CNT / polymère les valeurs ont une variation de  $\pm 1\%$  par rapport à la valeur nominale. Nous pouvons donc conclure, que les valeurs de conductivité calculées en DC, ont été en accord avec celles estimées en RF après des retro simulations.

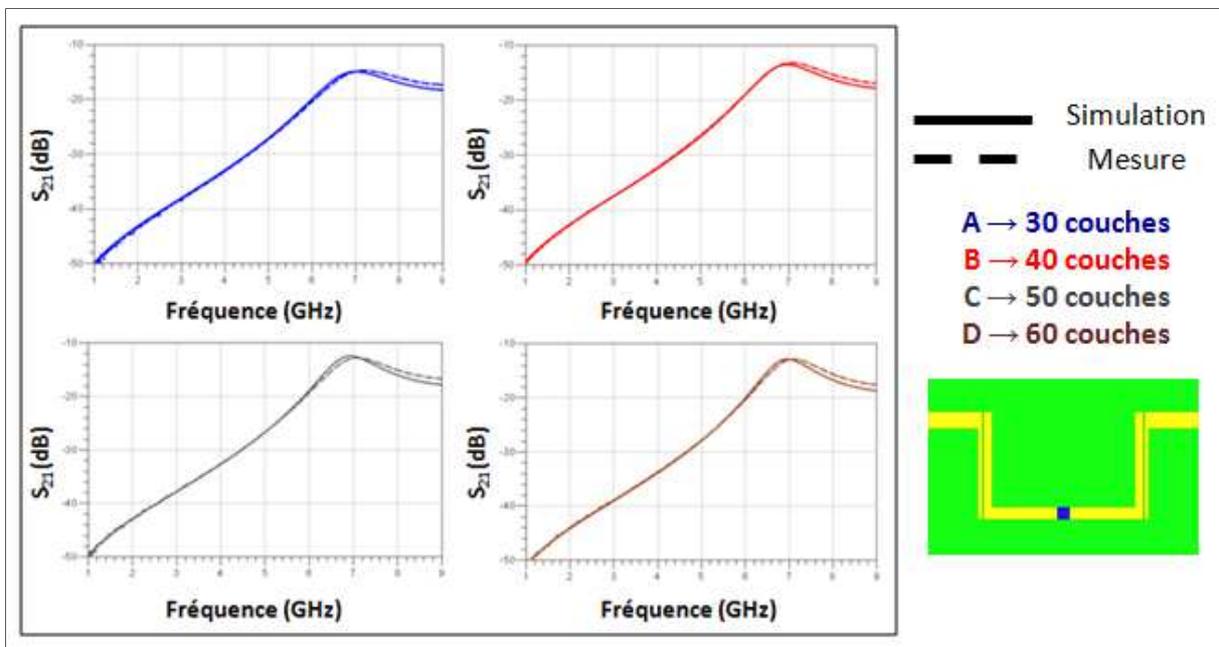


Figure III-28.- Comparaison entre la simulation et la mesure des résonateurs avec un gap rempli par un motif d'encre de CNT/polymère avec un nombre variable de couches imprimées.

Nous concluons que pour la conception de structures RF comportant des motifs imprimés, les valeurs de conductivité déterminées ici en fonction du nombre de couches imprimées peuvent être utilisées. Un modèle de type circuit équivalent est proposé par la suite pour la conception de structures RF comprenant le comportement des motifs CNT/polymère imprimés.

## **5.- Modèle de type circuit pour les motifs imprimés par jet d'encre**

Afin de prendre en compte et comprendre le comportement des CNT dans des dispositifs RF, nous présentons un modèle pour un motif de CNTs imprimés par jet d'encre sur un substrat de papier.

Nous avons vu dans la partie 2.- de ce chapitre que les modèles actuels sont assez complexes, ils dépendent de l'application et/ou de la structure fabriquée et leur validité après un changement de paramètre tel que le type de solution déposée, la forme ou la géométrie du motif, etc. n'est pas prouvée. D'où le besoin d'un modèle simple qui soit applicable à différentes structures RF, et soit capable de représenter le motif même si certains paramètres tels que les dimensions et/ou la forme du motif, le type de solution et le nombre de couches, changent.

Nous avons choisi de développer un modèle de type circuit, à base d'éléments localisés. Nous montrerons la méthode suivie en détail. Des simulations et des fabrications ont été réalisées, permettant ainsi une comparaison avec notre modèle.

### **5.1.- Description de la structure et extraction des paramètres caractéristiques**

Afin de modéliser les CNTs qui remplissent un gap de quelques centaines de micromètres de longueur, deux lignes de transmission de nanoparticules d'argent imprimées par jet d'encre ont été considérées (Figure III-29). Elles possèdent un gap rempli par notre encre à base de CNTs. La ligne de transmission est basée sur la technologie coplanaire afin de simplifier les mesures en hautes fréquences (accès coplanaire). Les lignes ont été fabriquées sur un substrat papier à faible coût et leurs dimensions sont choisies pour fournir une impédance caractéristique  $Z_0$  de 50  $\Omega$ .

Nous utilisons l'encre d'argent de Nanogap et l'encre contenant des CNTs de Polyink (polymère dopé en CNT). Ces encres ont été déposées par impression jet d'encre à température ambiante via l'imprimante Dimatix (2800 Series) en utilisant des cartouches

DMCLCP-11610 de 10pL. Une période de séchage à [95-100] °C est ensuite nécessaire après chaque phase d'impression.

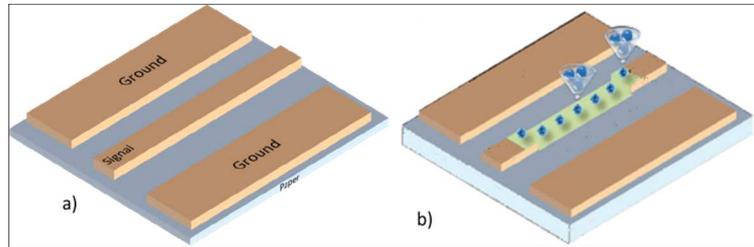


Figure III-29.- Structure de test, a) Ligne coplanaire imprimée entièrement en argent, b) Ligne coplanaire avec un gap rempli avec notre encre contenant des CNTs [III.29].

Dans ce travail, nous proposons un modèle de type circuit équivalent pour les motifs de CNTs qui remplissent un gap au milieu de la ligne, en se basant sur le modèle équivalent d'une ligne de transmission (Figure III-30).

Ce modèle est valable sous deux principales conditions : la première est que les lignes doivent être (ou avoir un comportement comme) des lignes sur lesquelles se propagent un mode *TEM* ou quasi *TEM*. La deuxième condition est que la longueur du tronçon de ligne doit être très inférieure à la longueur d'onde du signal à la fréquence du travail ( $dz \ll \lambda$ ).

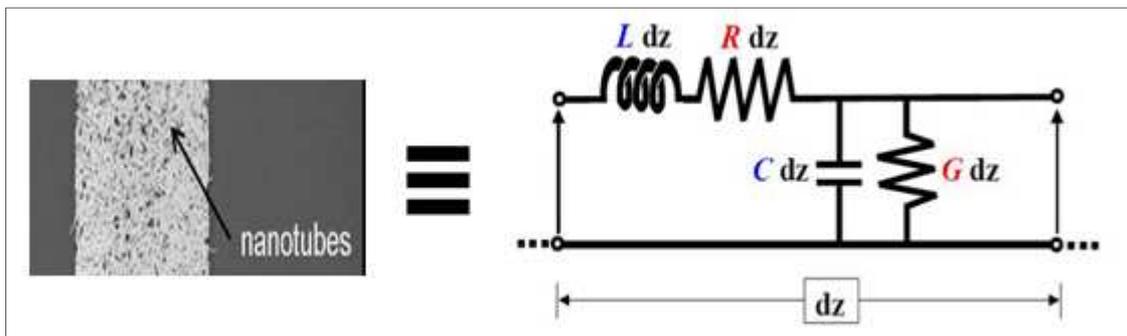


Figure III-30.- Modélisation par un quadripôle d'un tronçon de ligne de longueur « dz ».

Une ligne de transmission uniforme est caractérisée par sa constante de propagation  $\gamma$  et son impédance caractéristique  $Z_c$ . En outre,  $Z_c$  et  $\gamma$  sont des paramètres utiles pour déterminer les éléments équivalents  $R$ ,  $L$ ,  $C$  et  $G$  de la ligne de transmission [III.30]. Les paramètres  $\gamma$  et  $Z_c$  sont définis selon les équations (III-13) et (III-14) :

$$\gamma = \sqrt{(R + j\omega L)(G + j\omega C)} \quad \text{(III-13)}$$

$$Z_C = \sqrt{\frac{(R + j\omega L)}{(G + j\omega C)}} \quad (\text{III-14})$$

A partir des équations (III-13) et (III-14) et en simplifiant on trouve les expressions (III-15), (III-16), (III-17) et (III-18) pour les éléments R, L, C et G [III.30] :

$$R = \text{Re}(\gamma Z_C) \quad (\text{III-15})$$

$$G = \text{Re}\left(\frac{\gamma}{Z_C}\right) \quad (\text{III-16})$$

$$L = \frac{\text{Im}(\gamma Z_C)}{\omega} \quad (\text{III-17})$$

$$C = \frac{\text{Im}\left(\frac{\gamma}{Z_C}\right)}{\omega} \quad (\text{III-18})$$

La méthode proposée dans ce travail pour le calcul de  $Z_C$  et  $\gamma$  est basée sur des mesures de paramètres S effectuées sur deux lignes de transmission uniformes :

Premièrement, nous fabriquons une structure avec une longueur  $L_1$  sans gap, c'est à dire sans CNT (Figure III-31), puis nous mesurons ses paramètres S et nous divisons la structure en deux parties symétriques caractérisées par les mêmes paramètres S.

Deuxièmement, nous fabriquons une structure avec une longueur  $L_2 = L_1 + \Delta L$  (Figure III-31), où  $\Delta L$  est la longueur du motif de CNTs qui remplit le gap. De même, nous mesurons ses paramètres S. Pour cela, nous imprimons d'abord la ligne de transmission en argent, puis le motif de CNTs dans le gap au milieu des lignes d'argent.

Les matrices de transmission [III.31],  $M_1$  et  $M_2$ , résultant des mesures des lignes  $L_1$  et  $L_2$  respectivement (Figure III-31), sont exprimées selon les équations (III-19) et (III-20) :

$$[M_1] = [M_{1L}] \cdot [M_{1R}] \quad (\text{III-19})$$

$$[M_2] = [M_{1L}] \cdot \begin{bmatrix} \cosh(\gamma L) & Z_C \cdot \sinh(\gamma L) \\ Z_C^{-1} \cdot \sinh(\gamma L) & \cosh(\gamma L) \end{bmatrix} \cdot [M_{1R}] \quad (\text{III-20})$$

A partir de ces matrices nous calculons la constante de propagation  $\gamma$  et l'impédance caractéristique  $Z_C$  du motif de CNTs. Une fois que  $\gamma$  et  $Z_C$  ont été calculés, les paramètres de la ligne de transmission; la résistance R, l'inductance L, la conductance G et capacité C,

toutes exprimées **par unité de longueur**, sont déterminées en utilisant les équations montrées précédemment (III-13), (III-14), (III-15), (III-16), (III-17) et (III-18).

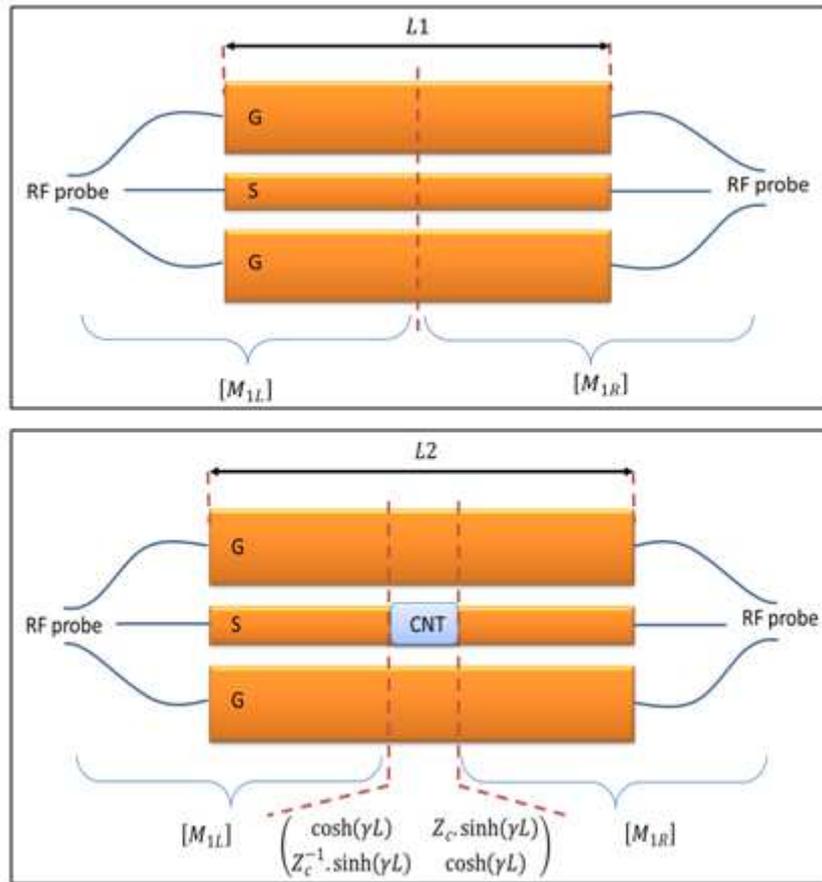


Figure III-31.- Lignes coplanaires : sans CNT (haut), avec CNT (bas) [III.29].

Nous expliquerons ensuite la procédure mathématique suivie. Tout d'abord, nous regarderons la procédure de division de la ligne dans deux parties identiques. Nous devons nous rappeler que la matrice de paramètres « T » est celle qui nous permet de chaîner des éléments par produit des matrices caractéristiques. Nous travaillerons donc, avec les matrices de paramètres « T »

La matrice de paramètres « S » peut se transformer en matrice de paramètres « T » [III.31] et vice-versa grâce aux équations (III-23) et (III-24). Soit  $S_L$  (III-21) la matrice de paramètres S de la ligne de transmission et soit  $T_{1L}$  et  $T_{1R}$  les matrices T des deux moitiés de la ligne (III-22), qu'on cherche à trouver.

$$S_L = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \quad (\text{III-21})$$

$$T_{1L} = T_{1R} = \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{bmatrix} \quad (\text{III-22})$$

$$T = \frac{1}{S_{21}} \cdot \begin{bmatrix} 1 & -S_{22} \\ S_{11} & S_{12}S_{21} - S_{11}S_{22} \end{bmatrix} \quad (\text{III-23})$$

$$S = \frac{1}{T_{11}} \cdot \begin{bmatrix} T_{21} & T_{11}T_{22} - T_{12}T_{21} \\ 1 & -T_{12} \end{bmatrix} \quad (\text{III-24})$$

Normalement, nous pouvons profiter du caractère réciproque et symétrique d'une ligne de transmission afin de résoudre les équations et trouver les matrices T des deux moitiés. Une fois  $T_{1L}$  et  $T_{1R}$  trouvées, nous passons à trouver la matrice représentative du motif de CNTs.

Il faut introduire donc, l'idée d'une procédure très utilisée dans différentes situations ou applications, le concept connu comme « de-embedding » ou régression consiste à calculer les matrices « T » d'une chaîne d'éléments, et ensuite à enlever par des opérations inverses les parties qui ne nous intéressent pas. Nous détaillons la démarche en donnant les expressions (III-25) et (III-26) qui permettent d'obtenir la matrice T correspondant à l'élément qui nous intéresse :

$$[T_{totale}] = [T_{1L}] [T_{CNT}] [T_{1R}] \quad (\text{III-25})$$

$$[T_{CNT}] = [T_{1L}]^{-1} [T_{totale}] [T_{1R}]^{-1} \quad (\text{III-26})$$

Avec,

$T_{totale}$  : la matrice T de la chaîne complète. Dans notre cas, les accès en argent plus le motif de CNTs.

$T_{1L} = T_{1R}$  : la matrice T de la moitié de la ligne calculée précédemment.

$T_{CNT}$  : la matrice T de l'élément qui nous intéresse, dans notre cas le motif à base de CNT. Ce résultat, représente la matrice centrale de l'équation (III-20), qui nous permettra de calculer  $Z_c$  et  $\gamma$ . Avec l'équation (III-24), nous obtenons également les paramètres S de notre motif de CNTs ( $S_{CNT}$ ).

## 5.2.- Résultats de simulations

Lors d'une première étape, nous avons cherché à calculer le circuit équivalent en nous basant sur les paramètres S issus de simulations avec le logiciel ANSOFT HFSS.

Pour simuler la ligne en argent, nous avons considéré une conductivité de  $2.10^7$  S/m et, pour le gap rempli de CNTs nous avons considéré différentes valeurs de conductivité,  $\sigma = 2.10^n$  S/m avec  $n = 5, 6, 7$  et  $8$ . C'est-à-dire qu'indépendamment de la valeur de la conductivité réelle du morceau de CNTs, nous avons simulé de façon générale des valeurs de conductivité plus et moins importantes par rapport à celle de l'argent pour valider le principe de la méthode. Dans le cas particulier que  $n = 7$ , nous pouvons dire qu'il s'agirait de la même solution d'argent.

La Figure III-32 représente la ligne coplanaire et le circuit équivalent du motif conducteur (CNT). Sur ce schéma nous pouvons distinguer les deux moitiés identiques représentés par leurs paramètres S.

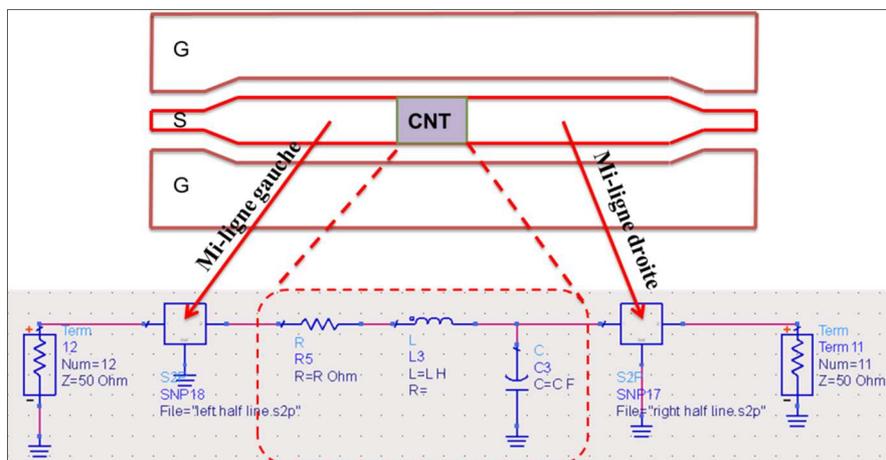


Figure III-32.- Ligne de transmission CPW et modèle circuit équivalent du gap de CNT [III.29].

La Figure III-33 montre la comparaison entre les résultats de simulations avec HFSS et le modèle circuit pour une valeur de conductivité de  $2.10^5$  S/m. Etant donné que la valeur de référence de la conductivité pour l'argent est de  $2.10^7$  S/m, cette simulation est faite pour un élément cent fois moins conducteur que l'argent. Donc, des valeurs comparables avec la conductivité de notre encre CNTs/polymère.

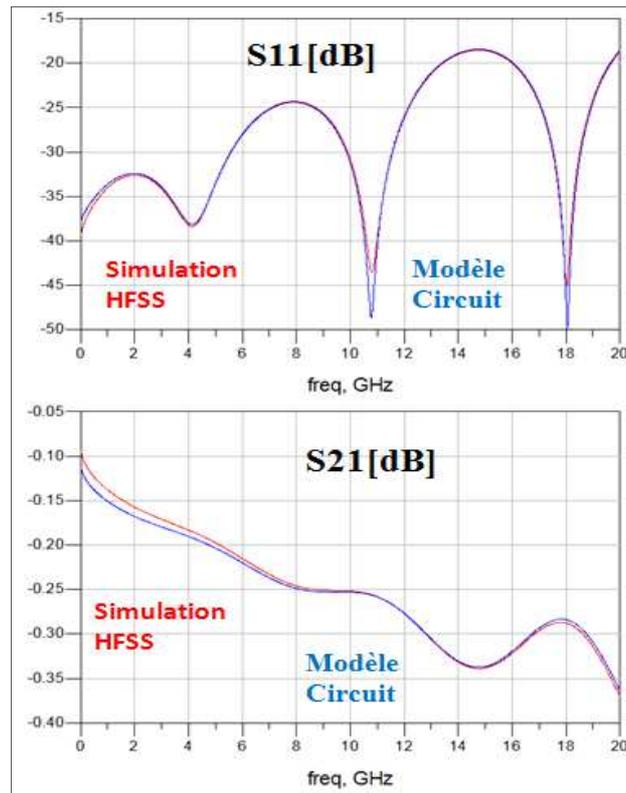


Figure III-33.- Simulation d'un élément avec une conductivité de  $2 \cdot 10^5$  S/m [III.29].

De façon similaire, la Figure III-34 montre la comparaison entre les résultats de simulations avec HFSS et le modèle circuit pour une valeur de conductivité de  $2 \cdot 10^8$  S/m. Cette simulation est faite pour un élément dix fois plus conducteur que l'argent. Donc, des valeurs comparables avec des superconducteurs.

Donc, nous montrons des simulations pour un motif avec une valeur de conductivité plus ou moins importante par rapport à la valeur de conductivité de l'argent. Nous pouvons observer que dans les deux cas, les simulations numériques (modèle circuit) et celles sur HFSS sont en bon accord.

Nous passons ensuite à vérifier la méthode avec des résultats des mesures sur des structures fabriquées par impression jet d'encre sur papier.

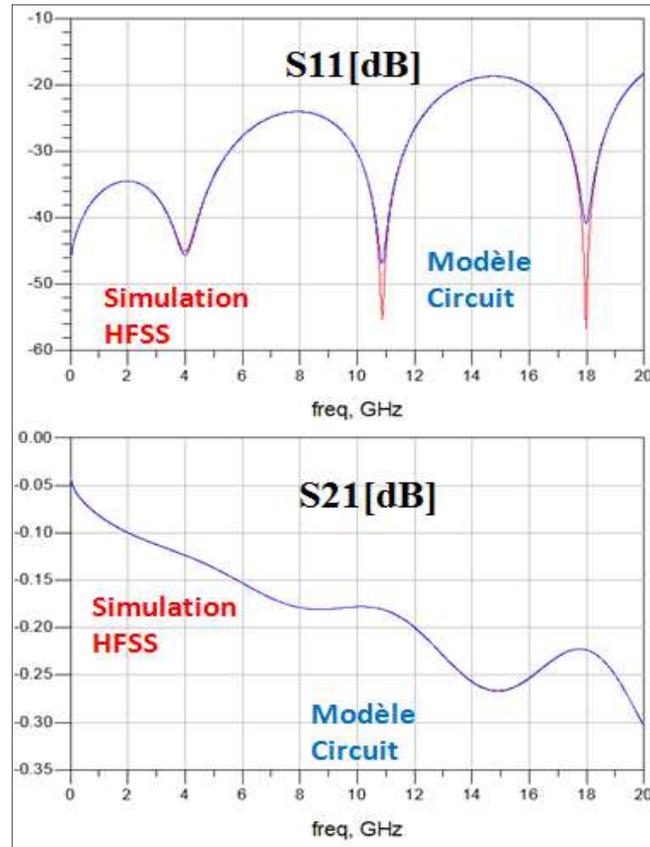


Figure III-34.- Simulation d'un élément avec une conductivité de  $2 \cdot 10^8$  S/m [III.29].

## 6.- Implémentation et validation

Pour valider notre modèle nous avons réalisé plusieurs tests. Le tout premier essai a donné lieu à une publication [III.29]. Dans ce papier nous décrivons la validation expérimentale du modèle de type circuit, pour l'encre de nanoparticules d'argent, et pour l'encre polymère/CNTs avec différents nombres de couches déposées.

Nous avons imprimé une première ligne en argent avec une longueur  $L_1 = 2000 \mu\text{m}$  sur papier. La Figure III-35 montre la ligne et le principe de division de la ligne pour extraire les matrices  $T_{1L}$  et  $T_{1R}$ .

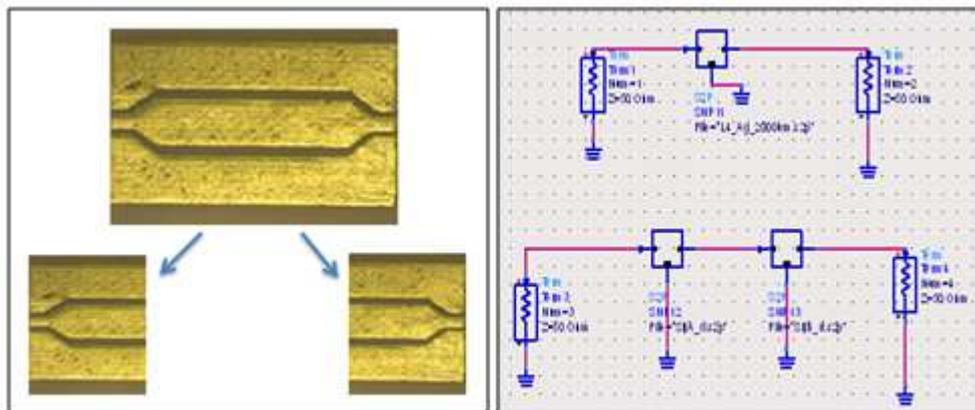


Figure III-35.- Schéma de la division d'une ligne d'argent imprimée par jet d'encre.

Nous montrons alors, sur la Figure III-36, chose évidente, que les paramètres  $S$  de la ligne entière et le chainage des matrices  $T_{1L}$  et  $T_{1R}$  donnent le même résultat.

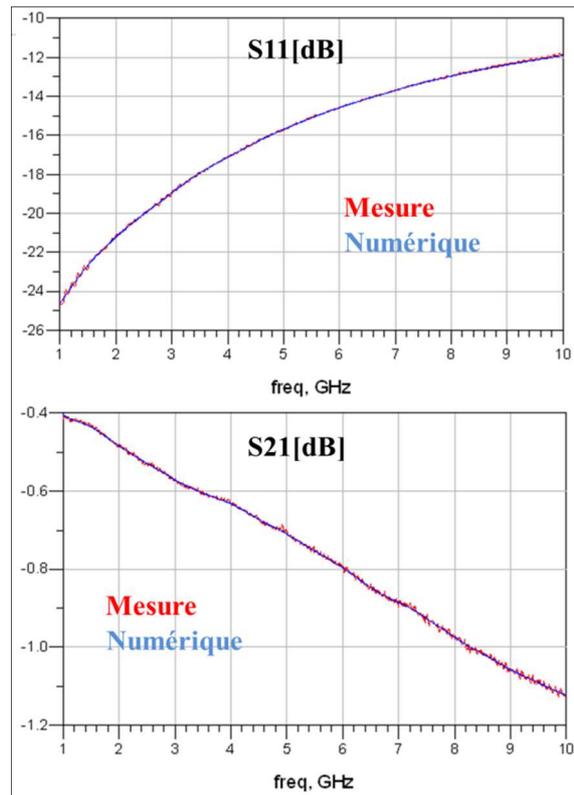


Figure III-36.- Comparaison des paramètres  $S$  entre la ligne coplanaire entière (en rouge) et de ceux obtenus par chainage entre les deux parties symétriques  $T_{1L}$  et  $T_{1R}$  (en bleu).

Validation avec l'encre d'argent :

Nous avons imprimé une deuxième ligne en argent avec une longueur  $L_2 = 2100 \mu\text{m}$  sur papier.

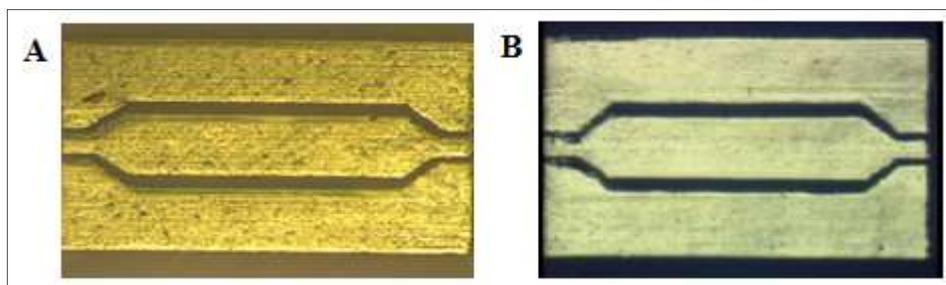


Figure III-37.- Lignes coplanaires d'argent imprimées par jet d'encre avec longueurs : A)  $L_1=2000\mu\text{m}$ . B)  $L_2=L_1 + \Delta L = 2100\mu\text{m}$ .

Dans cette partie nous utiliserons aussi la première ligne imprimée précédemment (longueur  $L_1 = 2000 \mu\text{m}$ ) comme référence. La différence de longueur  $\Delta L$  entre les deux lignes est de  $100 \mu\text{m}$ . La Figure III-37 montre les deux lignes imprimées.

Dans ce cas, nous considérons que le conducteur qui remplit le gap est la même solution d'argent. Une seule couche de cette encre a été imprimée.

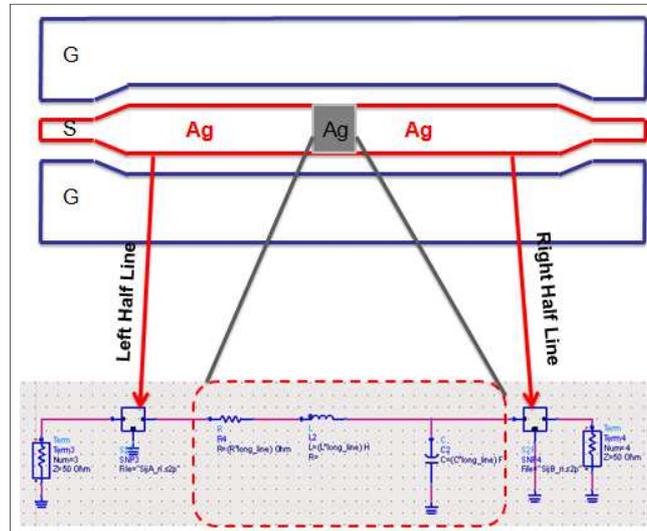


Figure III-38.- Représentation de la deuxième ligne  $L_2$  avec son modèle circuit.

La Figure III-38 montre la représentation de la deuxième ligne (plus longue) imprimé en argent. Le modèle complet comprend le motif central en argent ainsi que les deux portions de ligne qui seront retirées par le processus de « de-embedding ».

La comparaison entre simulations et mesures « dé-embeddées » est présentée sur la Figure III-39. On peut observer que les simulations et les résultats de mesure sont en bon accord, ce qui valide notre méthode de calcul numérique pour déterminer le modèle circuit du motif, et aussi le processus de « de-embedding », de la structure. Cette procédure sera utilisée un peu plus tard pour différents types de structures.

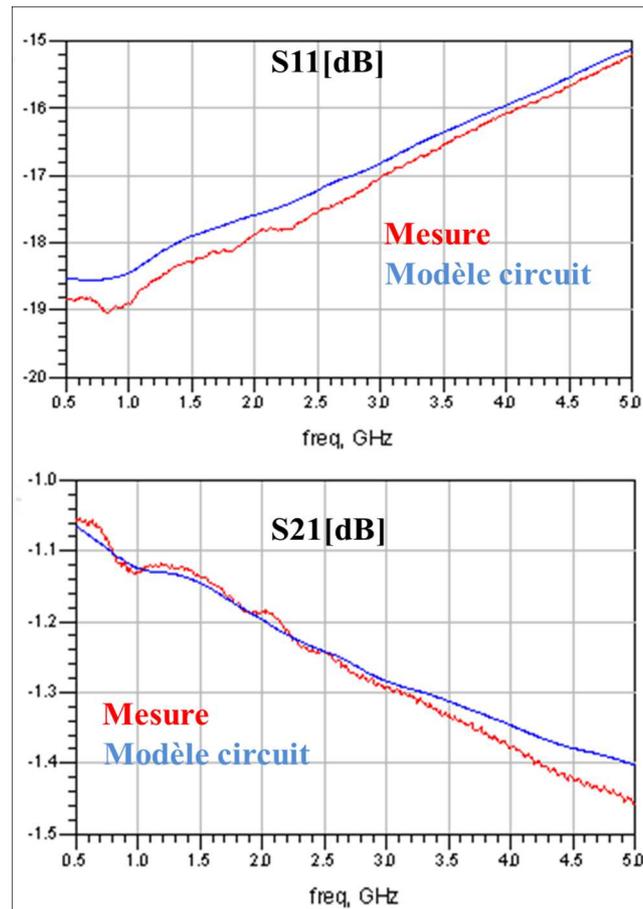


Figure III-39.- Comparaison entre le modèle circuit (en bleu) et les mesures (en rouge) pour un motif d'argent.

Validation avec les couches d'encre polymère/CNTs :

Pour cette partie, un deuxième type de structure a été fabriqué en deux étapes (Figure III-40).

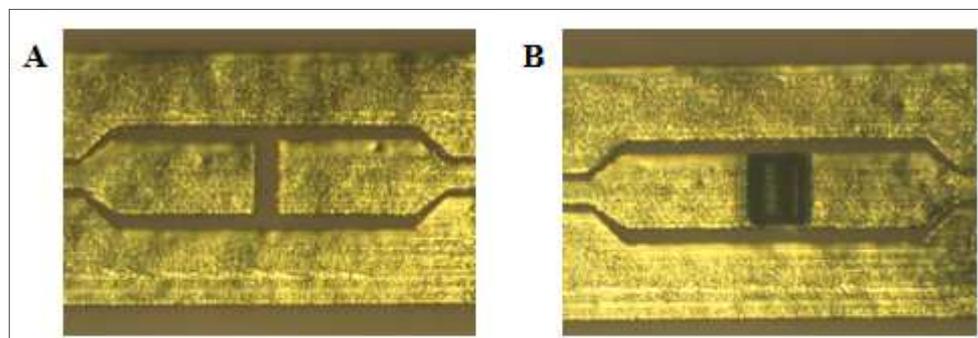


Figure III-40.- Les deux étapes de fabrication d'une ligne coplanaire avec des CNTs : A) Impression de la ligne (avec gap) en argent. B) Dépôt des couches de CNTs sur le gap.

Nous avons imprimé d'abord une ligne coplanaire d'argent incluant un gap, puis déposé des couches de CNTs dans ce gap. La longueur de la ligne est  $L_2=2200 \mu\text{m}$  où la longueur du gap est  $\Delta L=200 \mu\text{m}$ , ce gap étant rempli par 66 couches de CNTs (Figure III-40).

Nous suivons le même procédé, c'est-à-dire que nous mesurons les paramètres S de la ligne contenant des CNTs, puis, nous extrayons des paramètres S du motif de CNTs, les éléments du circuit équivalent avec l'aide des équations (III-15) - (III-18). La Figure III-41 montre les valeurs des éléments caractéristiques calculés en fonction de la fréquence.

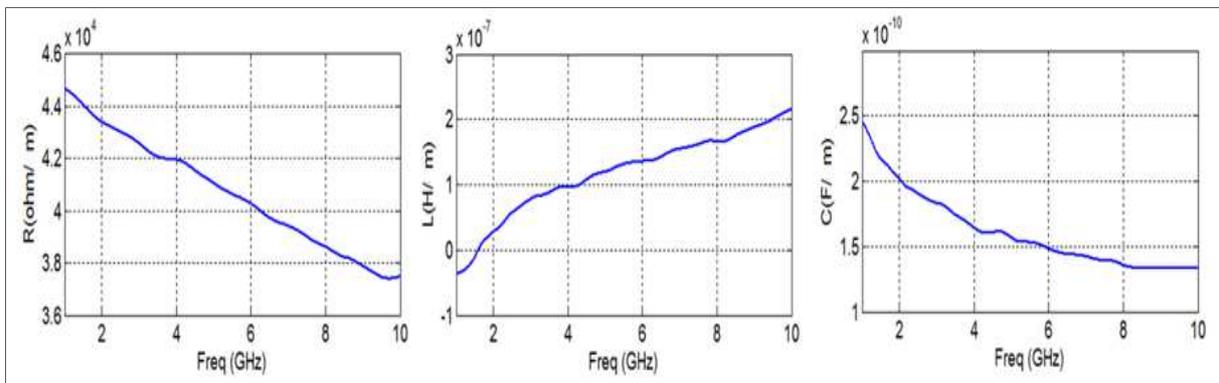


Figure III-41.- Eléments caractéristiques calculés R, L, C du motif de CNT.

Les valeurs moyennes déterminées sont  $R = 40 \text{ k}\Omega.\text{m}^{-1}$ ,  $L = 0.1 \mu\text{H}.\text{m}^{-1}$ ,  $C = 0.15 \text{ nF}.\text{m}^{-1}$  et  $G = 5 \text{ S}.\text{m}^{-1}$ . Sur la Figure III-42 nous comparons les mesures de la ligne coplanaire avec un motif des CNTs et le modèle circuit excité par des accès coplanaires équivalents. Nous pouvons observer que les courbes sont en bon accord, ce qui valide notre méthode de calcul numérique pour déterminer le modèle circuit du motif de CNTs.

Il existe quand même une légère différence entre les mesures et les résultats issus du modèle circuit. Cette différence est due au fait que les valeurs moyennes des paramètres  $R$ ,  $L$ ,  $C$  et  $G$  ont été considérées sur un très grand intervalle de fréquences, alors qu'en réalité, ces paramètres varient en fonction de la fréquence. Cependant, pour une plage de valeurs de fréquence plus réduite, telle que la bande ISM (2.4GHz – 2.5GHz) l'approximation sera beaucoup plus précise.

Ces premiers résultats sont encourageants et nous effectuerons des mesures complémentaires réalisées avec différentes structures.

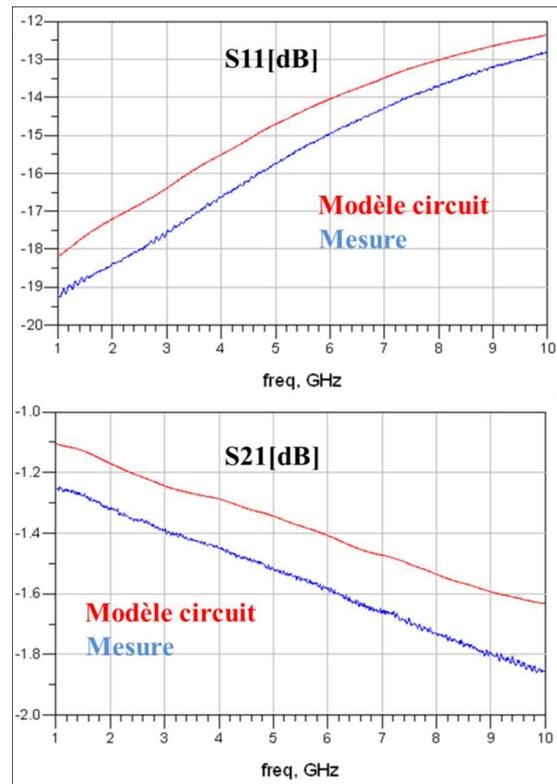


Figure III-42.- Comparaison entre le modèle circuit et la mesure d'une ligne coplanaire avec un gap rempli par un motif d'encre des CNTs

Après avoir validé la procédure, nous avons décidé d'étudier des structures avec différents nombres de couches de CNTs imprimées. Nous considérons donc, les structures qui ont servi pour les mesures montrées sur la Figure III-23. Nous rappelons qu'il s'agit de lignes coplanaires avec un gap dans lequel plusieurs couches d'encre de CNTs/polymère sont déposées.

La procédure suivie est la même et nous montrons sur la Figure III-43 la comparaison en termes de paramètres S entre le modèle circuit d'un motif de 20 couches d'encre CNTs/polymère et les mesures.

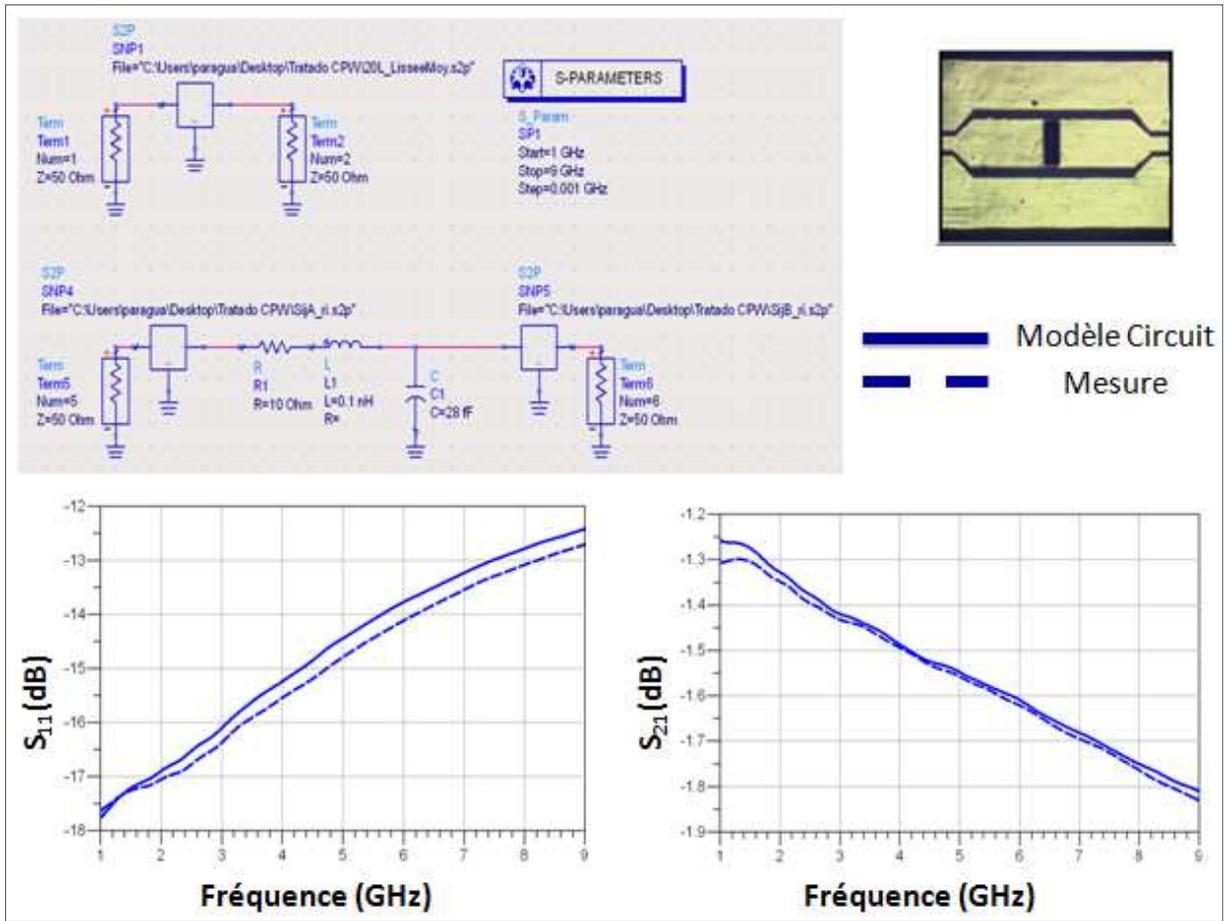


Figure III-43.- Comparaison entre le modèle circuit et la mesure d'une ligne coplanaire avec un gap rempli par 20 couches d'encre des CNTs.

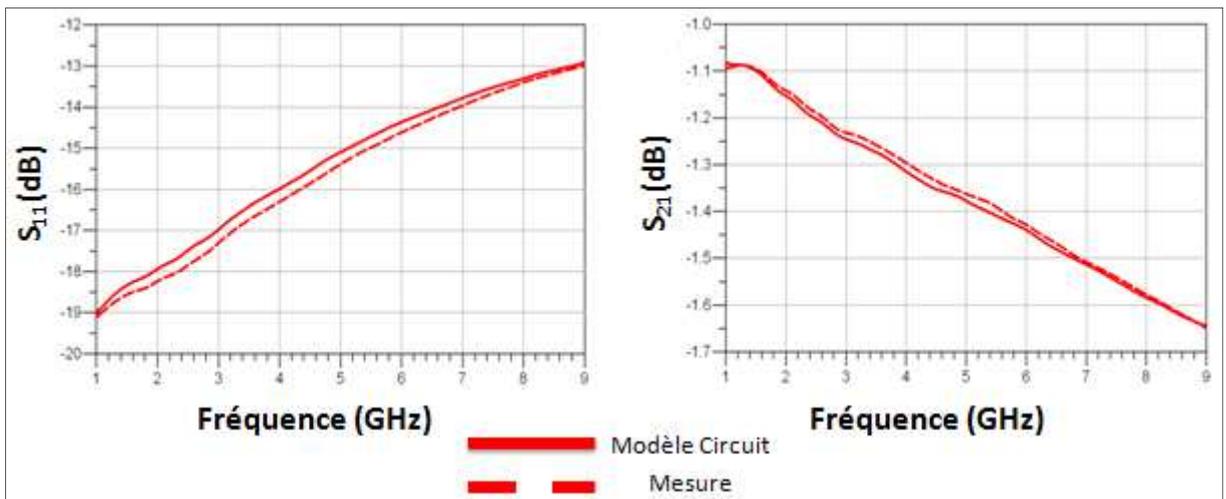


Figure III-44.- Comparaison entre le modèle circuit et la mesure d'une ligne coplanaire avec un gap rempli par 30 couches d'encre des CNTs.

De façon similaire, les Figures Figure III-44 à Figure III-46 montrent respectivement les comparaisons pour des motifs de 30, 40 et 60 couches de CNTs imprimés.

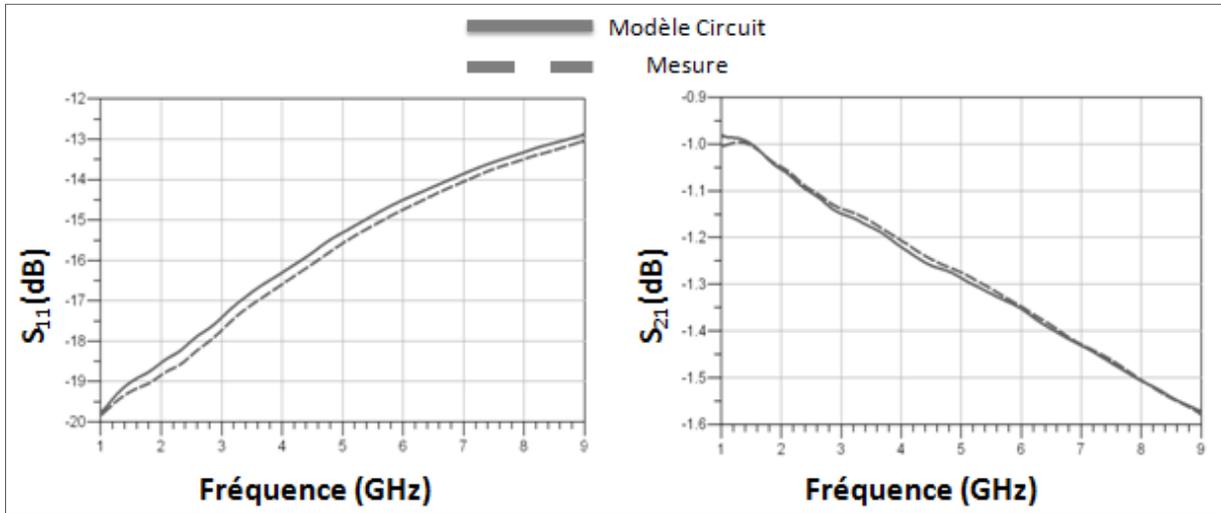


Figure III-45.- Comparaison entre le modèle circuit et la mesure d'une ligne coplanaire avec un gap rempli par 40 couches d'encre des CNTs.

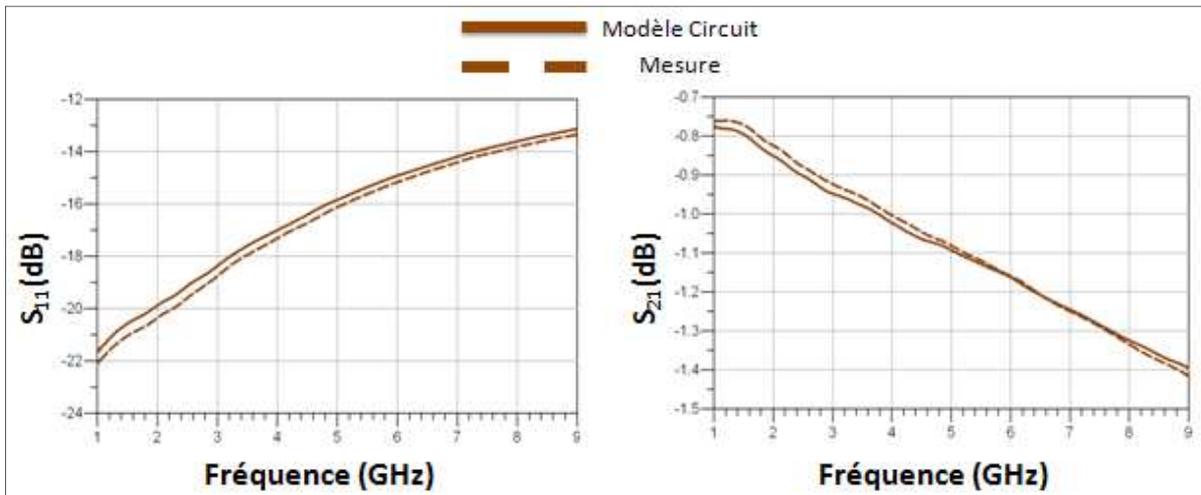


Figure III-46.- Comparaison entre le modèle circuit et la mesure d'une ligne coplanaire avec un gap rempli par 60 couches d'encre des CNTs.

Nous pouvons observer que dans tous les cas, les courbes sont en très bon accord et presque identiques. Pour cette raison, nous pouvons conclure que le modèle circuit proposé représente bien le motif de CNTs déposé, quel que soit le nombre de couches.

Les valeurs des éléments localisés  $R$ ,  $L$  et  $C$  du modèle circuit pour différents nombres de couches imprimées sont montrées dans le Tableau III-11. Le paramètre  $G$  généralement est

négligeable dans le modèle. Il faut remarquer que ces valeurs sont les résultats pour un gap de longueur de 200  $\mu\text{m}$ . Pour obtenir les valeurs par unité de longueur, il suffit de les diviser par la longueur du motif (200  $\mu\text{m}$ ).

<b>Nombre de couches</b>	<b>R (<math>\Omega</math>)</b>	<b>L (nH)</b>	<b>C (fF)</b>
20	10	0,1	28
30	7,7	0,08	28
40	6,4	0,05	14
60	3,8	0,05	14

Tableau III-11.- Valeurs des éléments  $R$ ,  $L$  et  $C$  du modèle circuit d'un motif de 200  $\mu\text{m}$  pour différents nombres de couches déposées.

Nous pouvons observer que le paramètre qui change principalement est la résistance  $R$ , et que les éléments  $L$  et  $C$  se stabilisent pour un certain nombre de couches.

## **7.- Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons vu premièrement les principaux modèles existants et le besoin d'une nouvelle approche afin de simplifier et rendre plus versatile le modèle proposé.

Avant de lancer la fabrication des structures nous avons choisi le substrat avec lequel nous avons travaillé. Ce choix respecte des critères tels que la flexibilité, le faible coût et le fait d'être écologique. Après avoir sélectionné le papier en tant que substrat, nous avons procédé à sa caractérisation, ainsi qu'à la caractérisation des encres compatibles avec la réalisation de composants électroniques.

Nous avons alors étudié des motifs multi-matériaux imprimés par jet d'encre pour caractériser les encres utilisées dans la fabrication de nos structures. D'abord une étude en DC a été effectuée, puis nous avons regardé leur comportement en RF. Une caractérisation de motifs réalisés à l'aide d'une encre métallique à base de nanoparticules d'argent et d'une encre constituée d'un mélange CNT / polymère imprimées par jet d'encre sur un substrat de papier a été présentée. La méthode proposée fournit une description complète des étapes à suivre, de la fabrication jusqu'aux mesures, pour l'extraction de la conductivité électrique de telles encres en fonction du nombre de couches. Les valeurs de conductivité calculées en DC, ont été en accord avec celles estimées en RF après des retro simulations.

Finalement, un modèle électrique d'un motif de CNTs imprimés par jet d'encre sur un substrat de papier a été présenté. Le modèle équivalent proposé fournit une description compréhensible du motif sous la forme d'une ligne de transmission. Afin de démontrer la validité du modèle proposé, les mesures des paramètres S en fréquence ont été effectuées et comparées avec des simulations.

Par conséquent, en exploitant le modèle équivalent proposé, les structures RF imprimées par jet d'encre peuvent être mieux comprises et ce modèle peut être considéré pour étudier différentes solutions imprimables comme les solutions de nanoparticules de carbone. En outre, il aidera à la conception des dispositifs microélectroniques et microondes pour des applications personnalisées, telles que les capteurs.

Dans le chapitre suivant, on s'intéressera à la conception d'un capteur de gaz à base de nanotubes de carbone, imprimé par jet d'encre. On donnera d'abord un état de l'art et nous montrerons les premiers essais réalisés lors de nos travaux.

## 8.- Références

- [III.1] P. J. Burke, "An RF circuit model for carbon nanotubes," in *Proceedings of the 2002 2nd IEEE Conference on Nanotechnology, 2002. IEEE-NANO 2002*, 2002, pp. 393–396.
- [III.2] G. W. Hanson, "Fundamental transmitting properties of carbon nanotube antennas," *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 53, no. 11, pp. 3426–3435, Nov. 2005.
- [III.3] C. Brun, C. C. Yap, D. Tan, S. Bila, S. Pacchini, D. Baillargeat, and B. K. Tay, "Flip Chip Based on Carbon Nanotube-Carbon Nanotube Interconnected Bumps for High-Frequency Applications," *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 12, no. 4, pp. 609–615, Jul. 2013.
- [III.4] C. Brun, C. Yap, D. Tan, E. Teo, S. Bila, S. Verdeyme, D. Baillargeat, and B. Tay, "Study of carbon nanotube flip-chip methodology for interconnect technology via electromagnetic and circuit model approach," in *Microwave Symposium Digest (MTT), 2011 IEEE MTT-S International*, 2011, pp. 1–1.
- [III.5] C. Brun, D. Baillargeat, Y. C. Chong, D. Tan, P. Coquet, and B. K. Tay, "Carbon nanostructures dedicated to RF interconnect management," in *European Microwave Integrated Circuit Conference (EuMIC), 2014 9th*, 2014, pp. 504–507.
- [III.6] C. Brun, C. C. Yap, S. Bila, D. Baillargeat, and B. K. Tay, "Measurement and modeling of carbon nanotubes-based flip-chip RF device," in *Microwave Symposium Digest (IMS), 2013 IEEE MTT-S International*, 2013, pp. 1–4.
- [III.7] S. Pacchini, K. Frigui, C.-A. Paragua, E. Flahaut, S. Bila, T. B. Kang, and D. Baillargeat, "CNTs effects on RF resonators printed on paper," in *Microwave Symposium Digest (IMS), 2013 IEEE MTT-S International*, 2013, pp. 1–4.
- [III.8] S. Pacchini, K. Frigui, C. Paragua, E. Flahaut, S. Bila, P. Coquet, and D. Baillargeat, "Impact of CNT-film printed on conformal resonator on paper," in *Microwave Symposium (IMS), 2014 IEEE MTT-S International*, 2014, pp. 1–4.
- [III.9] J.-W. Song, J. Kim, Y.-H. Yoon, B.-S. Choi, J.-H. Kim, and C.-S. Han, "Inkjet printing of single-walled carbon nanotubes and electrical characterization of the line pattern," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 9, p. 095702, Mar. 2008.
- [III.10] R. De Paolis, S. Pacchini, F. Coccetti, G. Monti, L. Tarricone, M. M. Tentzeris, and R. Plana, "Circuit model of carbon-nanotube inks for microelectronic and microwave tunable devices," in *Microwave Symposium Digest (MTT), 2011 IEEE MTT-S International*, 2011, pp. 1–4.
- [III.11] R. De Paolis, T. Le, F. Coccetti, G. Monti, L. Tarricone, M. M. Tentzeris, and R. Plana, "A novel circuit model of nanotechnology-enabled inkjet-printed gas sensors using multi-wall carbon nanotubes," in *Microwave Symposium Digest (IMS), 2013 IEEE MTT-S International*, 2013, pp. 1–4.
- [III.12] M. Balde, F. Jacquemoud-Collet, B. Charlot, P. Combette, and B. Sorli, "Microelectronic technology on paper substrate," in *2012 Symposium on Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP)*, 2012, pp. 140–143.
- [III.13] R. Bhattacharyya, C. Floerkemeier, and S. Sarma, "Low-Cost, Ubiquitous RFID-Tag-Antenna-Based Sensing," *Proceedings of the IEEE*, vol. 98, no. 9, pp. 1593–1600, Sep. 2010.
- [III.14] V. Lakafosis, A. Rida, R. Vyas, L. Yang, S. Nikolaou, and M. M. Tentzeris, "Progress Towards the First Wireless Sensor Networks Consisting of Inkjet-

- Printed, Paper-Based RFID-Enabled Sensor Tags,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 98, no. 9, pp. 1601–1609, Sep. 2010.
- [III.15] M. C. Lessard, L. Van Nifterik, M. Masse, J. F. Penneau, and R. Grob, “Thermal aging study of insulating papers used in power transformers,” in *IEEE 1996 Annual Report of the Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 1996*, 1996, vol. 2, pp. 854–859 vol.2.
- [III.16] A. Rida, L. Yang, R. Vyas, and M. M. Tentzeris, “Conductive Inkjet-Printed Antennas on Flexible Low-Cost Paper-Based Substrates for RFID and WSN Applications,” *IEEE Antennas and Propagation Magazine*, vol. 51, no. 3, pp. 13–23, Jun. 2009.
- [III.17] A. Rida, L. Yang, R. Vyas, S. Bhattacharya, and M. M. Tentzeris, “Design and integration of inkjet-printed paper-based UHF components for RFID and ubiquitous sensing applications,” in *Microwave Conference, 2007. European, 2007*, pp. 724–727.
- [III.18] L. Yang, D. Staiculescu, R. Zhang, C. P. Wong, and M. M. Tentzeris, “A novel ‘green’ fully-integrated ultrasensitive RFID-enabled gas sensor utilizing inkjet-printed antennas and carbon nanotubes,” in *IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium, 2009. APSURSI '09, 2009*, pp. 1–4.
- [III.19] P. Guillon and Y. Garault, “Complex permittivity measurement of MIC substrate,” *Archiv Elektronik und Uebertragungstechnik*, vol. 35, pp. 102–104, Mar. 1981.
- [III.20] M. D. Janezic and J. Baker-Jarvis, “Full-wave analysis of a split-cylinder resonator for nondestructive permittivity measurements,” *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 47, no. 10, pp. 2014–2020, Oct. 1999.
- [III.21] H. Alaaeddine, “Contribution à la caractérisation de matériaux diélectriques par résonateurs submillimétriques en technologies planaire et LTCC,” Limoges, 2011.
- [III.22] D. Thompson, O. Tantot, H. Jallageas, G. E. Ponchak, M. M. Tentzeris, and J. Papapolymerou, “Characterization of liquid crystal polymer (LCP) material and transmission lines on LCP substrates from 30 to 110 GHz,” *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 52, no. 4, pp. 1343–1352, Apr. 2004.
- [III.23] J. Rammal, O. Tantot, D. Passerieux, N. Delhote, and S. Verdeyme, “Monitoring of electromagnetic characteristics of split cylinder resonator and dielectric material for temperature caraterization,” in *Microwave Conference (EuMC), 2014 44th European, 2014*, pp. 120–123.
- [III.24] Y. Amin, Q. Chen, L.-R. Zheng, and H. Tenhunen, “Development and Analysis of Flexible UHF RFID Antennas for ‘‘Green’’ Electronics,” *Progress In Electromagnetics Research*, vol. 130, pp. 1–15, 2012.
- [III.25] J. M. Durand and P. Y. Guillon, “New method for complex permittivity measurement of dielectric materials,” *Electronics Letters*, vol. 22, no. 2, p. 63, 1986.
- [III.26] P.-F. Combes, *Micro-ondes : Tome 1, Lignes, guides et cavités*, vol. 1. Paris: Dunod, 2007.
- [III.27] K. C. Gupta, R. Garg, I. J. Bahl, and P. Bhartia, *Microstrip Lines and Slotlines 2nd Ed.*, 2 edition. Boston: Artech House Publishers, 1996.
- [III.28] R. Badoual, *Les micro-ondes*, vol. 1. Paris: Masson, 1984.
- [III.29] C. Paragua, K. Frigui, S. Bila, D. Baillargeat, and S. Pacchini, “An equivalent circuit model of CNT inkjet printed paper-based structures,” in *44th European Microwave Conference (EuMC) 2014*, 5 -10 October 2014, pp. 528–531.
- [III.30] J. E. Zúñiga-Juárez, J. A. Reynoso-Hernández, M. del C. Maya-Sánchez, and R. S. Murphy-Arteaga, “A New Analytical Method to Calculate the Characteristic

- Impedance of Uniform Transmission Lines,” *Computacion y Sistemas*, vol. 16, no. 3, pp. 277–285, 2012.
- [III.31] D. A. Frickey, “Conversions Between S, Z, Y, H, ABCD, and T Parameters Which Are Valid for Complex Source and Load Impedances,” *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques (Institute of Electrical and Electronics Engineers); (United States)*, vol. 42, no. 2, pp. 205–211, Feb. 1994.



# **Chapitre IV : Conception et réalisation d'un capteur de gaz à base de nanotubes de carbone imprimé par jet d'encre**

## 1.- Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous regarderons tout d'abord les principaux travaux concernant les capteurs de gaz réalisés par la technologie de jet d'encre et qui utilisent des nanotubes de carbone comme élément sensible. Généralement les CNTs se trouvent en solution, et ils peuvent être mélangés à des solvants classiques comme l'eau, le DMF (diméthylformamide) ou différents types d'alcools mais aussi dans des polymères comme le PEDOT : PSS.

Au laboratoire XLIM, nous ne disposons pas de l'instrumentation et/ou de l'équipement pour réaliser des tests sous gaz d'un capteur. Pour développer les capteurs de gaz présentés dans ce chapitre, nous avons donc travaillé en collaboration avec d'autres laboratoires.

Le laboratoire CINTRA à Singapour, par l'intermédiaire de Zeineb Ben Aziza, nous a permis de faire nos premiers essais. Le laboratoire CINTRA dispose d'une chambre de mesure sous atmosphère gazeuse contrôlée, grâce à laquelle on peut obtenir la résistance électrique d'un dispositif sous test placé entre deux électrodes. Ce dispositif est normalement utilisé pour mesurer les performances de transistors mais il a été adapté à notre application.

Les travaux présentés dans cette partie s'effectuent dans le cadre d'un projet en cours, financé par l'ANR (Agence Nationale de la Recherche), en collaboration avec les laboratoires IMS (Bordeaux, responsable scientifique et coordinatrice du projet : Corinne Dejours), CINTRA (Singapour, responsable scientifique : Philippe Coquet), IEMN (Lille, responsable scientifique : Emmanuelle Pichonat) et XLIM (Limoges, responsable scientifique : Dominique Baillargeat). Ce projet nommé CAMUS (**C**ARbon and **M**icrowave-based **U**ltrasensitive gas **S**ensor) a pour objectif la conception et la fabrication d'un capteur de gaz conformable par transduction RF pour la détection ultrasensible d'espèces gazeuses nocives. Nous avons déjà vu auparavant que l'utilisation des communications RF nous permet une connectivité assez importante mais aussi la possibilité d'une très basse consommation d'énergie. Concernant la sensibilité, nous avons vu que les performances des nanostructures de carbone comme les nanotubes ou le graphène sont assez intéressantes.

Etant donné que ce projet, d'une durée de 4 ans, a commencé dans la seconde partie de mon travail de thèse (mars 2014), nous montrerons les démarches initiales concernant la conception du capteur, les études principalement effectuées par simulations, ainsi que la conception d'une cellule de test et les premiers essais.

## 2.- Etat de l'art des capteurs de gaz à base de nanotubes de carbone imprimés par jet d'encre

Les éléments ou matériaux utilisés comme couche sensible dans la technologie d'impression par jet d'encre pour la fabrication de capteurs de gaz sont divers. Nous avons par exemple des matières « plastiques » comme l'acétate de cellulose butyrate (CAB) [IV.1], des oxydes métalliques en solution comme l'oxyde d'Indium (III) -  $\text{In}_2\text{O}_3$  [IV.2], ou encore des polymères conducteurs comme la polyaniline connue dans le monde commercial comme PANI [IV.3].

Dans cette partie nous nous concentrerons sur les principaux travaux liés à notre sujet, à savoir les capteurs de gaz à base de nanotubes de carbone comme élément sensible, et qui sont fabriqués par impression par jet d'encre. Dans ce domaine, il existe notamment les travaux du Professeur M. Tentzeris avec différentes équipes de recherche et les travaux de quelques autres groupes de recherche.

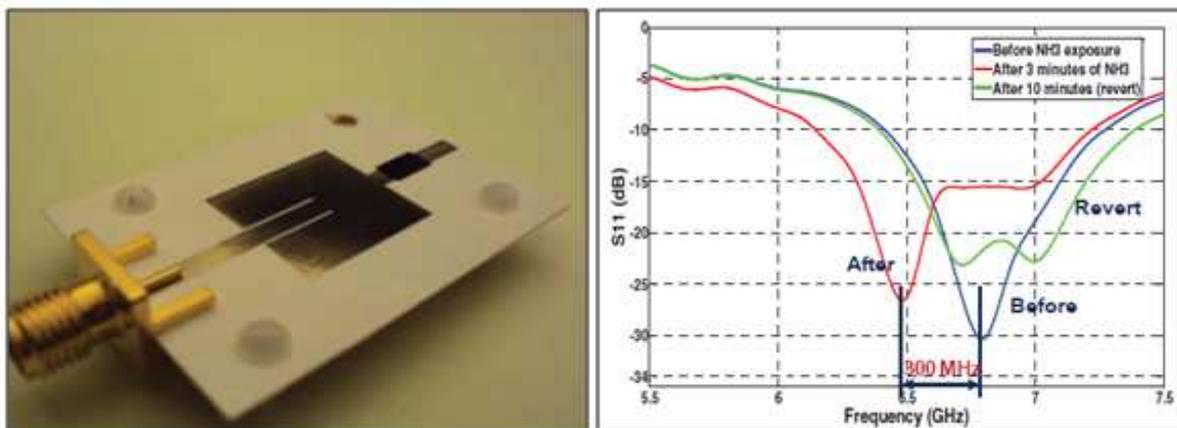


Figure IV-1.- Antenne patch avec une charge (stub) contenant des couches de PABS-SWCNTs (gauche). Mesure de la perte de retour, montrant un décalage de la fréquence de résonance de 300 MHz lorsqu'ils sont exposés à 25 ppm d'ammoniac (droite) [IV.4].

Un des premiers prototypes se basant sur cette technologie a été réalisé en 2011 par Lee et al. [IV.4]. Ils ont utilisé un dispositif passif (antenne) fonctionnant à des fréquences élevées, puis une désadaptation en imprimant des films de PABS-SWCNT (PABS : Poly-AminoBenzene Sulfonic acid) sur un morceau de ligne de transmission en tant que charge (Figure IV-1).

Ces premiers résultats impliquant M. Tentzeris ont démontré l'effet capacitif de films de nanotubes de carbone et l'impact de la résistance, principalement en transmission. Ces deux effets provoquent un décalage et changent la fréquence de résonance. Dans le même article, ils ont montré comme résultat, un changement de 300 MHz de la fréquence de résonance de l'antenne (soit environ 5%) quand elle est soumise à 25 ppm de  $\text{NH}_3$ .

En se basant sur ce même principe, Lee et al. [IV.5], dans un autre article, ont proposé un design qui consiste en une antenne patch avec un stub contenant dans une partie sensible des couches de CNTs (Figure IV-2). L'idée est que lorsque l'impédance des CNTs change, changement dû à une réaction chimique avec l'ammoniac, les conditions d'adaptation au niveau du stub (qui sert de charge) vont changer, altérant ainsi le coefficient de réflexion à l'entrée, au niveau de l'alimentation.

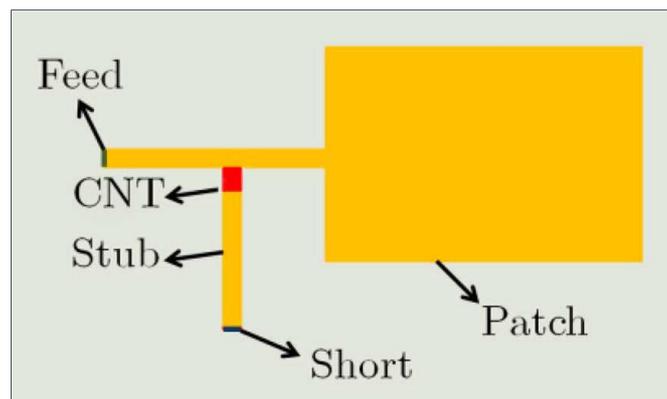


Figure IV-2.- Schéma du design du capteur proposé par Lee et al. [IV.5].

Comme pour son premier article, l'auteur a utilisé pour l'élément sensible 20 couches de PABS-SWCNT. L'auteur a fait des tests pour trois concentrations différentes d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) : 50, 75 et 100 ppm. Malheureusement, il ne donne pas les conditions d'injection du gaz. Les résultats sont montrés dans la Figure IV-3 et résumés dans le Tableau IV-1.

Concentration d'ammoniac (ppm)	$\Delta F_{\text{res}}$ de $S_{11}$ (MHz)
50	43.125
75	46.875
100	48.750

Tableau IV-1.- Résultats de mesures pour différents concentrations.

A partir de ces résultats nous pouvons observer que si la concentration est plus importante, le temps de réponse s'améliore et le décalage fréquentiel, qui reflète la sensibilité, est plus grand. Nous remarquons aussi une saturation dans le cas de la concentration plus importante.

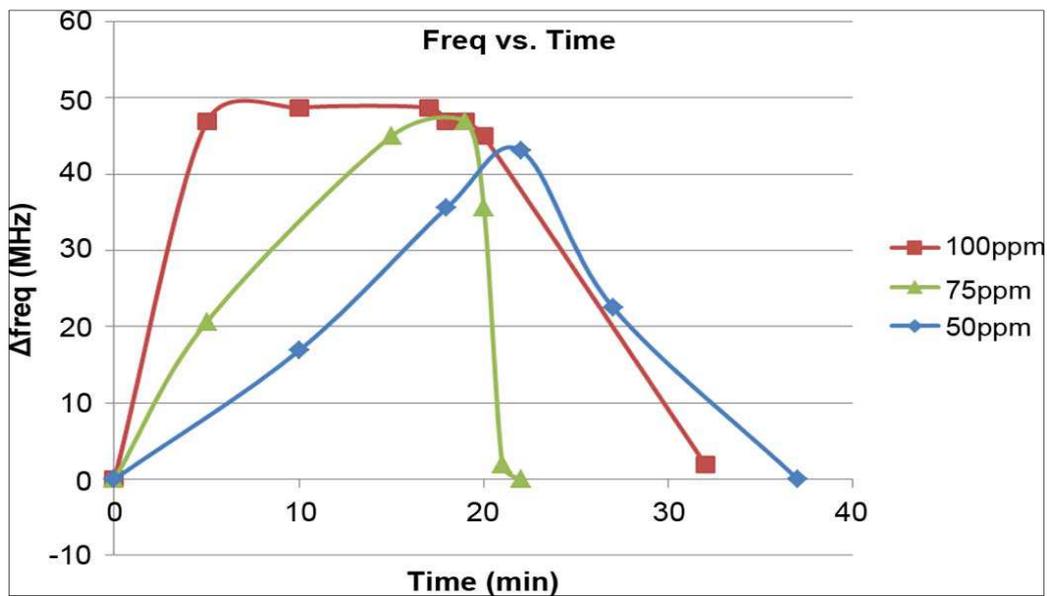


Figure IV-3.- Mesure du décalage de fréquence en fonction du temps pour trois concentrations différentes [IV.5].

Un outil important dans le domaine des communications RF sont les RFID (radio frequency identification). Grâce à leur conformabilité, les étiquettes RFID sont très utilisées de façon générale dans le domaine des capteurs et les communications sans fil [IV.6] et elles sont fabriquées aussi par impression par jet d'encre [IV.7].

En se basant sur ce principe Yang et al. [IV.8] - [IV.10] en collaboration avec M. Tentzeris [IV.11], [IV.12] ont présenté un prototype de RFID pour des applications de capteur de gaz. La Figure IV-4 montre le principe ainsi que le design et la fabrication de la structure RFID. Cette structure a été conçue pour travailler dans la bande UHF européenne (centrée à 868 MHz) et la partie sensible est formée de 25 couches imprimées de SWCNTs.

Comme le montre le schéma de la Figure IV-4, la variable mesurée est la puissance réfléchiée par l'antenne. Cette puissance est induite par un signal transmis à l'étiquette RFID,

et le coefficient de réflexion (donc la puissance réfléchiée en retour) dépend de l'impédance du RFID qui varie en fonction de la présence ou non du gaz cible.

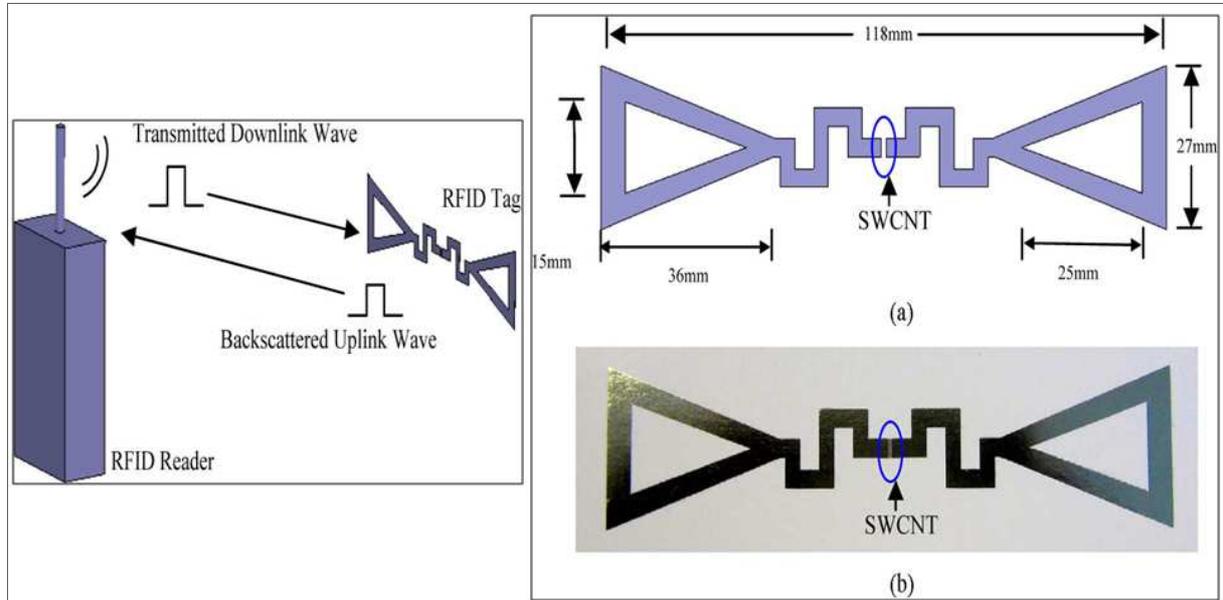


Figure IV-4.- A gauche : Schéma conceptuel du capteur RFID. A droite : Conception du module RFID sur un substrat souple (papier) : (a) la configuration ; (b) photo de la structure avec des couches de SWCNTs imprimées par jet d'encre comme une charge [IV.8].

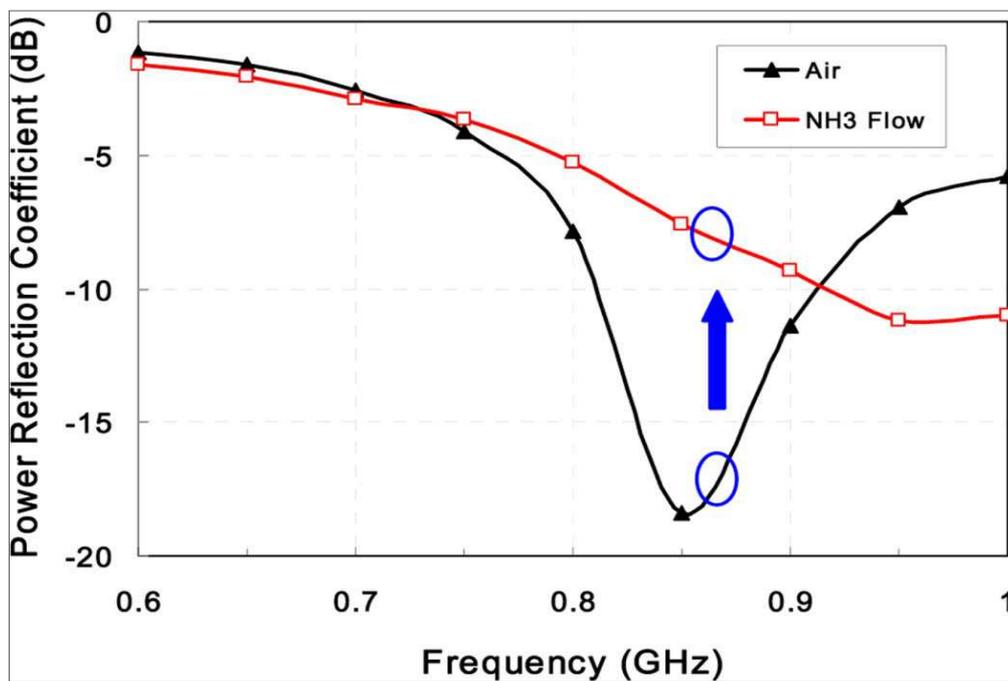


Figure IV-5.- Le coefficient calculé de la puissance de réflexion du RFID avec des couches de SWCNT avant et après le flux de gaz [IV.8].

Le résultat est montré dans la Figure IV-5, pour l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) mais la concentration n'est pas indiquée, dans aucun des travaux liés à ce prototype.

Des études sur différents substrats ont été effectués mais surtout sur le principe de détection de la mesure de la résistance (en DC). Par exemple, Hester et al. [IV.13] ont conçu un capteur de gaz basé sur différentes nanostructures de carbone, un oxyde de graphène réduit (rGO) et des nanotubes de carbone (SWCNTs) fabriqués par impression jet d'encre sur un substrat de kapton.

La Figure IV-6 montre le design du capteur, qui consiste en deux électrodes interdigitées. La métallisation se fait en imprimant cinq couches d'une encre de nanoparticules d'argent et elles sont déposées sur du kapton HN. L'élément sensible (rGO ou SWCNTs) est déposé sur la surface qui couvre la zone des doigts de la structure.

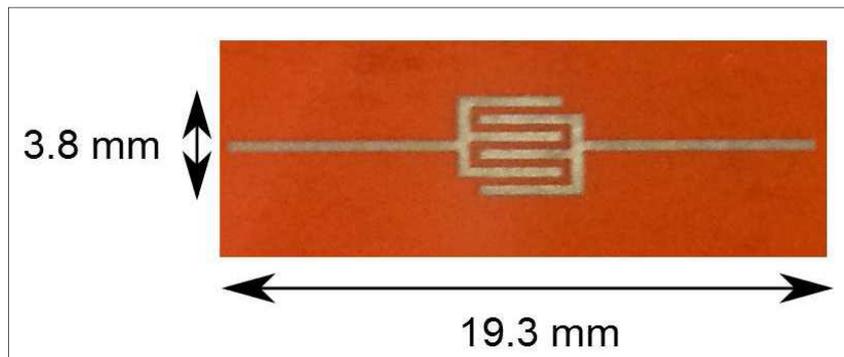


Figure IV-6.- Capteur à base de nanomatériaux de carbone imprimé entièrement par jet d'encre sur un substrat souple polymère de Kapton HN [IV.13].

Dix couches d'encre à base de rGO ont été imprimées pour le capteur d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et vingt couches d'encre à base de CNTs ont été imprimées pour le capteur de DMMP. Dans le cas du capteur à base de CNTs, ils ont été fonctionnalisés après impression avec jusqu'à cinq radicaux différents : groupes carboxyle, hydroxyle, amine ou hexafluoroalcool (HFA).

Les gaz analysés sont l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et le diméthyle methylphosphonate (DMMP). Le capteur affiche une sensibilité de 8.5% pour 30 ppm d'ammoniac et 5% pour 2.5 ppm de DMMP.

Comme indiqué dans le Chapitre I : dans quelques travaux présentés, l'option utilisée pour améliorer la sensibilité des CNTs face à certains gaz est la fonctionnalisation de ces CNTs. Cette solution confère à la couche active des capteurs une certaine sensibilité et sélectivité face à certaines espèces.

Certains matériaux additionnels peuvent aussi permettre, éventuellement d'influencer la sensibilité des capteurs et sont parfois aussi leurs propriétés comme la conductivité électrique, le pouvoir de suspension ou d'autres. Ainsi les CNTs sont souvent mélangés avec des polymères conducteurs tels que le PANI ou le PEDOT : PSS. Entre eux, le dernier a retenu particulièrement l'attention pour plusieurs travaux de recherche. Ce mélange consiste à mettre les CNTs en solution dans des volumes d'un polymère. Avec des techniques chimiques, il est possible d'obtenir une solution stable et homogène. En général, il existe deux processus fondamentaux: soit le polymère fonctionnalise les CNTs et/ou les polymères sont dopés avec des CNTs. La fonctionnalisation des nanotubes de carbone peut être covalente ou non covalente, à savoir que différentes interactions entre la surface des nanotubes et le polymère conducteur ont lieu, en fonction de la technique de synthèse.

Mangu et al. [IV.14] ont étudié justement le mélange des MWCNTs dans des polymères tels que le PANI et le PEDOT : PSS pour des applications à des capteurs de gaz à température ambiante. Leur étude a été effectuée en DC et en utilisant des techniques classiques de salle blanche. Leur travail est important car ils ont étudié aussi l'influence du solvant utilisé au moment de la fabrication des polymères mentionnés.

Ils ont étudié principalement deux gaz, l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et le dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ). Ils ont fait croître des couches minces de MWCNTs sur des substrats Si/SiO<sub>2</sub> en utilisant la technique du CVD. Ensuite, les polymères ont été déposés par centrifugation (spin coating) sur les couches de nanotubes. Finalement deux micro-barres d'or (déposées par évaporation e-beam) servent comme électrodes de contact pour pouvoir mesurer la résistance.

Comme résultat du procédé de CVD, une fine couche de carbone amorphe (a-C layer) se forme. Si le temps du procédé de CVD est long, cette couche sera plus épaisse. Afin de réduire l'épaisseur de cette couche un procédé de gravure par plasma d'oxygène est utilisé. La Figure IV-7 montre le schéma du capteur résistif conçu.

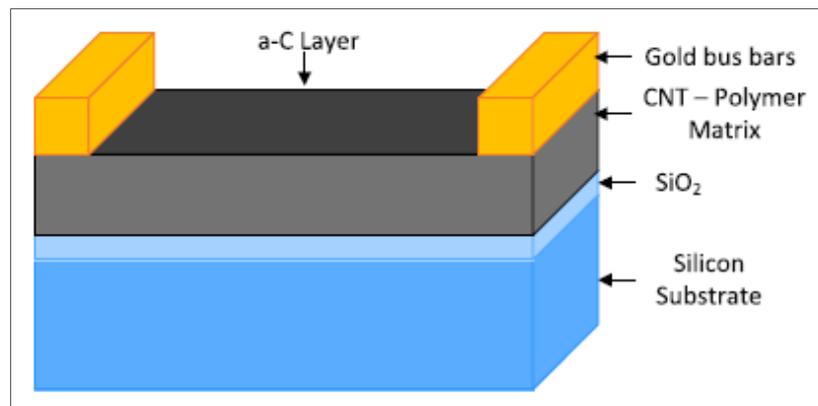


Figure IV-7.- Schéma du capteur résistif conçu [IV.14].

Comme expliqué auparavant, le mécanisme de détection est dû au transfert de charge entre les molécules de gaz à analyser et les nanotubes, ce qui modifie leur conductivité. Les concentrations mesurées sont de 100 ppm pour les deux gaz (Figure IV-8). Les échantillons ont d'abord été exposés à de l'azote gazeux pendant 10 minutes pour éliminer toute trace de gaz présent dans la chambre de détection.

En regardant les courbes sur la Figure IV-8, nous remarquons une augmentation de la sensibilité ou de la résistance (en pourcentage %) de façon positive lorsqu'il est exposé à un gaz réducteur ( $\text{NH}_3$ ) et une diminution de la résistance lorsqu'il est exposé à un gaz oxydant ( $\text{NO}_2$ ), ce qui traduit une nature de type p pour les nanotubes [IV.15].

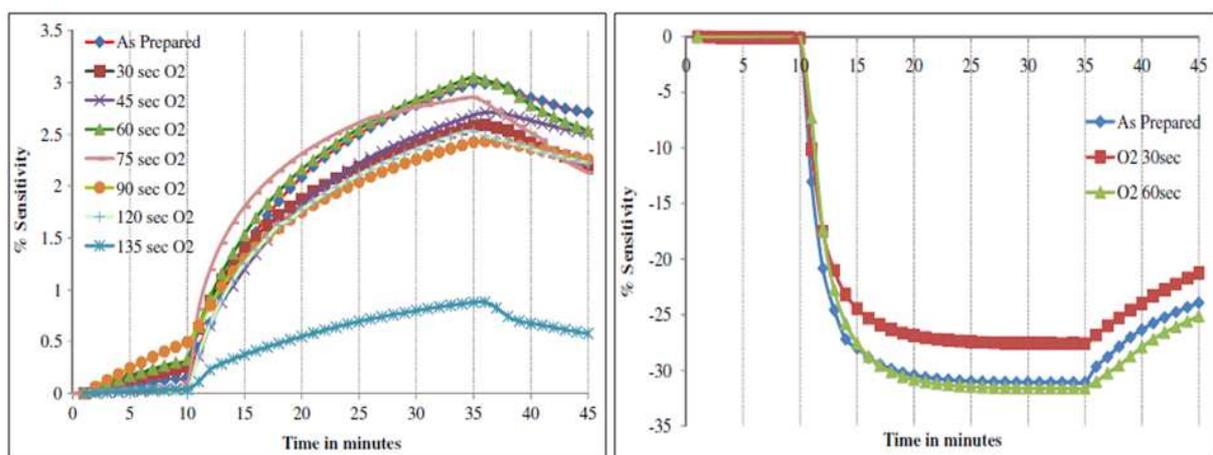


Figure IV-8.- Réponse du film de MWCNTs à 100 ppm d'ammoniac -  $\text{NH}_3$  (gauche) et à 100 ppm de dioxyde d'azote -  $\text{NO}_2$  (droite) pour différentes conditions de gravure à plasma d'oxygène [IV.14].

Suite à ces essais, les auteurs ont observé un temps de gravure par plasma de soixante secondes car selon leurs essais, c'est pour cette durée que la sensibilité est la meilleure.

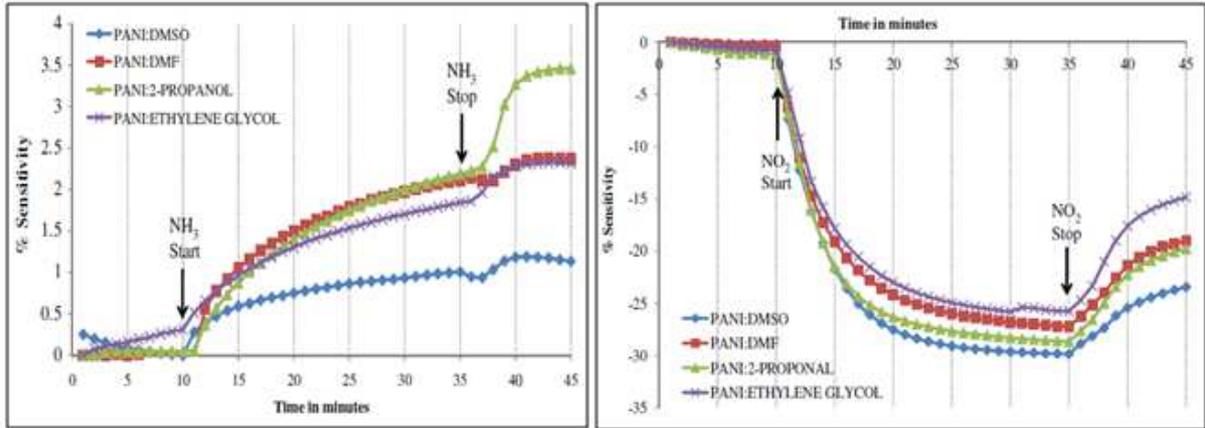


Figure IV-9.- Réponse du film de MWCNTs - PANI à 100 ppm d'ammoniac -  $\text{NH}_3$  (gauche) et à 100 ppm de dioxyde d'azote -  $\text{NO}_2$  (droite) avec un temps de gravure à plasma d'oxygène de 60s [IV.14].

Ensuite ils ont réalisé des essais avec des solutions de MWCNTs dans les polymères PANI et PEDOT : PSS. La Figure IV-9 et la Figure IV-10 montrent les résultats trouvés respectivement pour chaque polymère. La particularité de ces tests est que les polymères ont été mélangés avec différents solvants. Ainsi dans le cas du PANI les solvants utilisés sont le diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthylformamide (DMF), le 2-propanol et l'éthylène glycol. Dans le cas du PEDOT : PSS les solvants sont le 0.1M NaOH, le DMF et le DMSO.

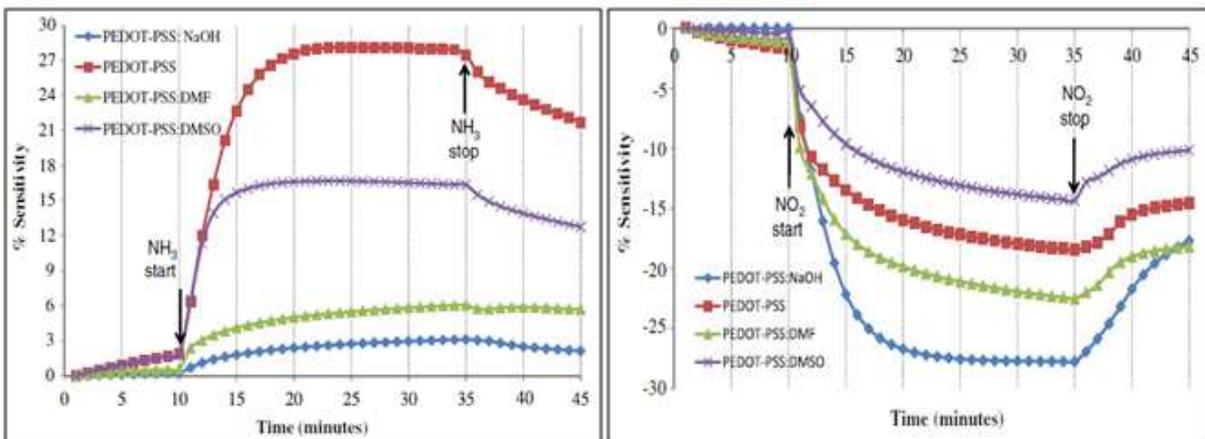


Figure IV-10.- Réponse du film de MWCNTs – PEDOT : PSS à 100 ppm d'ammoniac -  $\text{NH}_3$  (gauche) et à 100 ppm de dioxyde d'azote -  $\text{NO}_2$  (droite) avec un temps de gravure à plasma d'oxygène de 60s [IV.14].

Les valeurs maximales de sensibilité trouvées grâce à leurs tests sont résumées dans le Tableau IV-2.

Polymère	Solvant	Résistance (réf)	Sensibilité à NH <sub>3</sub> (%)	Sensibilité à NO <sub>2</sub> (%)
PEDOT : PSS	-	315.3 Ω	28	-18.45
PEDOT : PSS	DMF	331.9 Ω	5.9	-22.40
PEDOT : PSS	DMSO	199.4 Ω	16.6	-14.40
PEDOT : PSS	0.1M NaOH	1.10 kΩ	2.5	-27.80
PANI	DMSO	405.8 Ω	1.0	-29.80
PANI	DMF	673.4 Ω	2.1	-27.60
PANI	2-propanol	630.7 Ω	2.2	-28.60
PANI	Ethylène glycol	533.3 Ω	1.8	-25.70

Tableau IV-2.- Réponses aux gaz NH<sub>3</sub> et NO<sub>2</sub> (100 ppm) à température ambiante des capteurs avec des couches de MWCNTs-polymère. Détails de polymères et de solvants de dopage utilisés avec leurs sensibilités correspondantes.

En regardant ces résultats, nous pouvons observer que le composite MWCNTs – PANI montre de façon générale une meilleure sensibilité face au gaz NO<sub>2</sub>. Alors que pour les composites MWCNTs – PEDOT : PSS la sensibilité est meilleure face au gaz NH<sub>3</sub>.

Ce fait nous démontre que l'univers de possibilités dans le domaine de capteurs de gaz est vaste. Quelques solutions seront préférables aux autres en fonction de la nature du gaz à analyser et de la composition et/ou de la préparation de la couche sensible. Il n'existe donc capteur « universel » qui fera face aux différentes espèces avec les mêmes performances.

Il y a deux autres choses importantes que nous pouvons remarquer avec les résultats montrés précédemment. La première est que le temps de réponse de ces capteurs est considérable avec en moyenne une dizaine de minutes. La deuxième est le fait que ces espèces sont assez « agressives » ou très actives en termes chimiques, que le temps de récupération est long et que parfois le capteur reste complètement endommagé.

Sharma et son équipe [IV.16] se sont concentrés sur ce dernier point. Ils ont étudié comment améliorer le temps et la qualité de récupération de ces mêmes types de capteurs

comme continuation du travail présenté précédemment. Ils ont montré qu'en chauffant et en appliquant un champ électrique DC le temps de récupération d'un capteur s'améliore en passant de 48 heures à 20 minutes. Ils ont trouvé aussi que de façon générale, un capteur contenant des composites MWCNTs – PEDOT : PSS est plus stable en température ou à d'autres perturbations qu'un capteur à base de composites MWCNTs – PANI, même pour des concentrations moins importantes de gaz, d'où l'intérêt de travailler avec le premier type de polymère.

Une autre équipe qui a fait des recherches sur les mélanges CNTs – polymères dans le domaine de capteurs de gaz est celle de P. Lorwongtragool [IV.17] - [IV.20]. Dans un premier article [IV.17], ils ont construit un capteur résistif pour détecter des composants organiques volatils (VOC, de l'anglais volatile organic compound), ce capteur est une structure multi niveau constituée de trois couches imprimées par jet d'encre sur un substrat de verre. La première couche imprimée sont les électrodes interdigitées en argent, la deuxième est une couche d'une solution contenant des MWCNTs (dans une solution aqueuse de dodécylsulfate de sodium - SDS) et la dernière du poly (styrène-co-maléique acide) ester partiellement mélangé avec isobutyle / méthyle – PSE (dissolu dans l'acétone). La fabrication est réalisée en imprimant couche par couche. La Figure IV-11 montre le schéma de fabrication ainsi que les dimensions des couches imprimées.

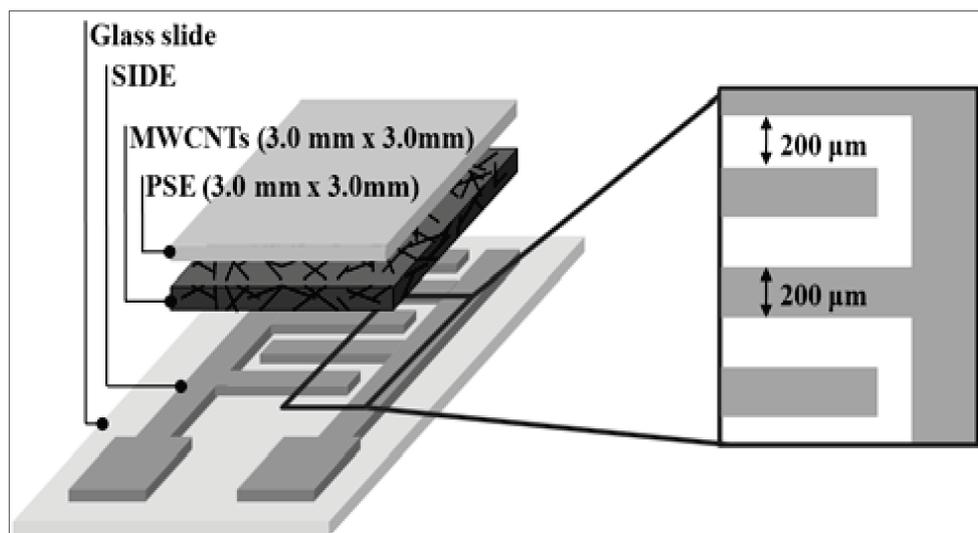


Figure IV-11.- Structure du capteur chimio résistif imprimé par jet d'encre [IV.17].

Plusieurs composants organiques volatils tels que l'hydroxyde d'ammonium, l'éthanol, l'acétone, la triéthylamine et le Tétrahydrofurane ont été analysés pour différentes concentrations en allant de 50 à 500 ppm. Le temps d'exposition au gaz qu'ils ont estimé pour que la mesure soit stable est de sept minutes.

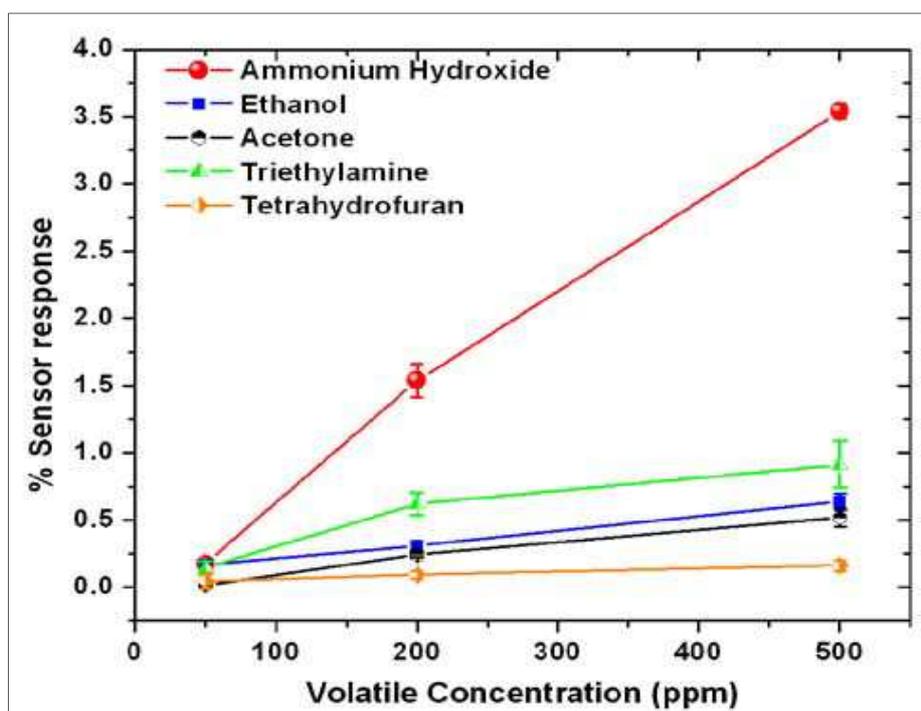


Figure IV-12.- Sensibilité du capteur imprimé soumis à différents espèces volatiles pour des concentrations variables entre 50 et 500 ppm [IV.17].

La Figure IV-12 montre les résultats obtenus. La sensibilité augmente pour une concentration plus importante et ils indiquent que la récupération du capteur est possible en injectant un flux d'air dans leur chambre de mesure pendant quelques minutes.

Dans un autre article, Lorwongtragool et al. [IV.18] ont étudié deux méthodes de fabrication d'un capteur à base des CNTs / polymère. Les couches de cet élément sensible ont été déposées de deux façons différentes mais toujours par impression par jet d'encre. La première façon est la déposition séparée (multi niveaux) des couches de CNTs et du polymère suivant le même principe que le travail précédent. La deuxième façon est la déposition d'un mélange des CNTs et du polymère sous la forme d'une encre unique. Pour des raisons pratiques ils ont appelé les deux structures Type A et Type B respectivement.

La Figure IV-13 montre le schéma des capteurs conçus. Le capteur Type A est constitué des électrodes en argent, d'une couche de CNTs et d'une couche du PSE alors que pour celui dit Type B, la couche du mélange CNTs / polymère est déposée sur les électrodes. Dans les deux cas (et de façon similaire à leur travail précédent) le substrat est du verre, les CNTs sont des MWCNTs dans une solution aqueuse de SDS et le polymère du PSE est dissolu dans l'acétone.

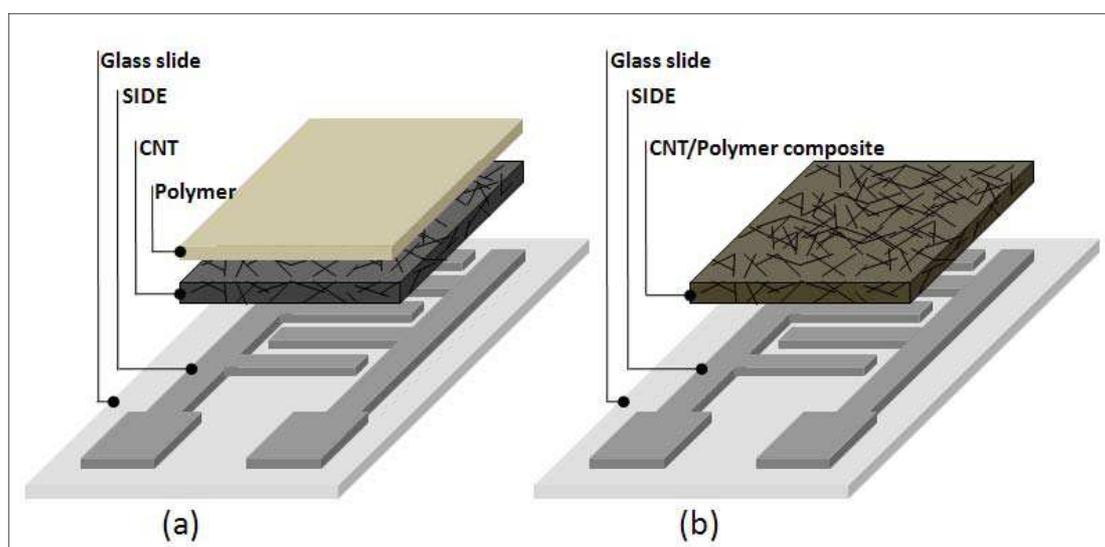


Figure IV-13.- Structures de capteurs conçus (a) Type A: couverture du polymère sur les CNTs et (b) Type B: composite CNT / polymère imprimé sur les électrodes en argent [IV.18].

Plusieurs composants organiques volatils tels que l'hydroxyde d'ammonium, l'éthanol et l'acétone ont été analysés pour des concentrations de 50, 200, 500 et 1000 ppm. La Figure IV-14 montre les résultats obtenus.

Même s'ils trouvent que le capteur de type A montre une sensibilité plus élevée au premier abord, les performances du capteur de type B peuvent être améliorés en imprimant plusieurs couches de solution CNTs / polymère afin d'augmenter la concentration des CNTs au niveau de la surface sensible.

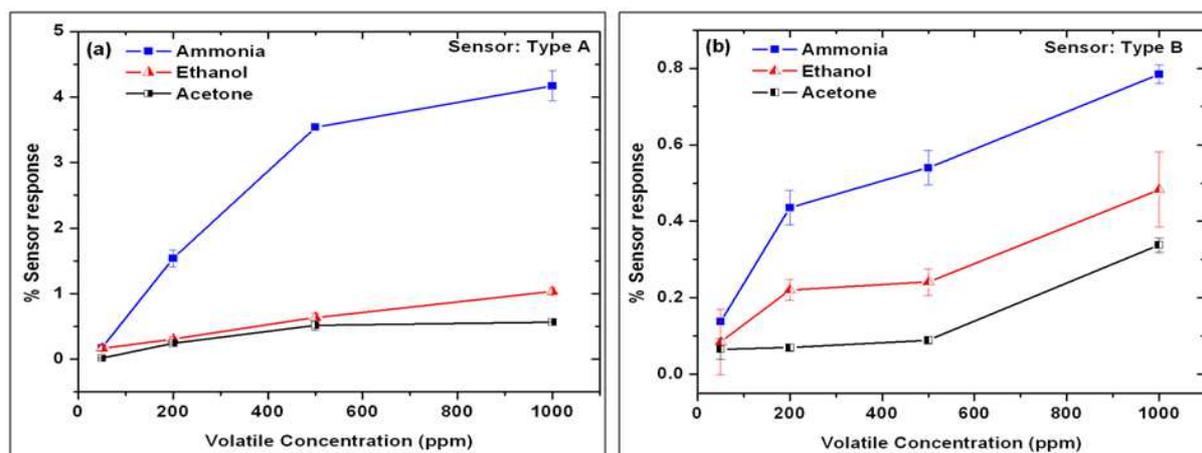


Figure IV-14.- Sensibilité des capteurs imprimés (a) de type A et (b) de type B à divers composés organiques volatils et pour des concentrations variant entre 50-1000 ppm [IV.18].

La sensibilité augmente pour une concentration plus importante. Nous pouvons remarquer aussi, à partir de ces résultats, que le capteur du type A atteint une certaine saturation plus rapidement que l'autre type de capteur. Dans le cas de l'acétone par exemple le premier capteur sature à 500 ppm alors que le deuxième type peut encore supporter des concentrations plus élevées que 1000 ppm. Enfin, la récupération du capteur est possible en injectant un flux d'air dans leur chambre de mesure, pendant quelques minutes.

Ces travaux sont assez récents, et même si le mélange CNTs – PEDOT : PSS attire beaucoup d'attention dans des domaines comme l'électronique organique par exemple, dans le domaine des capteurs RF il y a très peu d'études à ce jour car la plupart se concentrent sur des performances en DC.

Un travail avec un mécanisme de détection intéressant a été montré par Vena et al. [IV.21]. Ils ont imaginé un capteur de gaz sans fils imprimé par jet d'encre pour la détection du CO<sub>2</sub>. Ce capteur est composé de deux résonateurs fendus en anneaux orthogonaux (décalés 90 degrés) (Figure IV-15). Le premier résonateur est utilisé pour la détection de gaz tandis que le second permet l'identification du capteur et sert de référence pour une détection plus précise. La partie conductrice du capteur est réalisée avec une encre de nanoparticules d'argent, et la partie sensible est constituée d'une encre contenant de nanotubes de carbone qui est la même que celle que nous utilisons (PEDOT : PSS / CNTs).

Les dimensions des deux résonateurs (identiques) montrés dans la Figure IV-15 sont :  $L = 18.5$  mm,  $g = 6$  mm,  $w = 2$  mm,  $L_s = 12$  mm,  $W_s = 0.75$  mm. Ils ont été imprimés sur un substrat de polyimide. La partie conductrice ainsi que la partie sensible sont constituées de deux couches d'encres d'argent et de PEDOT : PSS / CNTs respectivement.

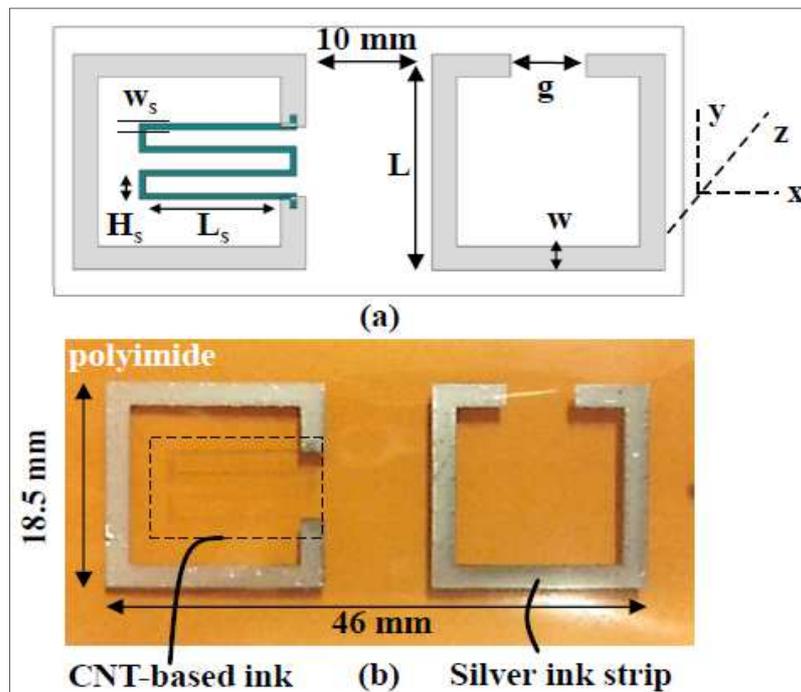


Figure IV-15.- (a) Design des résonateurs. (b) Vue du capteur entièrement imprimé par jet d'encre. Le dépôt d'encre transparente à base de CNTs se trouve dans le diffuseur gauche [IV.21].

Le principe de détection repose sur une double polarisation d'un radar monopolarisé (CW : continuous wave) à fréquences échelonnées fonctionnant dans la bande ISM de 2,4 GHz à 2,5 GHz (Figure IV-16). Le capteur reflète une réponse différente en fonction de la polarisation. Il permet de créer une amplitude de référence "statique" sur une polarisation alors que, dans la polarisation orthogonale, la réponse est en corrélation avec le changement de paramètres physiques comme représenté sur la Figure IV-16. En outre, en fonction de la fréquence de résonance de la réponse de référence, un identifiant spécifique peut être affecté à ce capteur.

Comme montré sur la Figure IV-16, le paramètre mesuré est la surface équivalente radar (SER ou RCS de l'anglais Radar Cross Section). Ce travail montre juste le principe de fonctionnement de ce capteur. Il s'agit alors de vérifier que le RCS dans le plan VV augmente

quand la concentration de  $\text{CO}_2$  augmente, tandis que le RCS dans le plan HH reste pratiquement constant ; cependant le capteur ne permet pas de mesurer une concentration spécifique.

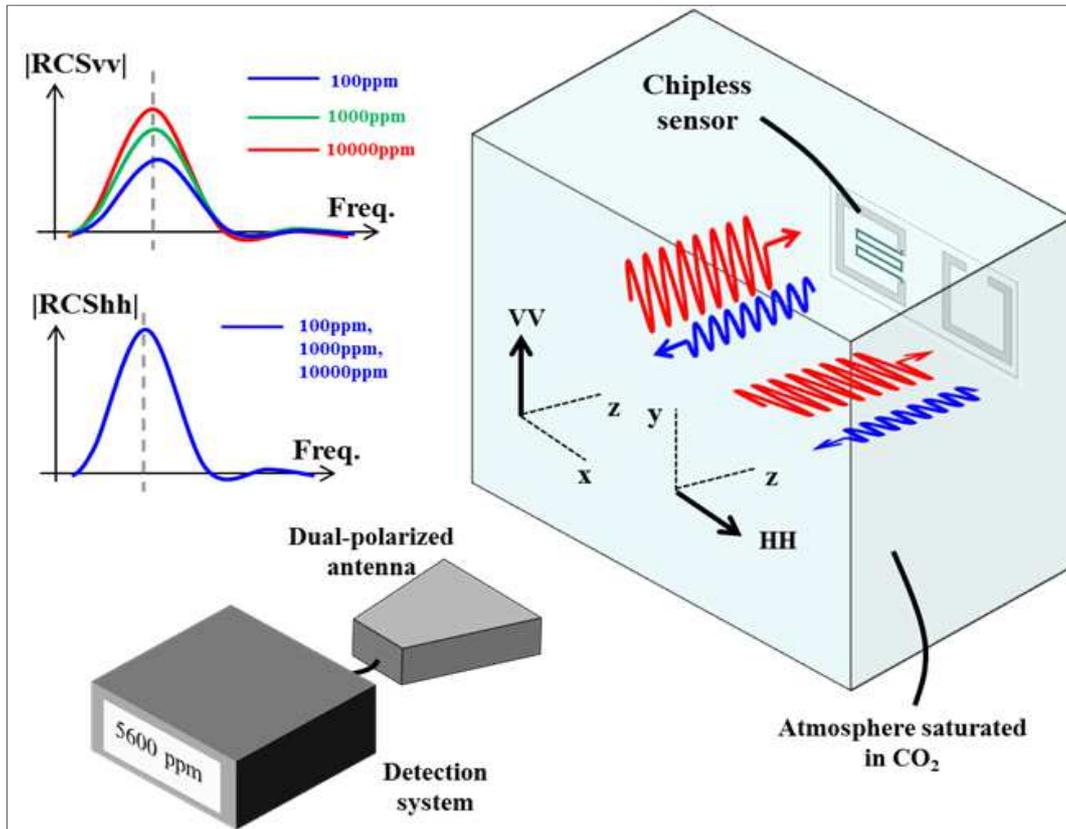


Figure IV-16.- Principe de détection sans fil de concentration de gaz avec un capteur sans copeaux [IV.21].

Après avoir fait une revue sur ces principaux travaux, nous pouvons constater que la fabrication des capteurs de gaz, en hyperfréquences, avec la technologie d'impression par jet d'encre est tout à fait réalisable. Les nanotubes de carbone sont très performants comme élément sensible dans la détection de gaz et le mélange avec des polymères comme le PEDOT : PSS semble très prometteur même si cette solution reste encore à explorer dans le domaine des capteurs RF. Finalement, les possibilités de conception d'un capteur de gaz à base de CNTs sont très larges et pourront dépendre de l'espèce que l'on voudra analyser. Le type de solvant ou le type de CNTs utilisés, leur fonctionnalisation ou le mélange avec d'autres polymères, sont autant de paramètres à optimiser pour accroître la sensibilité du capteur et ses caractéristiques de manière plus générale.

### 3.- Conception des structures RF pour des capteurs de gaz

Dans le chapitre précédent, nous avons vu la modélisation des motifs imprimés par jet d'encre sous la forme d'une ligne de transmission. Nous procédons à la conception des structures RF pour des capteurs.

Nous avons travaillé principalement sur trois types de structures : des lignes de transmission, des stubs (tronçon de ligne ramenant une impédance donnée sur la ligne) et des résonateurs en transmission. Nous avons déjà présenté le premier type de structures (lignes de transmission coplanaires ou microruban), qui nous ont servi à caractériser et à modéliser les encres et motifs imprimés. Nous décrirons ici les deux autres types de structures que nous avons réalisées sur deux substrats : le papier et, dans le cadre du projet CAMUS, le kapton.

#### 3.1.- Structures sur papier

Stub : Il s'agit d'une ligne de transmission avec un stub en forme de serpentín (Figure IV-17). La forme en serpentín répond au besoin de compacité de la cellule de test sous atmosphère gazeuse conçue par le laboratoire IMS et qui sera décrite dans la partie suivante.

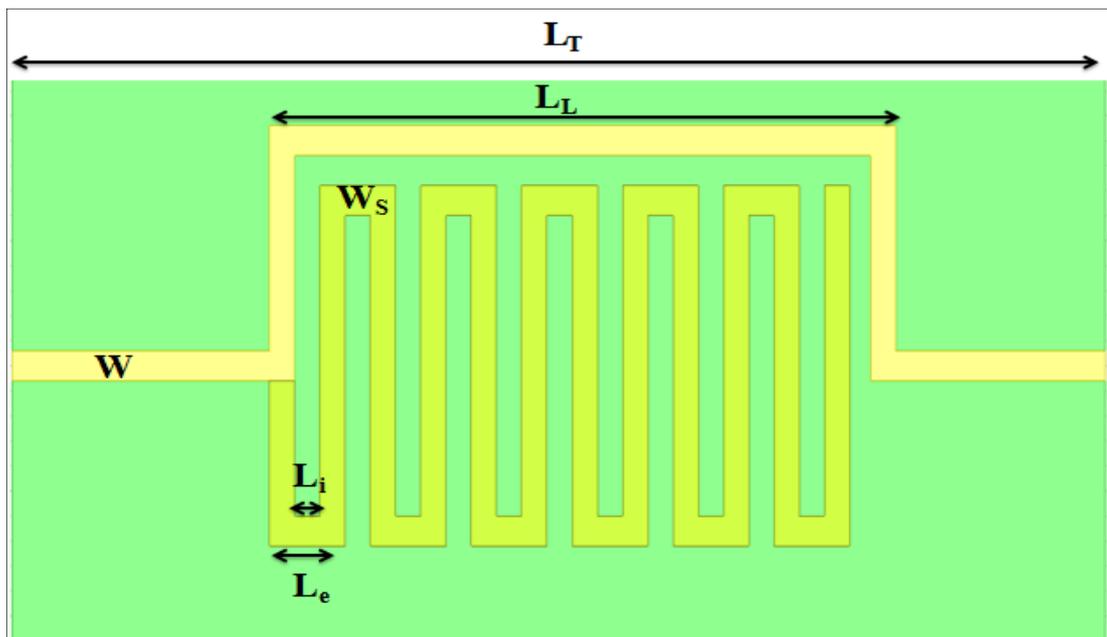


Figure IV-17.- Ligne avec Stub en Argent sur Papier.

Le stub est dimensionné pour produire une première résonance à 600 MHz. Cette première résonance apparaît lorsque le tronçon de ligne en circuit ouvert correspond à un quart de longueur d'onde (inverseur d'impédance). Dans ce cas, un court circuit virtuel est ramené sur la ligne, causant une réflexion totale à l'entrée de la ligne. Cette condition se reproduit pour tout multiple impair de cette fréquence, correspondant à une longueur électrique égale à  $(2.N+1).\lambda/4$ .

Les dimensions de la structure sont :  $L_T = 26$  mm,  $L_L = 15$  mm,  $W = 0.6$  mm,  $W_S = 0.6$  mm,  $L_i = 0.6$  mm,  $L_e = 1.8$  mm.

Pour la structure avec l'élément sensible, nous avons considéré le même design mais nous avons placé l'élément sensible (CNT/polymère) dans un gap sur la zone qui donne origine au stub. Ce choix répond à une étude qu'on décrira un peu plus tard. Dans la Figure IV-18 le motif à imprimer avec l'encre CNT/polymère est représenté en rouge.

Les dimensions sont les mêmes que la structure précédente et celles du motif de CNTs sont :  $L_{CNT} = 1$  mm,  $W_{CNT} = 0.6$  mm.

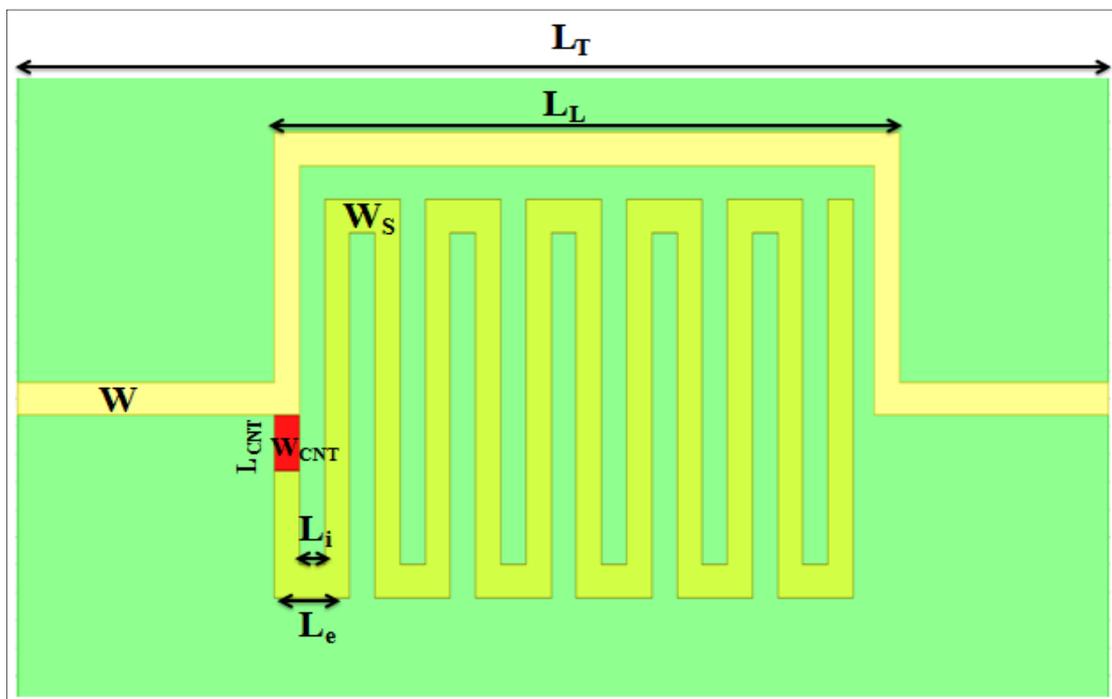


Figure IV-18.- Ligne avec Stub en Argent avec élément sensible sur Papier.

La Figure IV-19 et la Figure IV-20 montrent la comparaison des paramètres  $S_{11}$  et  $S_{21}$  respectivement, des deux structures.

Dans nos simulations, nous avons considéré une épaisseur de métallisation (argent) correspondant à deux couches imprimées et, pour l'encre PEDOT : PSS/CNT les propriétés correspondant à cinquante couches imprimées.

On retrouve donc les deux cas des maxima de réflexion à 600 MHz et tous les multiples impairs de cette fréquence (1,8 GHz, 3 GHz et 4,2 GHz). Inversement, les maxima de transmission interviennent tous les multiples pairs de 600 MHz (soit 1,2 GHz, 2,4 GHz, 3,6 GHz, etc.). La prise en compte d'une conductivité dégradée pour les motifs contenant des CNTs, augmente légèrement les pertes dans la structure.

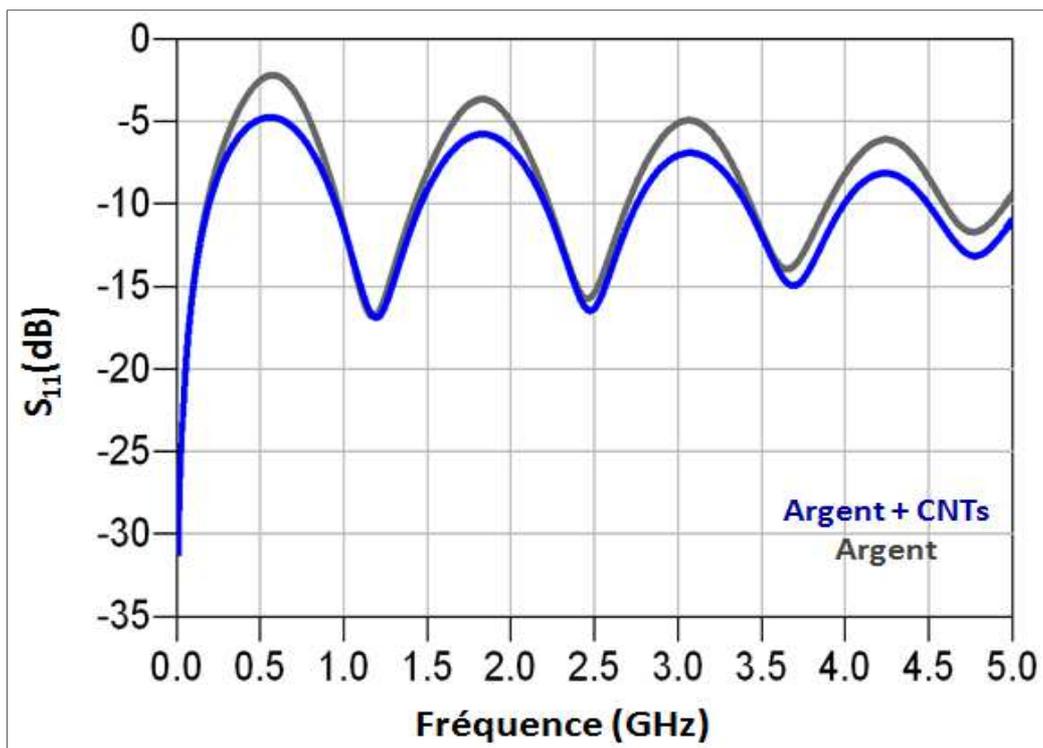


Figure IV-19.- Paramètres  $S_{11}$  de la ligne avec stub sur papier. Comparaison entre les réponses d'une structure sans et avec CNTs (encre CNT/polymère).

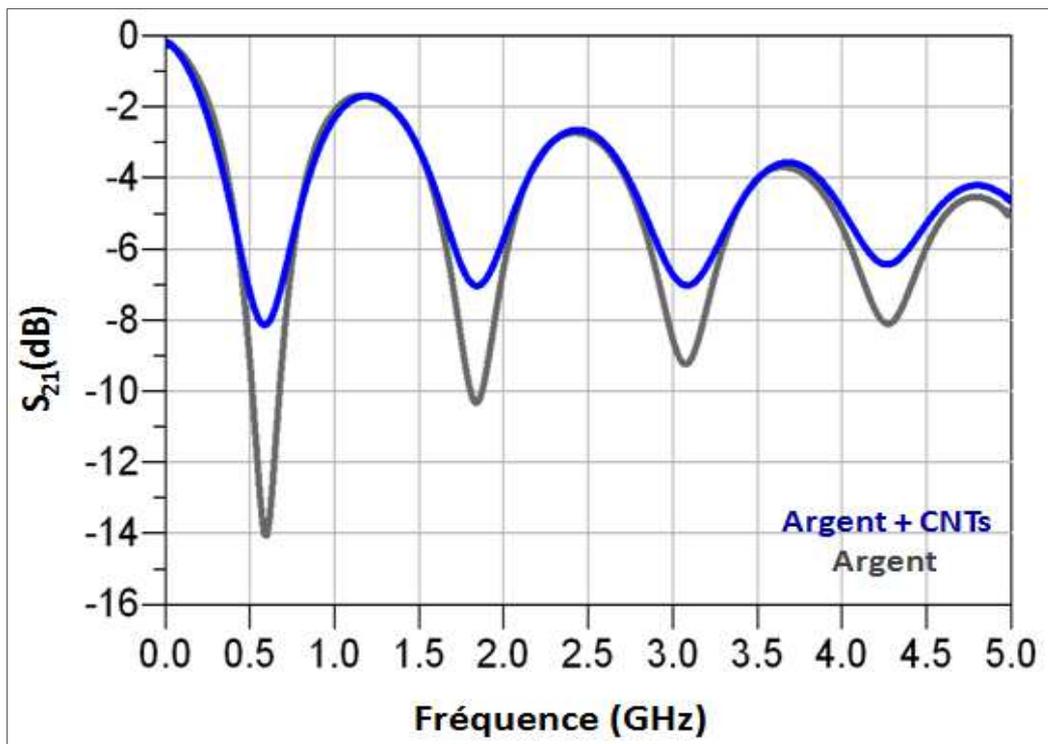


Figure IV-20.- Paramètres  $S_{21}$  de la ligne avec stub sur papier. Comparaison entre les réponses d'une structure sans et avec CNTs (encre CNT/polymère).

Dans cette partie, nous expliquerons le choix du placement de l'élément sensible (couches de l'encre CNTs/polymère).

Dans la littérature, nous trouvons que les différents capteurs de gaz à base de nanotubes de carbone entraînent une variation entre 5% et 10% de la valeur de la résistivité face à la présence d'un gaz.

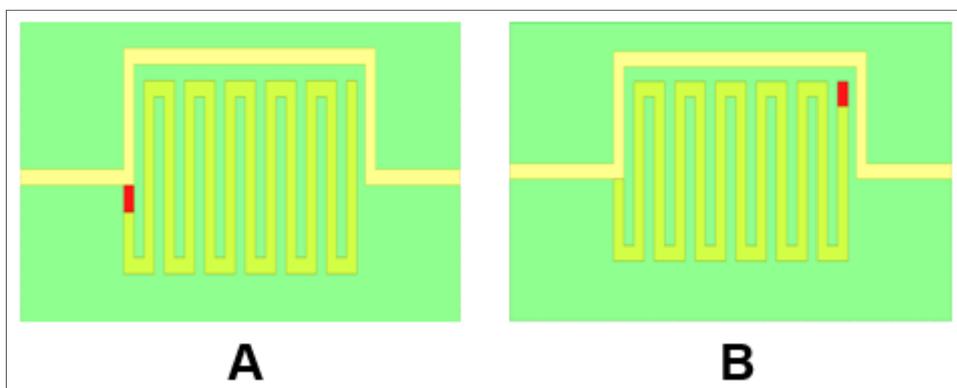


Figure IV-21.- Représentation de deux cas du motif contenant l'élément sensible placé à deux endroits différents sur le stub.

Nous avons simulé l'impact d'une variation de 10% de la valeur de la conductivité de l'élément sensible en le plaçant à différents endroits sur le stub. Nous avons réalisé cette étude pour un motif composé de 20 puis 40 couches imprimées.

La Figure IV-21 montre deux cas simulés où le motif est placé à chaque extrémité du stub. Nous prévoyons que ces deux cas seront aussi les cas extrêmes en termes de sensibilité car la longueur électrique du stub est modifiée. Une étude complémentaire a été réalisée pour différents placements du motif le long du stub de la ligne qui nous a permis de valider notre observation pour les extrémités.

La Figure IV-22 et la Figure IV-22 montrent la comparaison des paramètres  $S_{21}$  des deux structures A et B présentées sur la Figure IV-21.

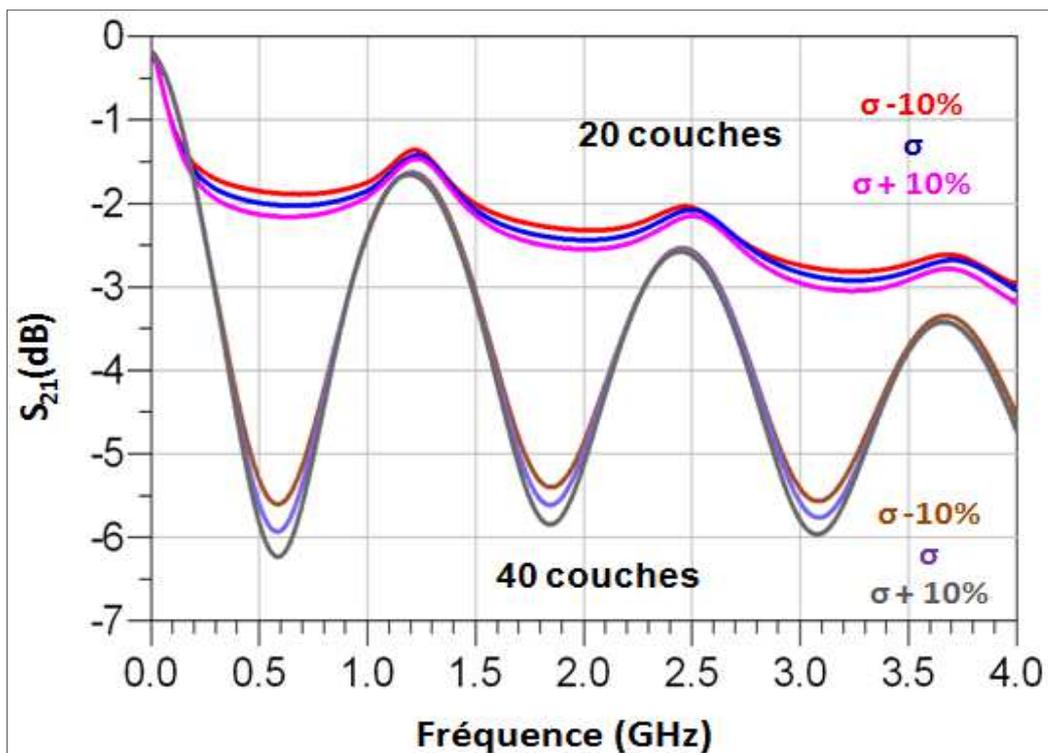


Figure IV-22.- Paramètres  $S_{21}$  de la ligne avec stub sur papier avec l'élément sensible placé à l'origine du stub (structure A sur la Figure IV-21). Comparaison entre les réponses d'une structure avec 20 et 40 couches imprimées d'encre CNT/polymère et pour une variation de 10% de la valeur de leur conductivité.

Nous observons que, dans le cas de la première structure, celle avec le motif de l'élément sensible au niveau de l'intersection de la ligne avec le stub, les variations au niveau

de transmission sont de 0,4 dB (Figure IV-22). En revanche, dans le cas de la deuxième structure, celle avec le motif de l'élément sensible à l'extrémité du stub, les variations sont pratiquement imperceptibles (Figure IV-23).

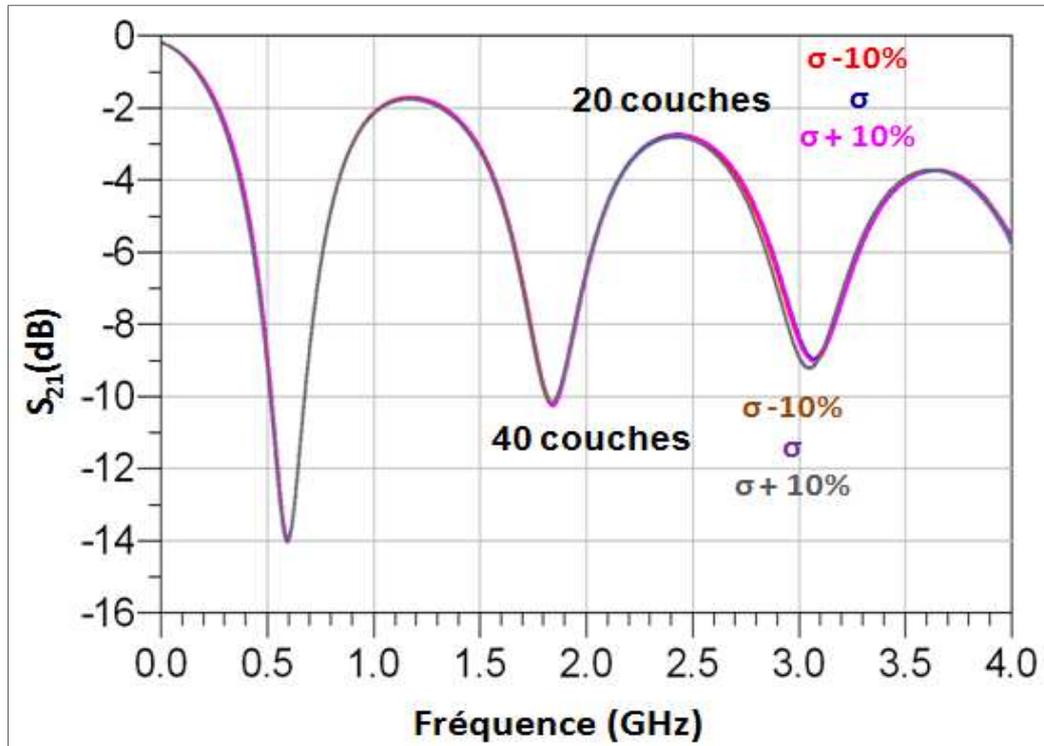


Figure IV-23.- Paramètres  $S_{21}$  de la ligne avec stub sur papier avec l'élément sensible placé à l'extrémité du stub (structure B sur la Figure IV-21). Comparaison entre les réponses d'une structure avec 20 et 40 couches imprimées d'encre CNT/polymère et pour une variation de 10% de la valeur de leur conductivité.

Nous pouvons donc conclure, que la première structure est la plus sensible et en conséquence, que le placement de l'élément sensible sur la zone qui donne l'origine au stub est le plus adéquate comme nous l'avons présenté sur la Figure IV-18.

Résonateur en transmission : Il s'agit d'un résonateur sous la forme de serpent (Figure IV-24). Ce résonateur demi-onde est dimensionné pour résonner à 1.2 GHz. Les dimensions de la structure sont :  $L_T = 26$  mm,  $L_L = 16$  mm,  $W = 0.6$  mm,  $W_R = 0.3$  mm,  $L_i = 0.7$  mm,  $L_e = 1.3$  mm,  $L_{ei} = 0.72$  mm,  $L_{ee} = 1.78$  mm,  $W_e = 0.16$  mm.

Le gap d'excitation minimum entre lignes est fixé à  $80\ \mu\text{m}$ . Pour coupler suffisamment le résonateur en entrée/sortie, la structure de couplage est allongée. Cette structure particulière couple correctement le mode fondamental, par contre nous verrons qu'elle ne couple pas de la même façon tous les harmoniques. Ce gap minimum est donné par des contraintes de fabrication.

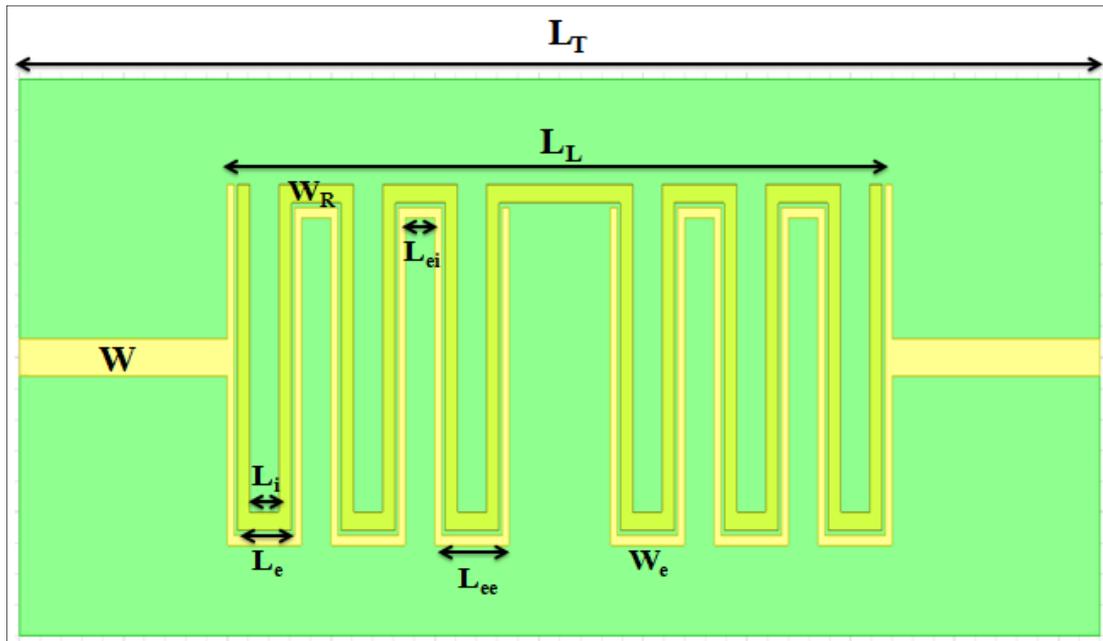


Figure IV-24.- Résonateur en Argent sur Papier.

Pour la structure avec l'élément sensible, nous avons considéré le même design mais nous avons placé l'élément sensible (CNTs) au centre du résonateur. De façon similaire au cas de la structure précédente (stub), nous justifierons ce choix par une étude basée sur des simulations.

Dans la Figure IV-25 le motif de CNTs est représenté en rouge.

Les dimensions sont les mêmes que la structure précédente et celles du motif des CNTs sont :  $L_{\text{CNT}} = 1\ \text{mm}$ ,  $W_{\text{CNT}} = 0.3\ \text{mm}$ .

Dans nos simulations, nous avons encore considéré une épaisseur de métallisation (argent) correspondant à deux couches imprimées et pour l'encre contenant des CNTs, les propriétés correspondant à cinquante couches imprimées.

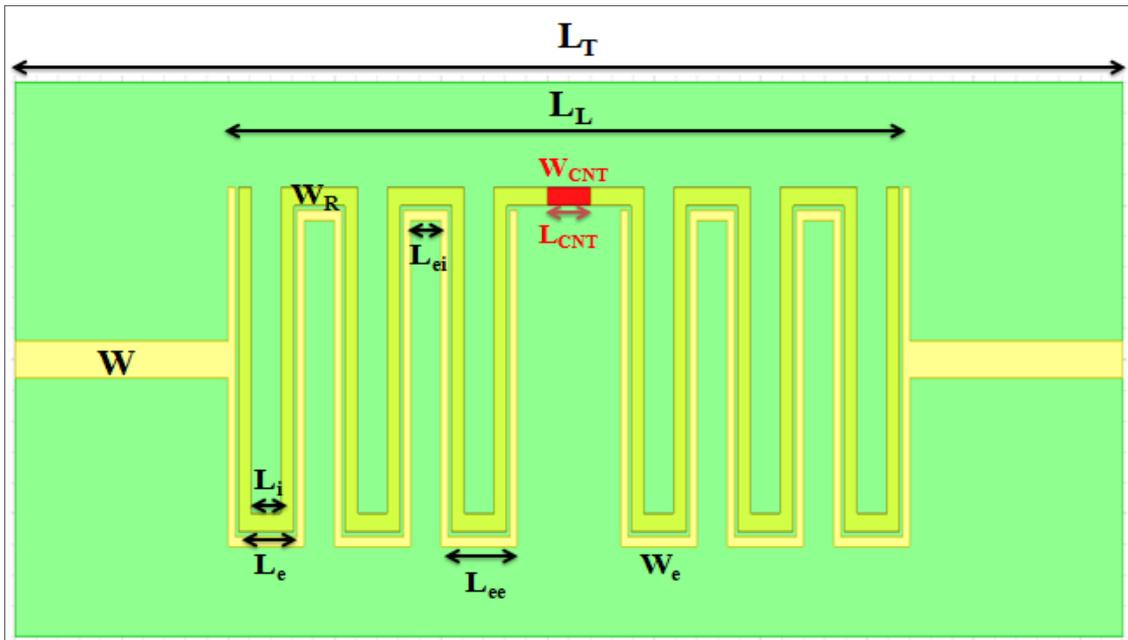


Figure IV-25.- Résonateur en Argent avec élément sensible sur Papier.

La Figure IV-26 et la Figure IV-27 montrent respectivement la comparaison des paramètres  $S_{11}$  et  $S_{21}$ , des deux structures de résonateur demi-onde.

Sur la Figure IV-27 nous remarquons les points  $m_1$  et  $m_2$  qui nous serviront de référence par rapport à un changement de la valeur de la conductivité de l'élément sensible, signe de la présence de l'espèce à détecter dans ce modèle.

Sur cette réponse, on voit que la structure de couplage couple efficacement le mode fondamental (correspondant à une demi longueur d'onde  $-\lambda/2$ ) par contre elle ne couple pas de la même façon les harmoniques (fréquences multiples de 1,2 GHz, correspondant à  $N*\lambda/2$ ). En effet, la zone de couplage est très « longue », et pour les harmoniques, elle couvre plusieurs variations du champ dans le résonateur, ce qui n'est pas forcément optimal en termes de couplage. Toutefois, le résonateur fonctionne sur son mode fondamental, par conséquent, nous continuerons à travailler avec cette structure.

Nous pouvons également observer qu'il existe une différence dans la réponse des deux structures, due à une variation de la conductivité dans cette zone là.

Les coordonnées des points  $m_1$  et  $m_2$  sont donnés dans le Tableau IV-3.

Point	Fréquence (GHz)	S <sub>21</sub> (dB)
m <sub>1</sub>	1.27	-6.782
m <sub>2</sub>	1.29	-11.908

Tableau IV-3.- Coordonnées des pics de la courbe montrée dans la Figure IV-27.

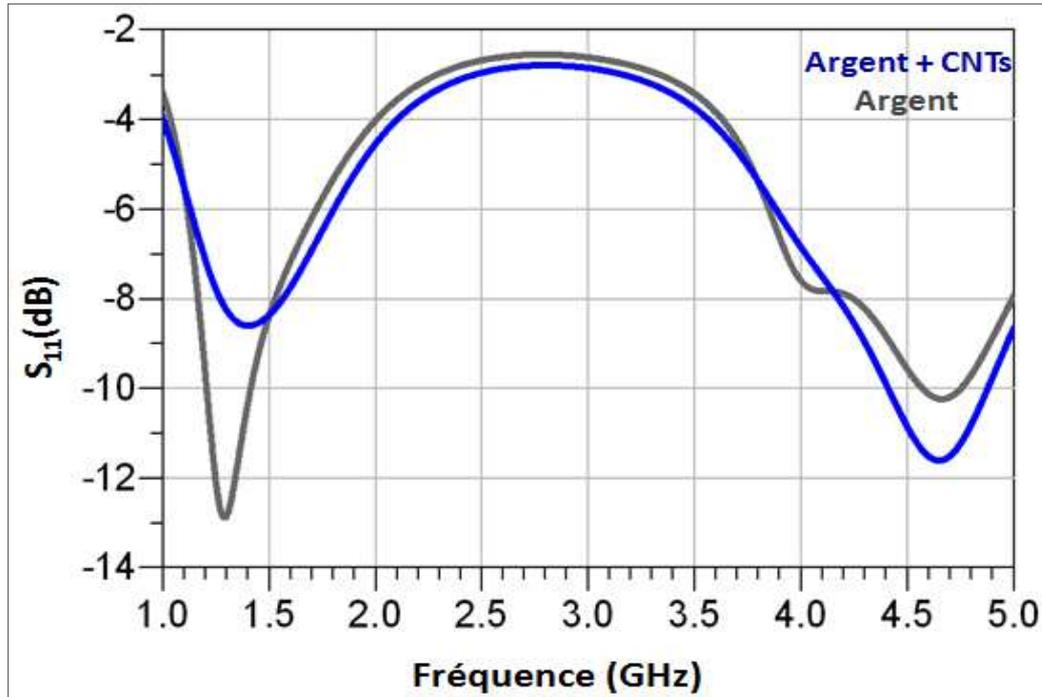


Figure IV-26.- Paramètres S<sub>11</sub> du résonateur sur papier. Comparaison entre les réponses d'une structure sans et avec CNTs (encre CNT/polymère).

Nous expliquons maintenant le choix du placement de l'élément sensible (couches de l'encre CNTs/polymère) pour la structure en résonateur.

De façon similaire à la structure précédente, nous avons simulé l'impact d'une variation de 10% de la valeur de la conductivité de l'élément sensible en le plaçant à différents endroits sur le résonateur. Nous avons fait cette étude pour un motif composé de 20 couches et 40 couches imprimées.

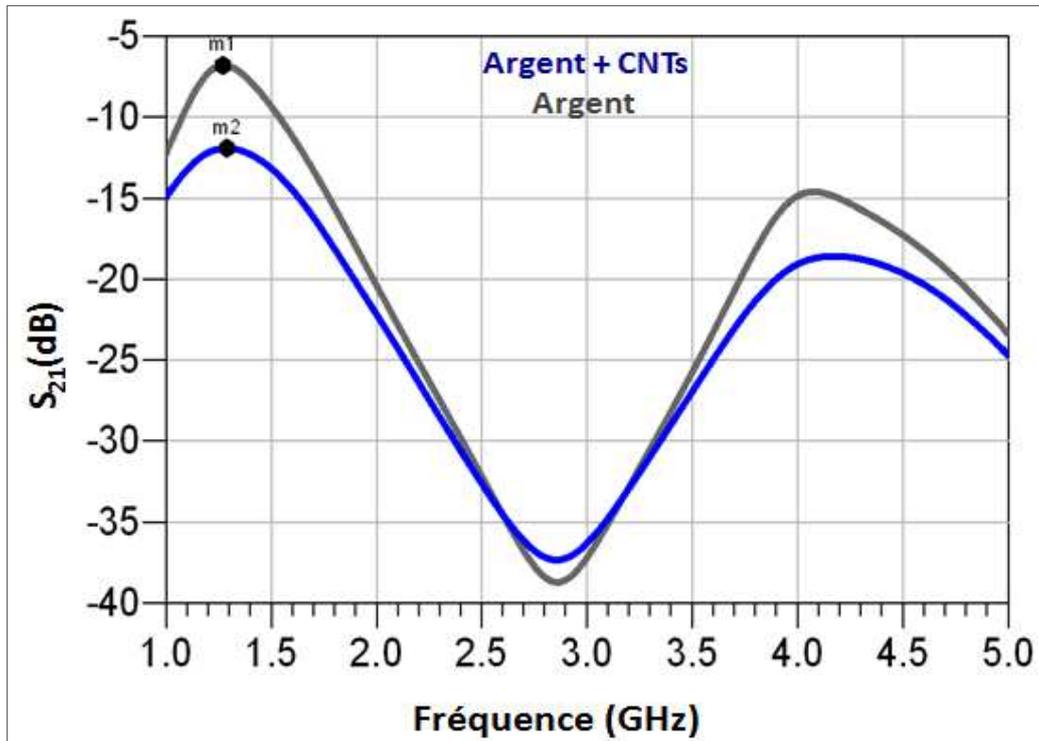


Figure IV-27.- Paramètres  $S_{21}$  du résonateur sur papier. Comparaison entre les réponses d'une structure sans et avec CNTs (encre CNT/polymère).

La Figure IV-28 montre deux cas simulés où le motif est d'abord placé au centre de la structure puis aux extrémités du résonateur.

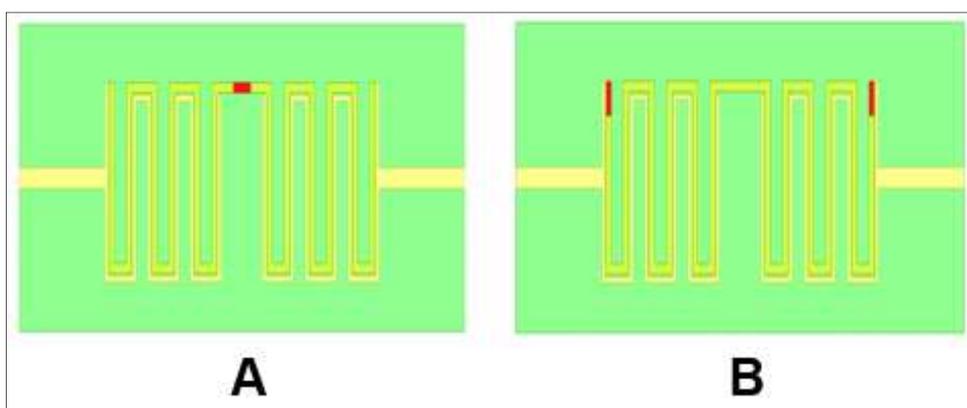


Figure IV-28.- Représentation de deux cas du motif contenant l'élément sensible placé à deux différents endroits sur le résonateur.

Nous prévoyons également que les cas A et B seront les cas extrêmes en termes de sensibilité. La longueur électrique du résonateur étant modifiée. Nous nous sommes aussi

intéressés à l'effet du placement de l'élément sensible par rapport à l'excitation principale. Nous soulignons que l'étude a été réalisée selon différents placements du motif.

La Figure IV-29 et la Figure IV-30 montrent la comparaison des paramètres  $S_{21}$  des deux structures A et B proposées sur la Figure IV-28 respectivement.

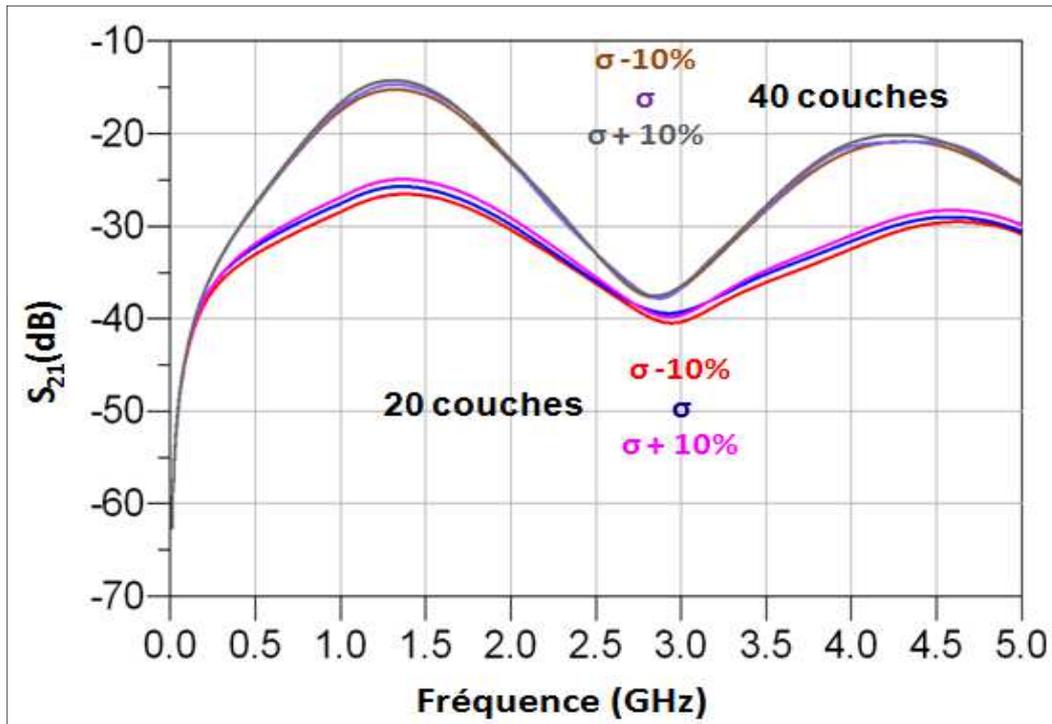


Figure IV-29.- Paramètres  $S_{21}$  du résonateur sur papier avec l'élément sensible placé au centre du résonateur (structure A sur la Figure IV-28). Comparaison entre les réponses d'une structure à 20 et 40 couches imprimées d'encre CNT/polymère et pour une variation de 10% de la valeur de leur conductivité.

Nous observons que dans le cas de la première structure, celle avec le motif avec l'élément sensible au centre du résonateur, les variations dans le niveau de transmission sont de 0,5 dB et d'environ 10 MHz pour la fréquence de résonance (Figure IV-29). En revanche, dans le cas de la deuxième structure, celle avec les motifs avec l'élément sensible aux extrémités du résonateur, les variations sont pratiquement imperceptibles (Figure IV-30).

Nous pouvons donc conclure, que la première structure est la plus sensible et par conséquent, que le placement de l'élément sensible au centre du résonateur est le plus adéquat comme nous l'avons présenté sur la Figure IV-25.

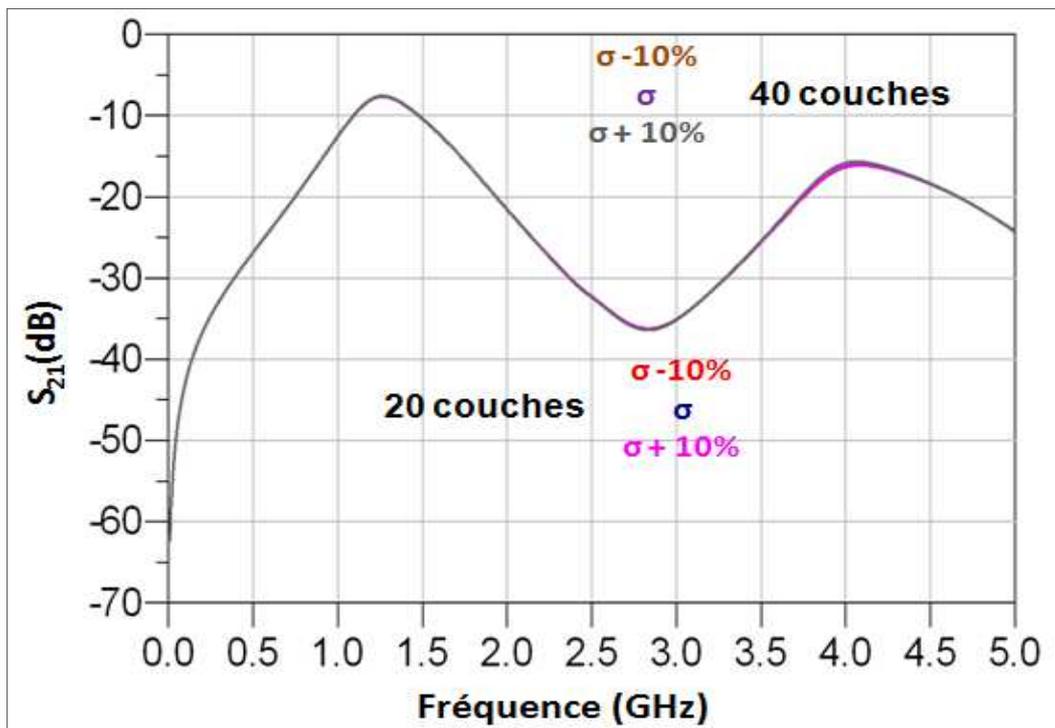


Figure IV-30.- Paramètres  $S_{21}$  du résonateur sur papier avec l'élément sensible placé aux extrémités du résonateur (structure B sur la Figure IV-28). Comparaison entre les réponses d'une structure à 20 et 40 couches imprimées d'encre CNT/polymère et pour une variation de 10% de la valeur de leur conductivité.

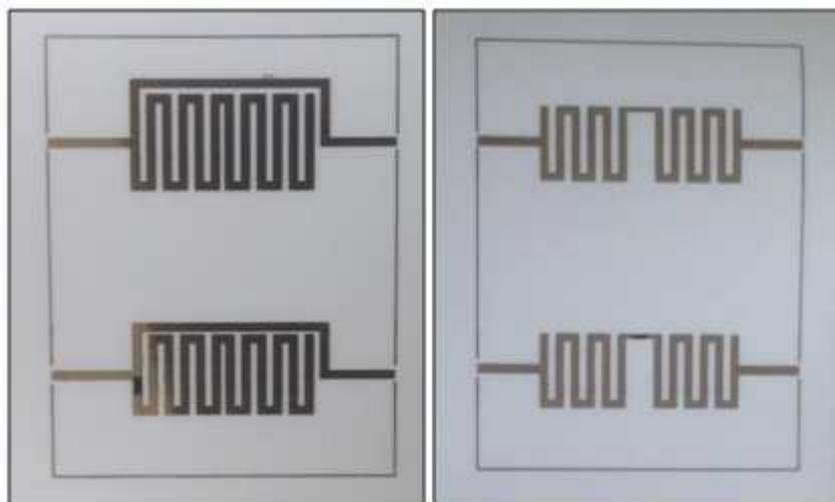


Figure IV-31.- Structures fabriquées sur papier par impression par jet d'encre.

La Figure IV-31 montre les structures fabriquées par impression par jet d'encre sur papier à XLIM. La métallisation est constituée de deux couches d'argent et l'élément sensible de cinquante couches d'encre CNTs / polymère. Une métallisation avec de l'aluminium autocollant a été considérée pour ces structures.

Malheureusement quelques contraintes et difficultés rencontrées lors des mesures au laboratoire IMS ne rendent pas les résultats exploitables. L'épaisseur du papier est supérieure à celle permise par la cellule. Donc, pour ces structures, des mesures avec des connecteurs SMA (avec un montage) Gigalane (PSF-S05-000) sont prévues.

### 3.2.- Structures sur kapton

Nous présentons les structures dimensionnées pour une réalisation sur kapton. Dans une première étape, ces structures seront gravées mécaniquement à l'IEMN pour ensuite être fabriquées par impression jet d'encre à CINTRA. Nous avons simulé les mêmes designs mais avec un substrat de Kapton et avec une métallisation en cuivre de 18  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Stub : La structure, présentée sur la Figure IV-32, possède les dimensions suivantes :  $L_T = 26 \text{ mm}$ ,  $L_L = 15 \text{ mm}$ ,  $W = 0.28 \text{ mm}$ ,  $W_S = 0.28 \text{ mm}$ ,  $L_i = 0.92 \text{ mm}$ ,  $L_e = 1.48 \text{ mm}$ .

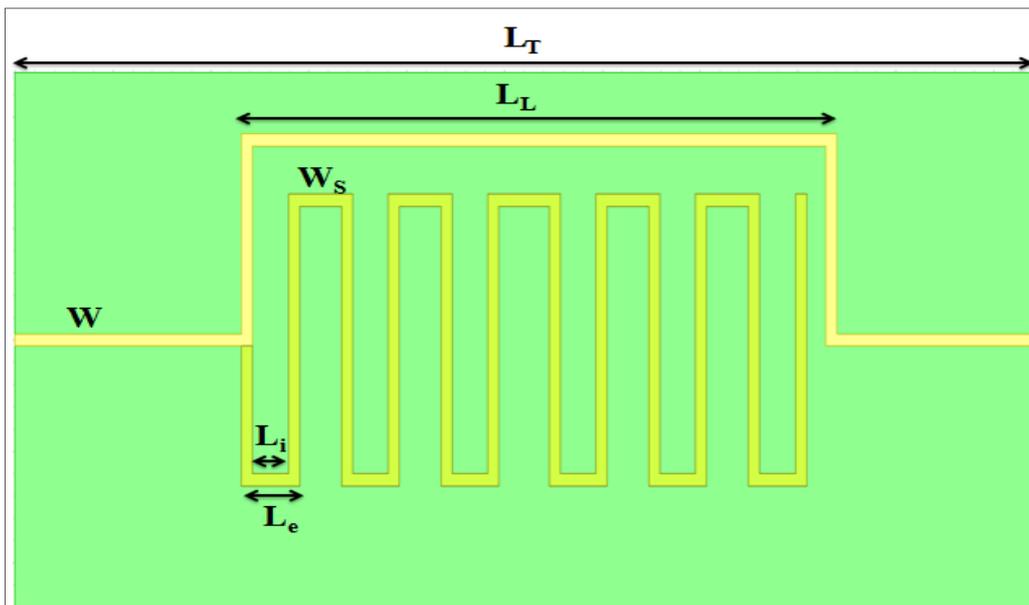


Figure IV-32.- Ligne avec Stub en Argent sur Kapton.

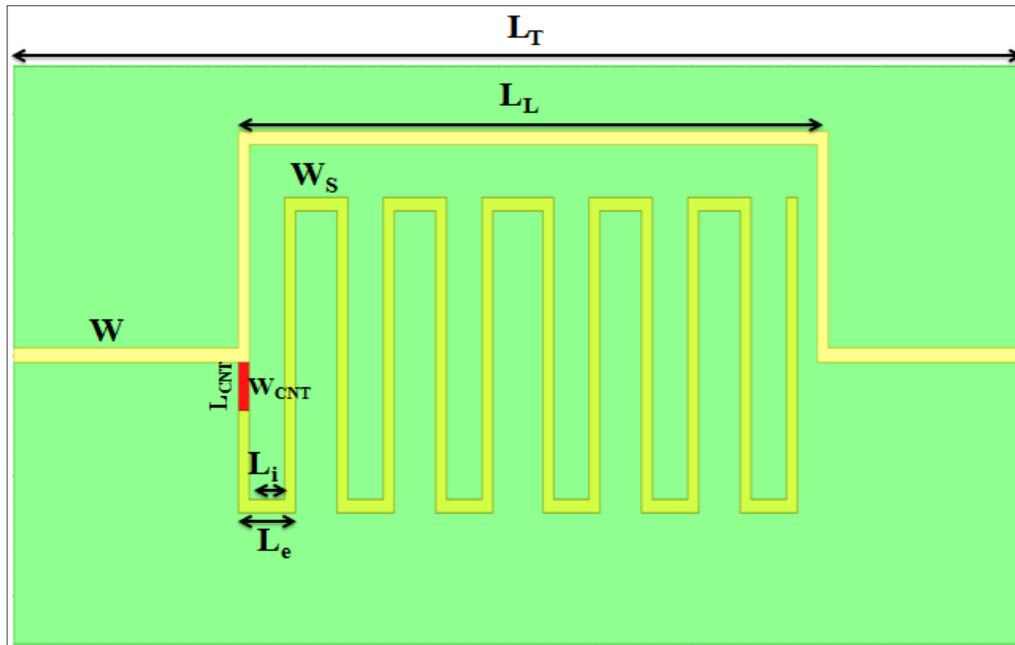


Figure IV-33.- Ligne avec Stub en Argent avec élément sensible sur Kapton.

Pour la structure avec l'élément sensible, nous avons considéré le même design et nous avons placé l'élément sensible (CNTs) dans la zone d'origine du stub, matérialisé en rouge sur Figure IV-33. Comme dans le cas des structures sur papier, nous avons réalisé une étude de sensibilité pour le placement du motif avec l'élément sensible et les conclusions sont similaires.

Les dimensions du motif de CNTs sont :  $L_{CNT} = 1 \text{ mm}$ ,  $W_{CNT} = 0.28 \text{ mm}$ .

La Figure IV-34 et la Figure IV-35 montrent respectivement la comparaison des paramètres  $S_{11}$  et  $S_{21}$ , des deux structures à stub. Dans nos simulations, nous avons considéré une épaisseur de cuivre de  $18 \mu\text{m}$  et pour les CNTs les propriétés correspondant à cinquante couches imprimées. On voit assez clairement que pour les structures réalisées sur kapton, le niveau de pertes est réduit car le substrat présente de meilleures performances en termes de propriétés diélectriques.

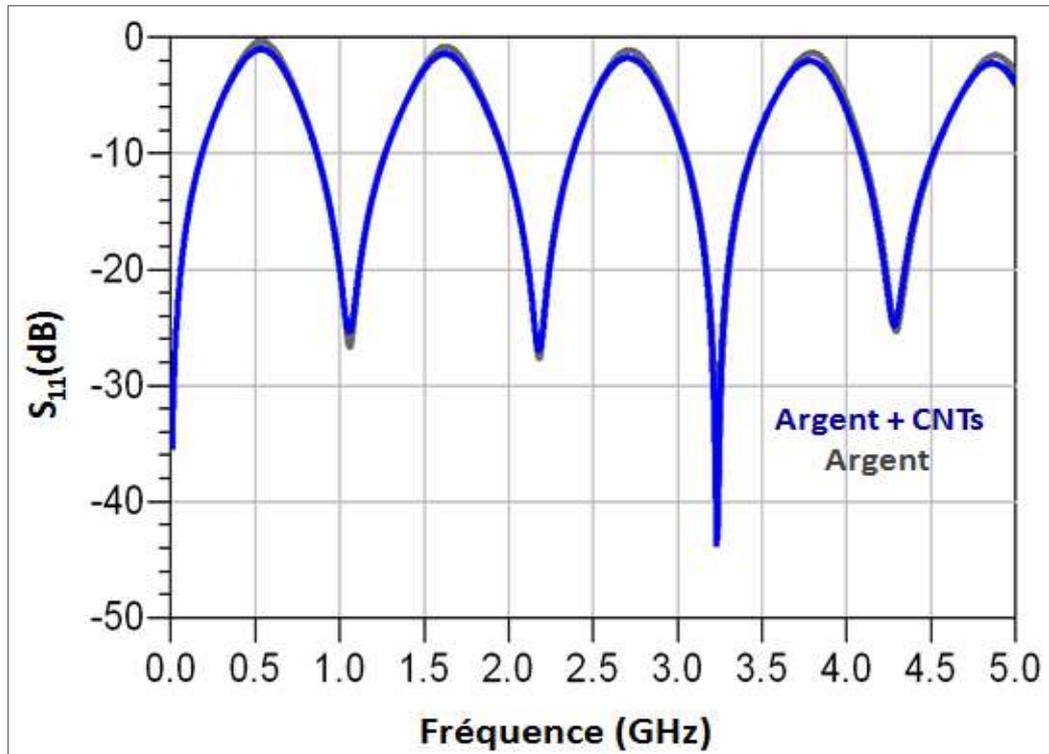


Figure IV-34.- Paramètres  $S_{11}$  de la ligne avec stub sur kapton. Comparaison entre les réponses d'une structure sans et avec CNTs (encre CNT/polymère).

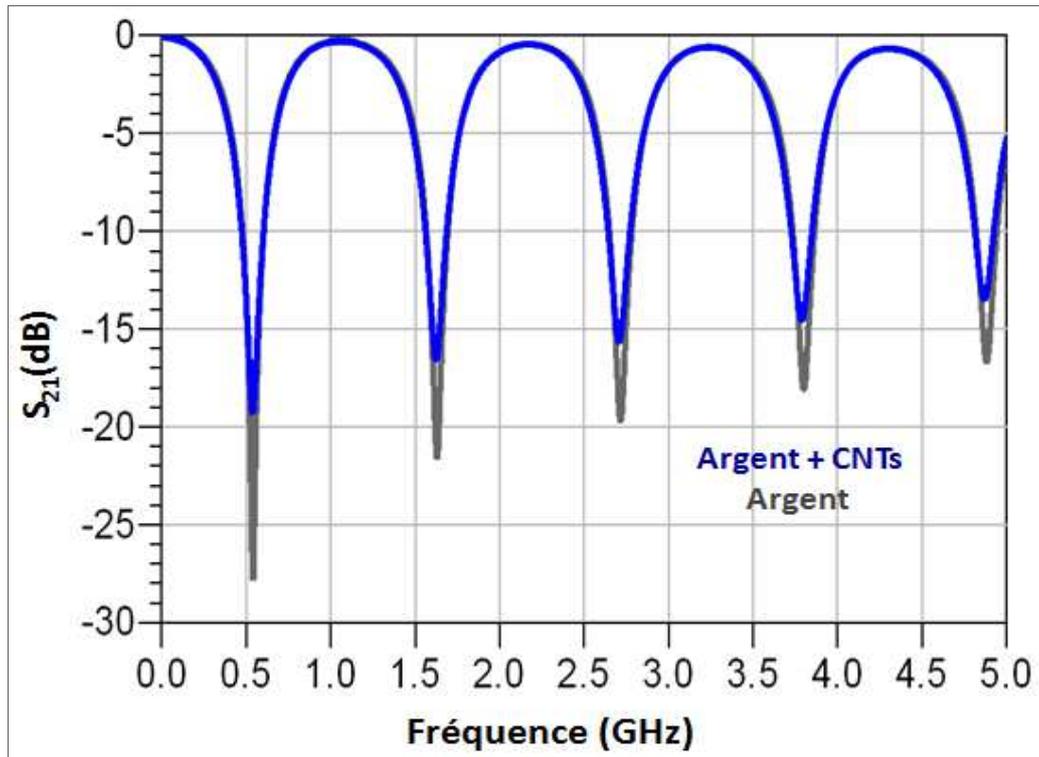


Figure IV-35.- Paramètres  $S_{21}$  de la ligne avec stub sur kapton. Comparaison entre les réponses d'une structure sans et avec CNTs (encre CNT/polymère).

Résonateur en transmission : Le résonateur est décrit sur la Figure IV-36.

Les dimensions de la structure sont :  $L_T = 26$  mm,  $L_L = 16$  mm,  $W = 0.28$  mm,  $W_R = 0.3$  mm,  $L_i = 0.7$  mm,  $L_e = 1.3$  mm,  $L_{ei} = 0.58$  mm,  $L_{ee} = 1.92$  mm,  $W_e = 0.16$  mm.

Pour la structure avec motif de CNT, l'élément sensible est de nouveau placé au centre du résonateur. Comme dans le cas des structures sur papier, nous avons réalisé une étude de sensibilité pour le placement du motif avec l'élément sensible et les conclusions sont similaires.

Dans la Figure IV-37 le motif de CNTs est représenté en rouge. Les dimensions du motif de CNTs sont :  $L_{CNT} = 1$  mm,  $W_{CNT} = 0.3$  mm.

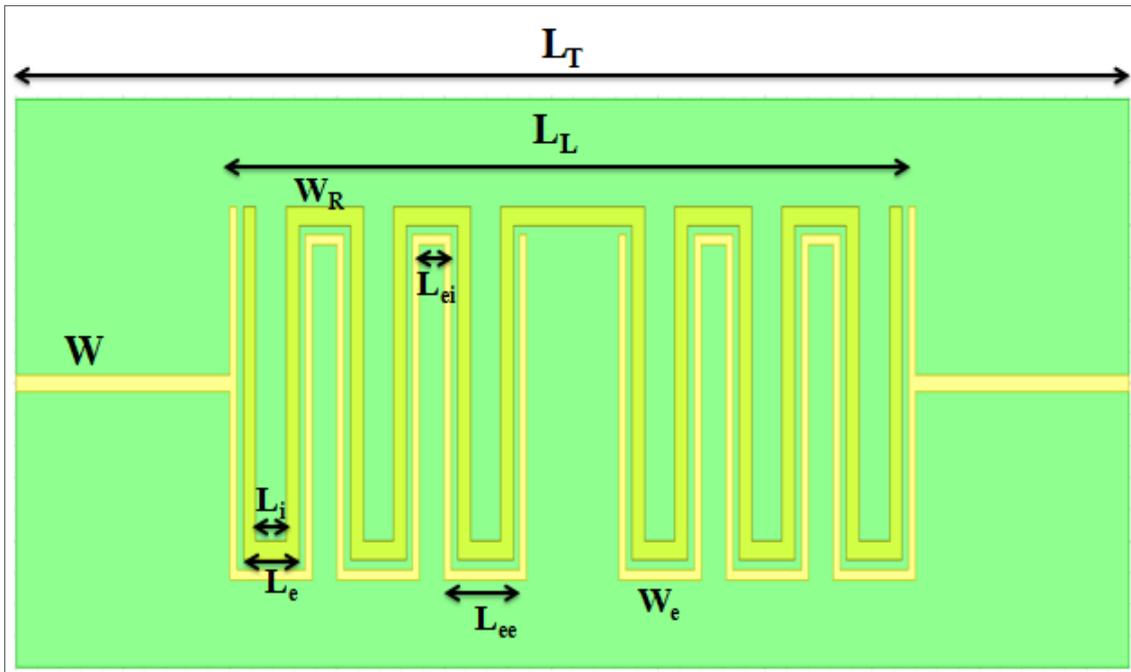


Figure IV-36.- Résonateur en Cuivre sur Kapton.

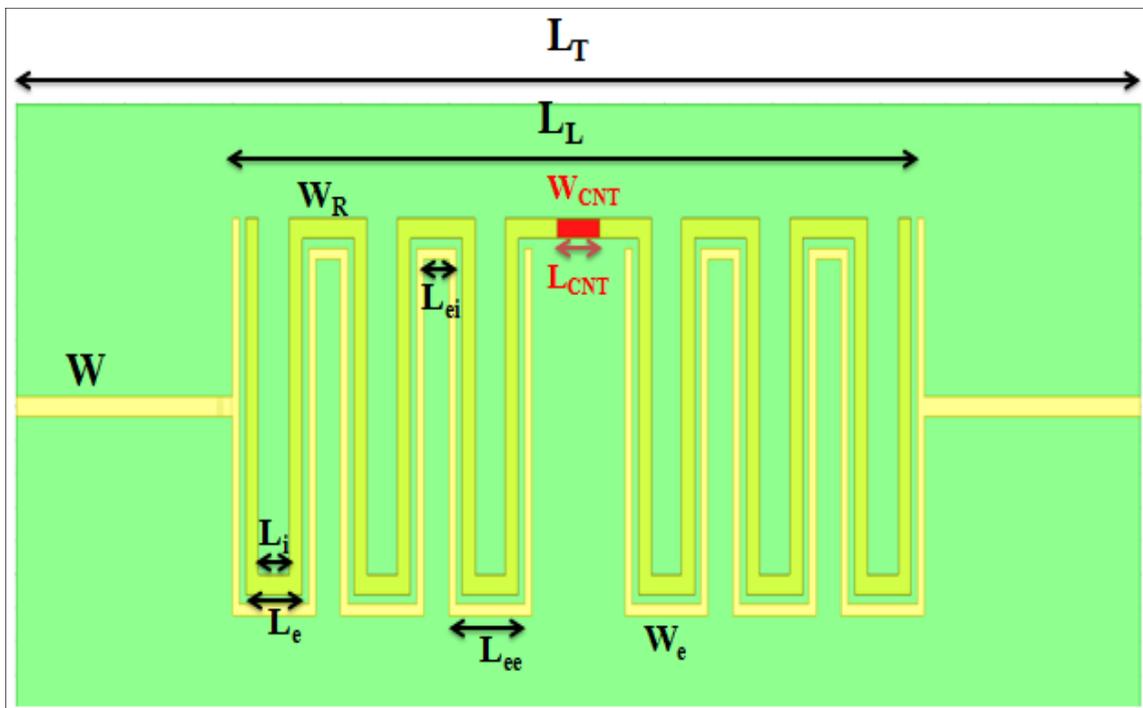


Figure IV-37.- Résonateur en Cuivre avec élément sensible sur Kapton.

La Figure IV-38 et la Figure IV-39 montrent respectivement la comparaison des paramètres  $S_{11}$  et  $S_{21}$ , des deux structures.

Dans nos simulations, nous avons considéré une épaisseur de cuivre de  $18\ \mu\text{m}$  et une conductivité correspondant à cinquante couches, puis dix couches imprimées d'encre à base de CNTs (premières fabrications réalisées à CINTRA).

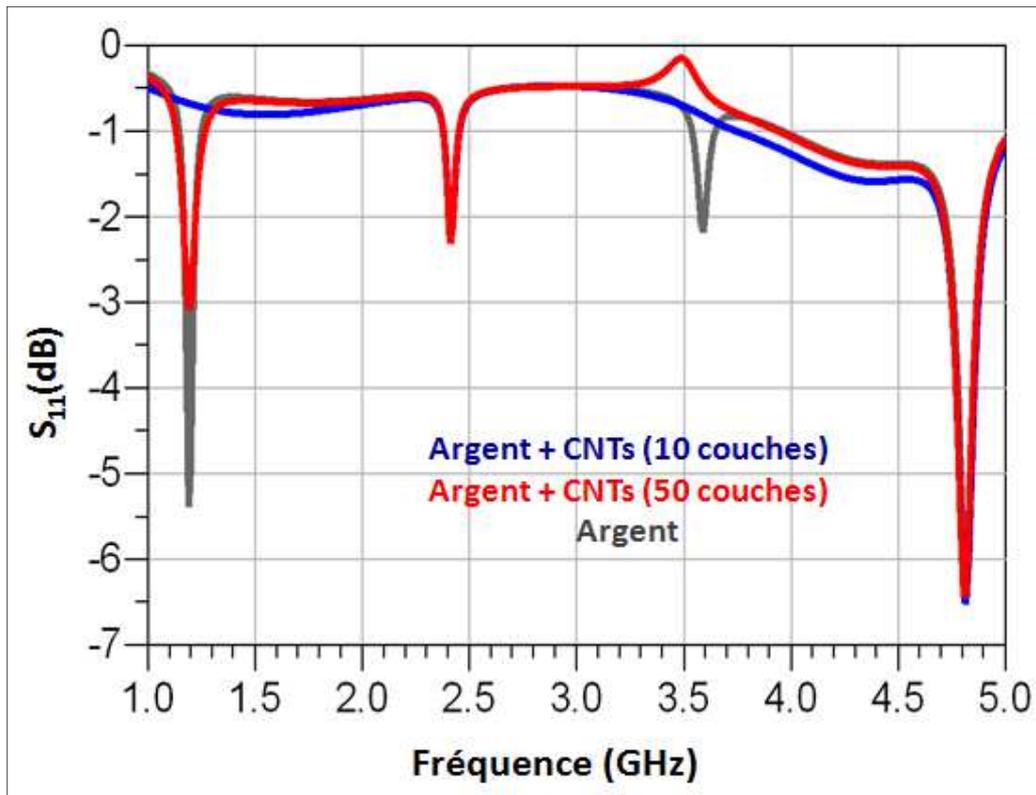


Figure IV-38.- Paramètres  $S_{11}$  du résonateur sur kapton. Comparaison entre les réponses d'une structure sans et avec CNTs (encre CNT/polymère).

Nous remarquons qu'une plus faible conductivité du motif affecte fortement la résonance du mode fondamental, ainsi que celles des harmoniques impairs. Le motif, placé au centre, rend ces modes plus sensibles à une variation de conductivité, qui est sensé traduire dans nos structures la présence de gaz.

Sur la Figure IV-39 nous remarquons les points  $m_1$ ,  $m_2$  et  $m_3$ . Ils sont des points qui nous donneront de l'information par rapport à un changement de conductivité de l'élément sensible. Nous pouvons observer qu'il existe une différence dans la réponse entre l'utilisation

des couches d'encre CNTs / polymère par rapport aux couches d'argent. Donc, un effet dû à la variation de la conductivité dans cette zone là.

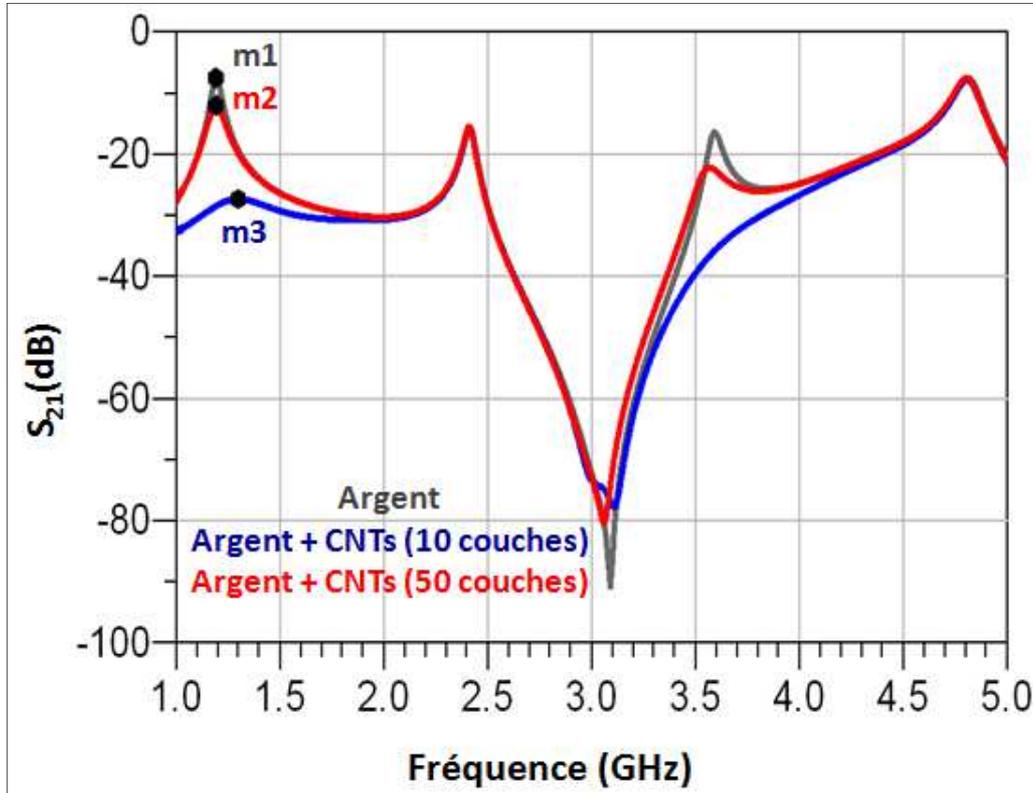


Figure IV-39.- Paramètres  $S_{21}$  du résonateur sur kapton. Comparaison entre les réponses d'une structure sans et avec CNTs (encre CNT/polymère).

Les coordonnées de ces points sont donnés dans le Tableau IV-4.

Point	Fréquence (GHz)	$S_{21}$ (dB)
m1	1.190	-7.554
m2	1.192	-12.067
m3	1.299	-27.400

Tableau IV-4.- Coordonnées des pics de la courbe montrée dans la Figure IV-39.

Nous pouvons observer l'impact d'un dépôt d'un faible nombre de couches d'encre CNTs / Polymère. Nous remarquons aussi que c'est le premier pic (situé entre 1.0 GHz et 1.5 GHz) qui nous donnera information d'une variation importante sur la conductivité de notre

motif sensible. Donc, dans des futurs tests sous gaz il faudra regarder la variation ou décalage de ce pic ainsi que son niveau de transmission  $S_{21}$  en dB.

La Figure IV-40 montre les prototypes de structures fabriquées par gravure mécanique, d'un substrat de kapton métallisé avec du cuivre, à l'IEMN avec des couches d'encre CNTs / polymère déposées à CINTRA.

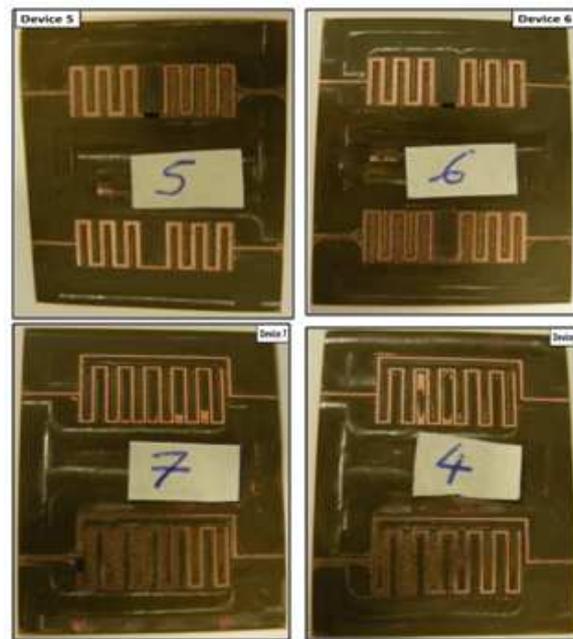


Figure IV-40.- Structures fabriquées sur kapton par gravure mécanique.

#### **4.- Conception d'une cellule de mesures sous gaz en hyperfréquences**

Cette partie est dédiée à la présentation d'une cellule de test pour des mesures en hyperfréquences sous environnement gazeux. Cette cellule est conçue par le laboratoire IMS dans le cadre du projet CAMUS, et la contribution d'XLIM a été de valider son comportement aux hyperfréquences. La cellule sera utilisée dans un premier temps en introduisant une ligne de transmission pour une première caractérisation sur une large bande de fréquences. Nous décrirons très brièvement la géométrie de la cellule de test et l'étude d'un boîtier hermétique permettant le blindage et le transit du gaz à analyser.

Les principales contraintes mécaniques et électriques de cette cellule sont qu'elle doit avoir une bonne étanchéité mais aussi qu'elle puisse assurer une bonne connectivité électrique sous différentes conditions.

Le capteur est placé dans une cellule (Figure IV-41) dont les caractéristiques permettent d'assurer la détection dans de bonnes conditions (injection et évacuation de gaz).

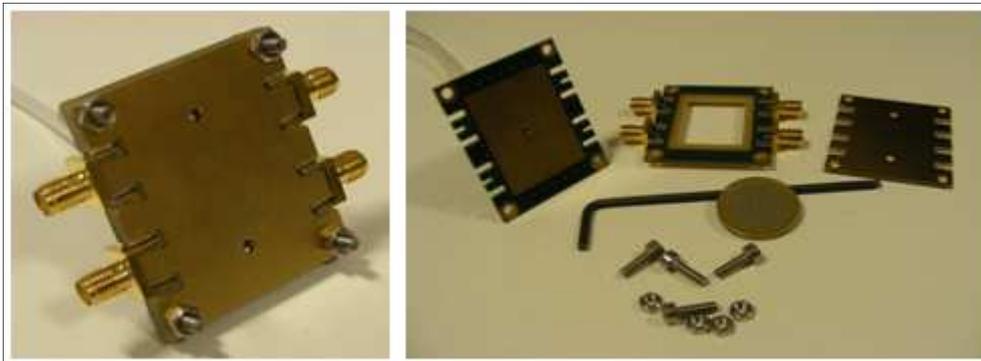


Figure IV-41.- Cellule de test et caractérisation sous gaz (gauche). Les trois parties constituant la cellule : socle, support de connexion et capot (droite) [IV.22].

Cette cellule se doit d'être insensible vis-à-vis des perturbations extérieures et internes. Sa géométrie a été déterminée par les dimensions de la connectique adaptée et du capteur. Elle est réalisée par trois circuits imprimés en FR4 : le socle, le support de connexion et le capot.

Le socle : Il sert de support sur lequel est posé le capteur. D'un point de vue RF, il est conçu pour assurer une continuité de masse.

Le support de connexion : C'est un circuit imprimé qui constitue la partie intermédiaire du véhicule de test et permet la connexion, par câbles SMA à l'extérieur, par contact interne avec les structures imprimées en surface du capteur. Une partie évidée en son centre constitue la chambre de mesure dans laquelle transiteront les gaz à analyser.

Le capot : Il permet l'arrivée et l'évacuation du gaz lors du test.

Afin d'assurer simultanément la connectivité électrique avec contact par pression sur les dispositifs, tout en contrôlant la circulation du milieu de test sous gaz ; la cellule a été conçue pour des substrats d'épaisseur 250  $\mu\text{m}$ , de dimensions extérieures 26 mm \* 34 mm. La surface inférieure doit être parfaitement plane pour assurer un plan de masse uniforme et les contours parfaitement propres, ce qui constitue une contrainte importante mais nécessaire en termes de découpe.

#### **4.1.- Simulations de la cellule de test**

Nous nous intéressons à simuler rapidement la cellule conçue, le but de cette étape étant de valider le comportement des éléments qui constituent la cellule, c'est-à-dire de vérifier qu'ils n'introduisent pas trop de pertes et/ou de résonances parasites qui pourraient affecter nos mesures.

La Figure IV-42 montre le design de la cellule simulée sur Ansoft HFSS. Nous pouvons distinguer les trois parties décrites précédemment. Les vues sur la Figure IV-42 correspondent à la cellule complète, après avoir enlevé le capot supérieur (en bas à gauche) ainsi que le support de connexion (en bas à droite). Pour des raisons pratiques, nous montrons la moitié de la cellule car elle est capable de mesurer deux structures à la fois (voir Figure IV-45), celle de référence et celle comprenant l'élément sensible.

Comme nous observons sur la Figure IV-42, la structure simulée est une ligne de transmission microruban. Cette structure utilise comme substrat le kapton et l'épaisseur de métallisation (cuivre) atteint 18  $\mu\text{m}$ . La Figure IV-43 et la Figure IV-44 montrent la

comparaison en termes de paramètres S des simulations de la ligne de transmission avec et sans la cellule.

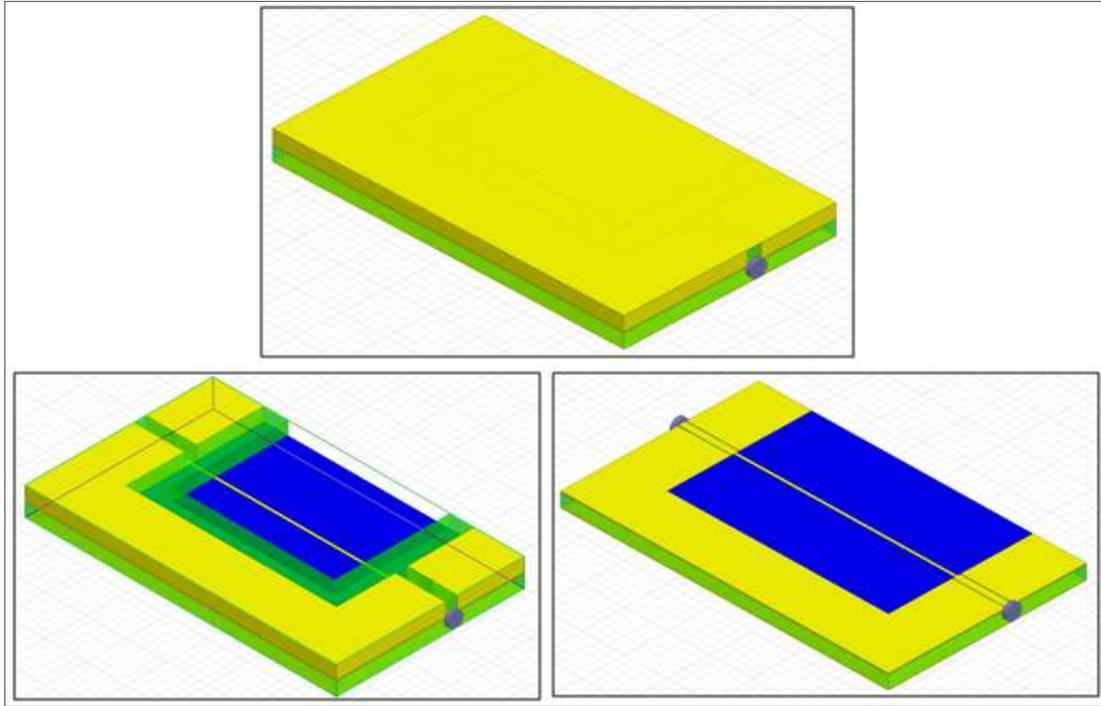


Figure IV-42.- Conception de la cellule sur HFSS. Nous distinguons les trois parties : socle, support et capot.

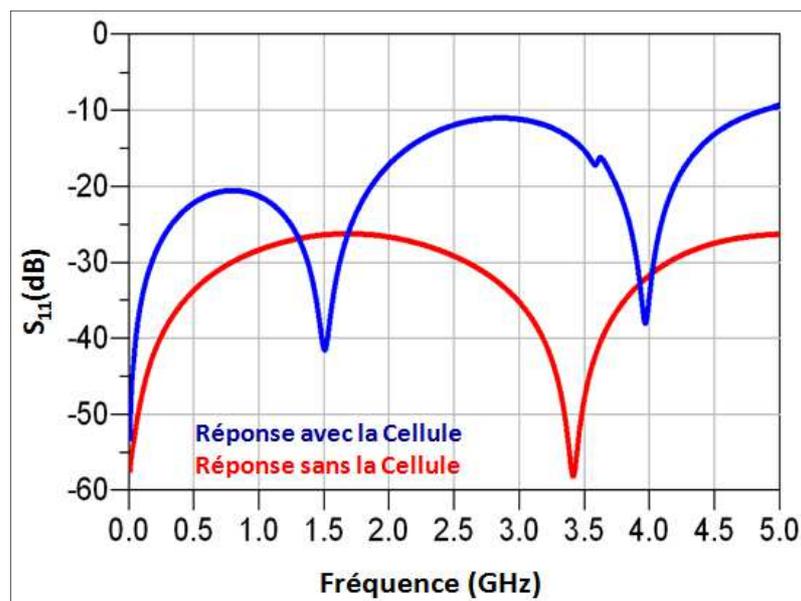


Figure IV-43.- Simulations d'une ligne de transmission microruban. Comparaison des paramètres  $S_{11}$  en tenant en compte la cellule ou pas.

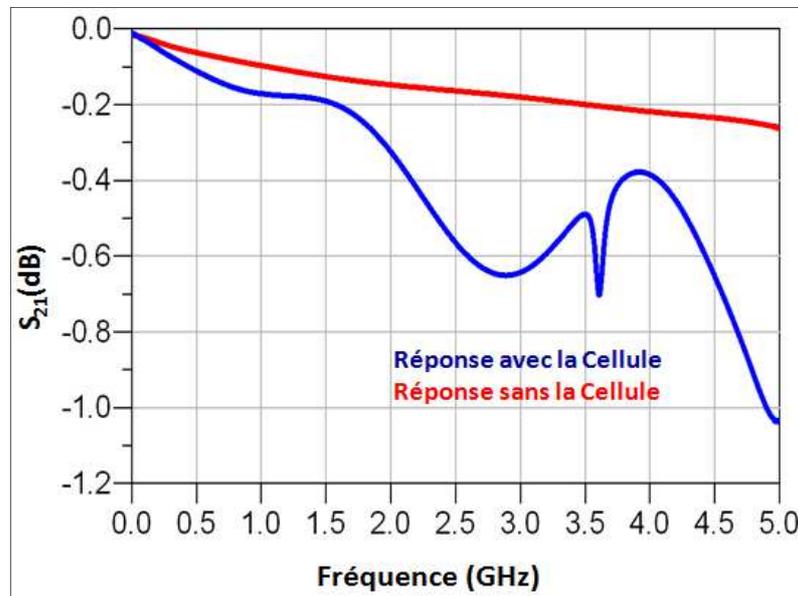


Figure IV-44.- Simulations d'une ligne de transmission microruban. Comparaison des paramètres  $S_{21}$  en tenant en compte la cellule ou pas.

Avec ces résultats de simulations, nous observons que les pertes introduites par la cellule sont en moyenne 0.3 dB. La cellule ne présente pas de résonance parasite jusqu'à une fréquence de 3,6 GHz. Nous passons ensuite au test en cellule de quelques structures fabriquées par CINTRA et l'IEMN.

#### **4.2.- Validation de la cellule par caractérisation électrique d'un capteur basé sur une ligne avec stub**

Cette structure résonante optimisée à XLIM, a été fabriquée par gravure mécanique à l'IEMN et leurs couches sensibles en Polymère / CNTs ont été déposées par impression jet d'encre à CINTRA. Dix couches ont été déposées dans cette structure. Pour vérifier les résultats théoriques et obtenir des premières validations, l'IMS (Prince Bahoumina) a caractérisé électriquement les dispositifs dans la cellule. La Figure IV-45 montre le capteur et la cellule de caractérisation alimentée par des connecteurs SMA. Les contacts électriques avec le capteur se font par pression des connecteurs SMA. Les mesures électriques sont réalisées en utilisant l'analyseur de réseau vectoriel MS2026B après une calibration avec 4001 points sur la gamme de fréquences de 1 GHz à 6 GHz.

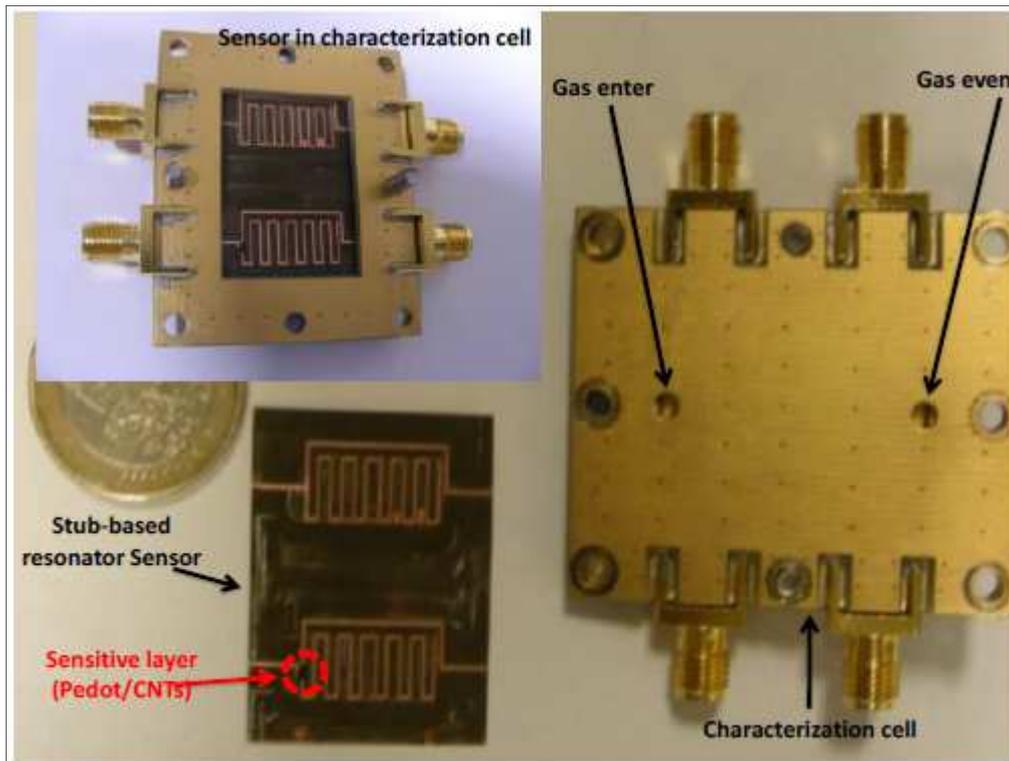


Figure IV-45.- Capteur basé sur la ligne avec stub et la cellule de caractérisation conçue à l'IMS.

Sur la Figure IV-46 et la Figure IV-47 sont représentés les paramètres  $S_{21}$  mesurés en amplitude et en phase.

Nous notons que les mesures sont associées au capteur à l'intérieur de la cellule. La structure sensible, comportant le motif de CNTs possède des fréquences de résonance un peu plus élevées pour tous les modes. On retrouve chaque mode de résonance sur l'allure de la variation de la phase. Finalement, les mesures sont en très bon accord avec les simulations montrées précédemment et la cellule de test se révèle fonctionnelle en RF pour des caractérisations sous ambiance gazeuse contrôlée.

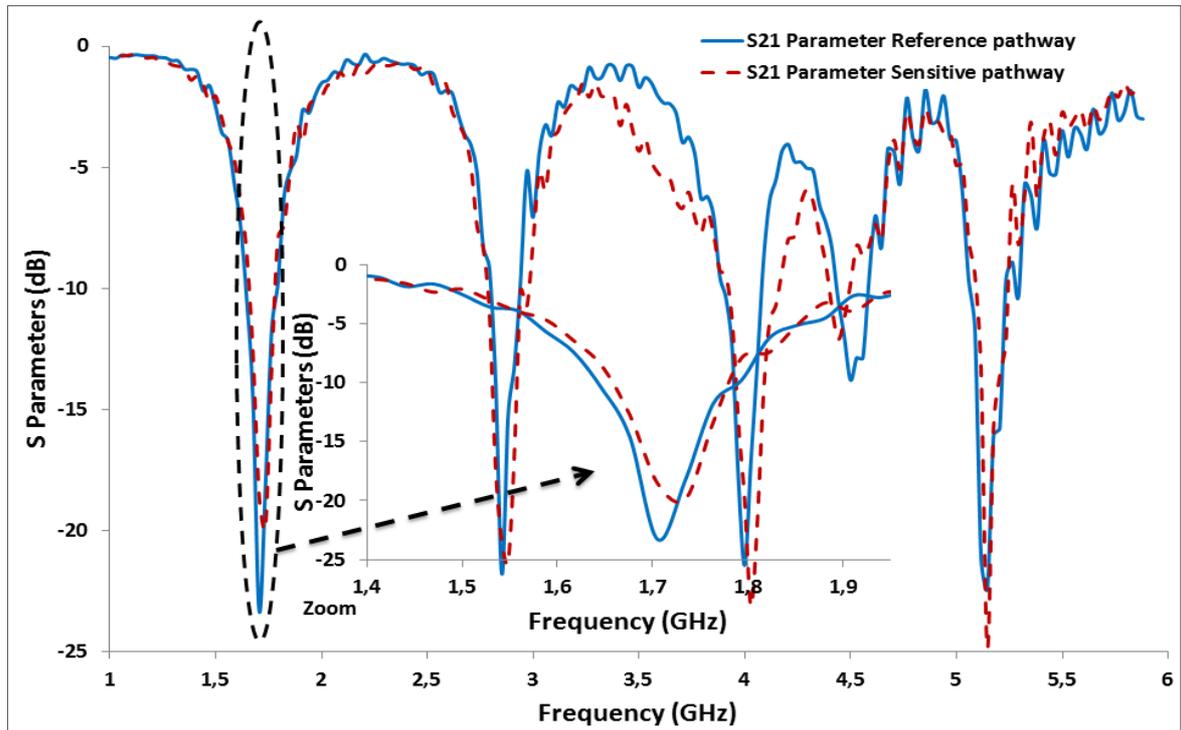


Figure IV-46.- Paramètres S<sub>21</sub> (magnitude) du capteur basé sur la ligne avec stub.

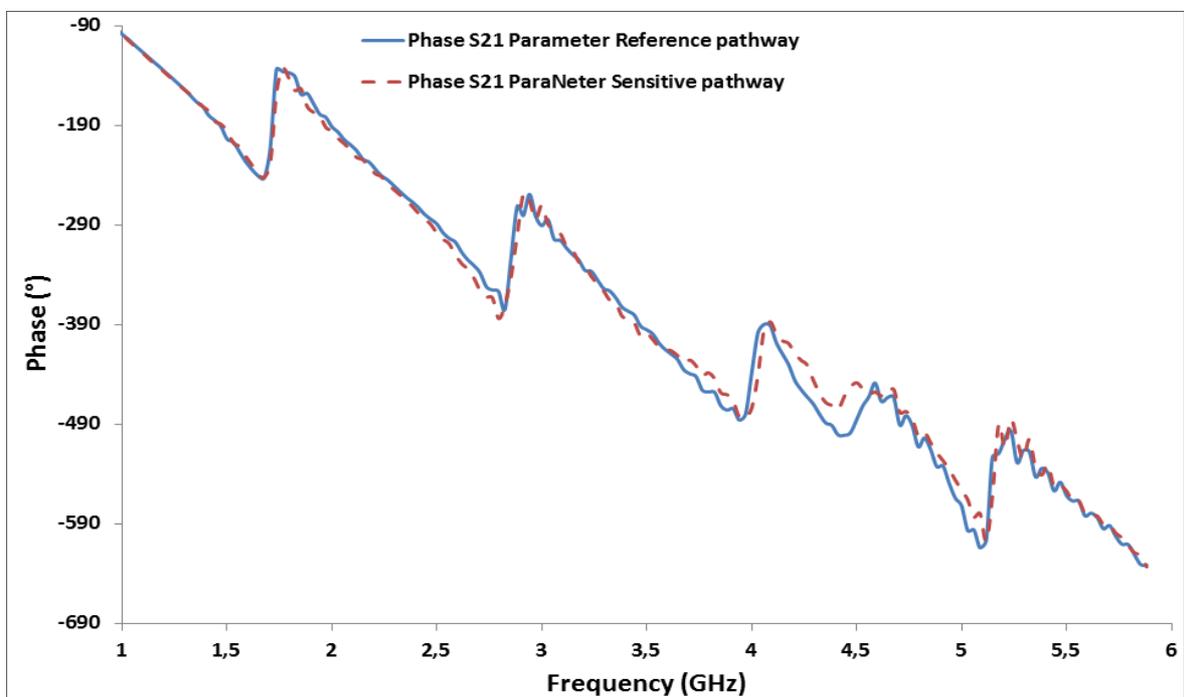


Figure IV-47.- Paramètres S<sub>21</sub> (phase) du capteur basé sur la ligne avec stub.

La Figure IV-48 et la Figure IV-49 montrent les comparaisons des paramètres S entre les simulations et les mesures de la structure stub avec élément sensible (CNTs/polymère).

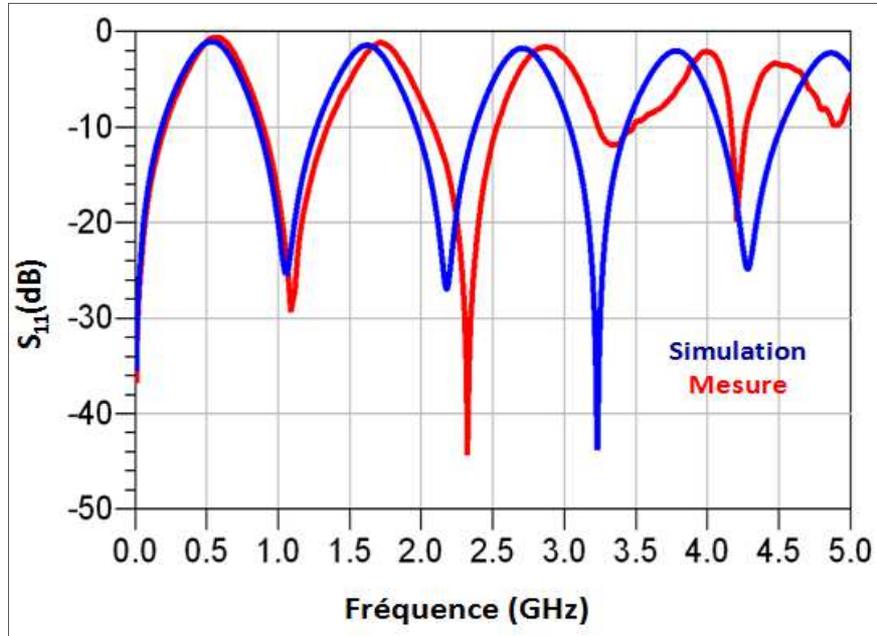


Figure IV-48.- Paramètres  $S_{11}$  du stub avec élément sensible sur kapton. Comparaison entre les réponses des simulations et mesures.

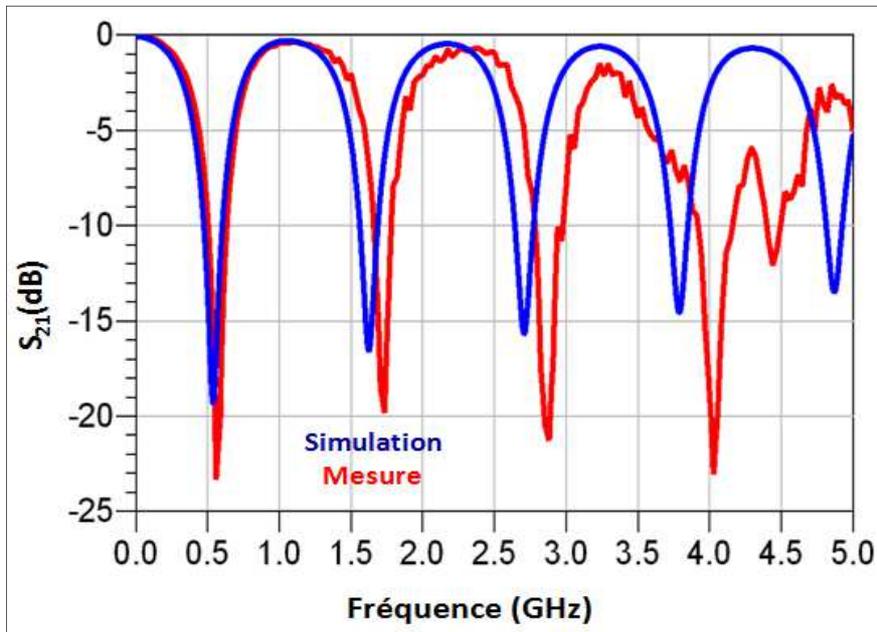


Figure IV-49.- Paramètres  $S_{21}$  du stub avec élément sensible sur kapton. Comparaison entre les réponses des simulations et mesures.

De façon similaire la Figure IV-50 et la Figure IV-51 montrent les comparaisons des paramètres S entre les simulations et les mesures de la structure stub sans élément sensible.

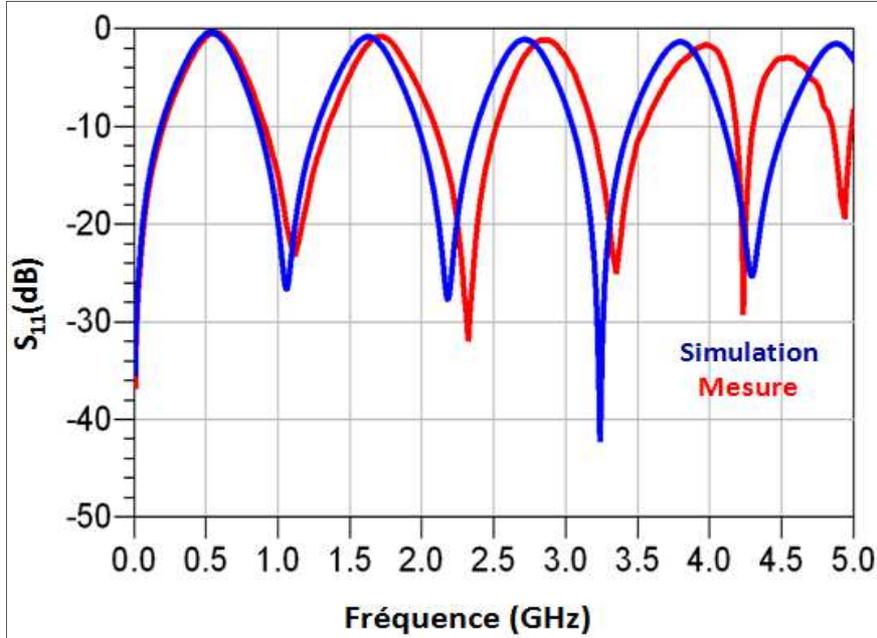


Figure IV-50.- Paramètres  $S_{11}$  du stub sans élément sensible sur kapton. Comparaison entre les réponses des simulations et mesures.

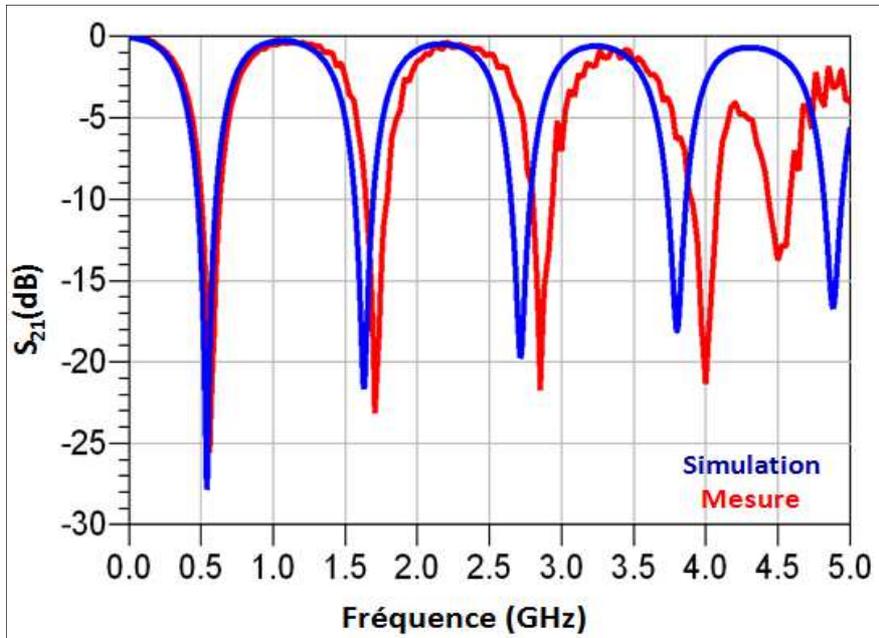


Figure IV-51.- Paramètres  $S_{21}$  du stub sans élément sensible sur kapton. Comparaison entre les réponses des simulations et mesures.

Dans les deux cas nous observons que les courbes sont en bon accord ce qui valide notre modélisation initiale. Les réponses des mesures sont très similaires à celles en simulations jusqu'à une fréquence de 3 GHz, au-delà il apparait des petites perturbations dues à la cellule comme nous l'avons pu constater aussi lors des mesures de la ligne de transmission avec la cellule (Figure IV-44).

## **5.- Essais préliminaires en présence de gaz**

Dans cette partie nous montrons les premiers tests que nous avons pu effectuer sous gaz, en continu. Nous fabriquons à XLIM des structures qui seront mesurées à Singapour. Le laboratoire CINTRA dispose d'une chambre de mesure à travers laquelle on peut faire circuler des gaz. Elle dispose de deux pointes de mesure qui se posent sur des électrodes afin d'obtenir la résistance du motif imprimé.

### **5.1.- Caractérisation sous gaz de l'élément sensible en DC**

L'idée est de concevoir de manière simple un dispositif contenant des couches de notre encre CNTs / Polymère (élément sensible) et de vérifier sa sensibilité face à la présence d'un gaz. Nous sommes partis d'une structure simple dont on peut mesurer la résistance électrique.

Le dispositif conçu comporte deux électrodes d'argent reliées par des couches d'encre polymère contenant des CNTs. Cette structure est entièrement fabriquée par impression jet d'encre sur un substrat de papier.

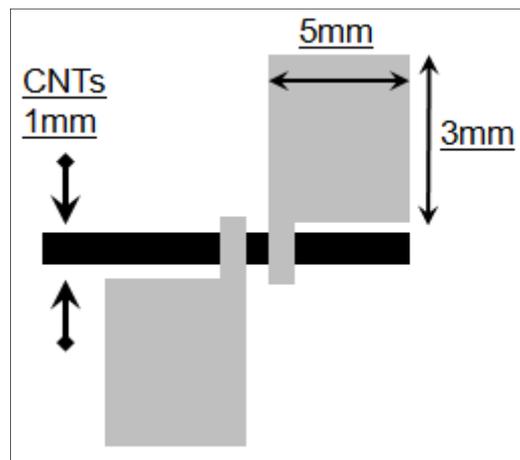


Figure IV-52.- Premier design des électrodes en argent liées avec des couches d'élément actif.

La première structure conçue est montrée dans la Figure IV-52. Ce premier design a été rejeté car les valeurs de résistance mesurées étaient de l'ordre de la centaine d'ohms. Ce

mauvais résultat peut être dû à des défauts de fabrication mais aussi à un contact de surface insuffisante entre les électrodes d'argent et les couches de CNTs.

La Figure IV-53 montre la deuxième structure conçue. Elle est plus simple et rapide à fabriquer, elle assure aussi une bonne surface de contact entre les électrodes d'argent et les couches de CNTs/polymère (0.5 mm<sup>2</sup> de chaque côté).

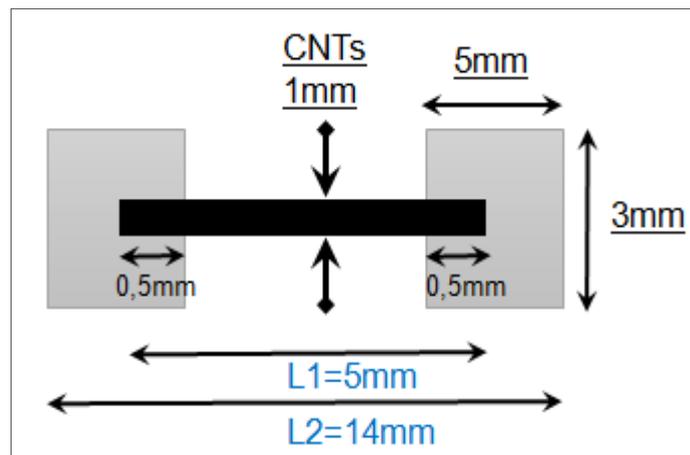


Figure IV-53.- Deuxième design des électrodes en argent liées avec des couches de CNTs.

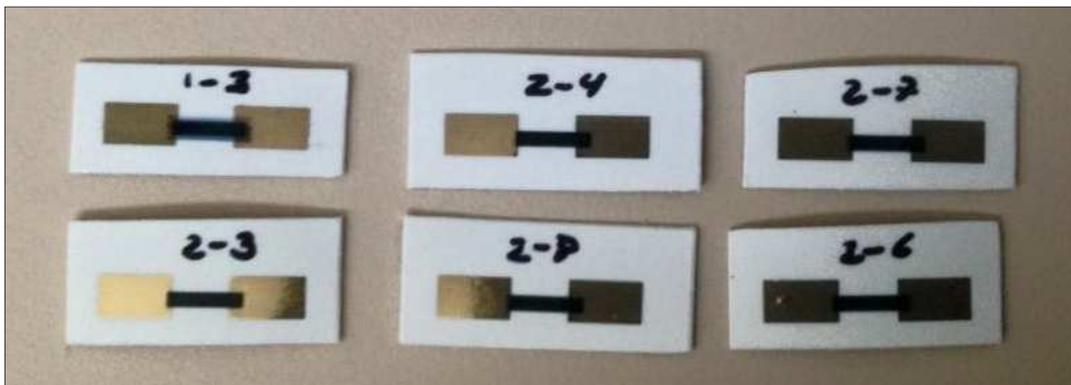


Figure IV-54.- Echantillons fabriqués de la structure : électrodes + élément sensible.

Plusieurs échantillons ont été fabriqués (Figure IV-54). Dans cette campagne de fabrication nous avons décidé d'utiliser également une encre de polymère PEDOT : PSS sans CNTs. Nous avons mesuré les valeurs de résistance pour les deux types de structures : celles fabriquées avec l'encre PEDOT : PSS et celles fabriquées avec l'encre PEDOT : PSS / CNTs.

Dans les deux cas, nous avons déposé deux couches d'argent pour les électrodes et cinquante couches de PEDOT : PSS ou PEDOT : PSS / CNTs.

Le Tableau IV-5 montre les valeurs de la résistance mesurées pour les dispositifs fabriqués avec l'encre PEDOT : PSS.

Echantillon	1-1	2-1	3-1
Résistance ( $\Omega$ )	33	30	31,5

Tableau IV-5.- Valeurs de résistance mesurées pour les structures : électrodes en argent plus cinquante couches du PEDOT : PSS.

De façon similaire, nous montrons dans le Tableau IV-6 les valeurs de la résistance mesurées pour les dispositifs fabriqués avec l'encre PEDOT : PSS / CNTs.

Echantillon	Résistance ( $\Omega$ )
2-1	16,8
2-2	17
2-3	17,2
2-4	17,4
2-5	23,7
2-6	23,4
2-7	23
2-8	22,8

Tableau IV-6.- Valeurs de résistance mesurées pour les structures : électrodes en argent plus cinquante couches du PEDOT : PSS / CNTs.

Avec ces structures, deux types de tests ont été effectués : une variation du taux d'humidité relative et une exposition sous gaz CO<sub>2</sub>.

Variation du taux d'humidité relative : Les échantillons ont été exposés tout d'abord à une variation du taux d'humidité relative (RH, de l'anglais relative humidity). La Figure IV-55 et la Figure IV-56 montrent les résultats de mesures de la résistance pour une variation du taux d'humidité relative de 10% à 40% et de 10% à 60% respectivement. Comme nous pouvons observer, ces changements sont effectués toutes les dix secondes et sur un intervalle assez large pour pouvoir regarder le comportement de l'échantillon.

Nous montrons dans les deux cas la comparaison entre l'encre de PEDOT : PSS seule et l'encre CNTs / PEDOT : PSS.

Nous observons que jusqu'à 40% du taux d'humidité relative la réponse est pratiquement identique avec un changement de la valeur de la résistance entre les électrodes jusqu'à 6.5%, alors que dans le cas d'un taux d'humidité relative jusqu'à 60% la solution ou encre de PEDOT : PSS apparait plus sensible en allant à des variations jusqu'à environ 8% de la valeur de la résistance entre les électrodes.

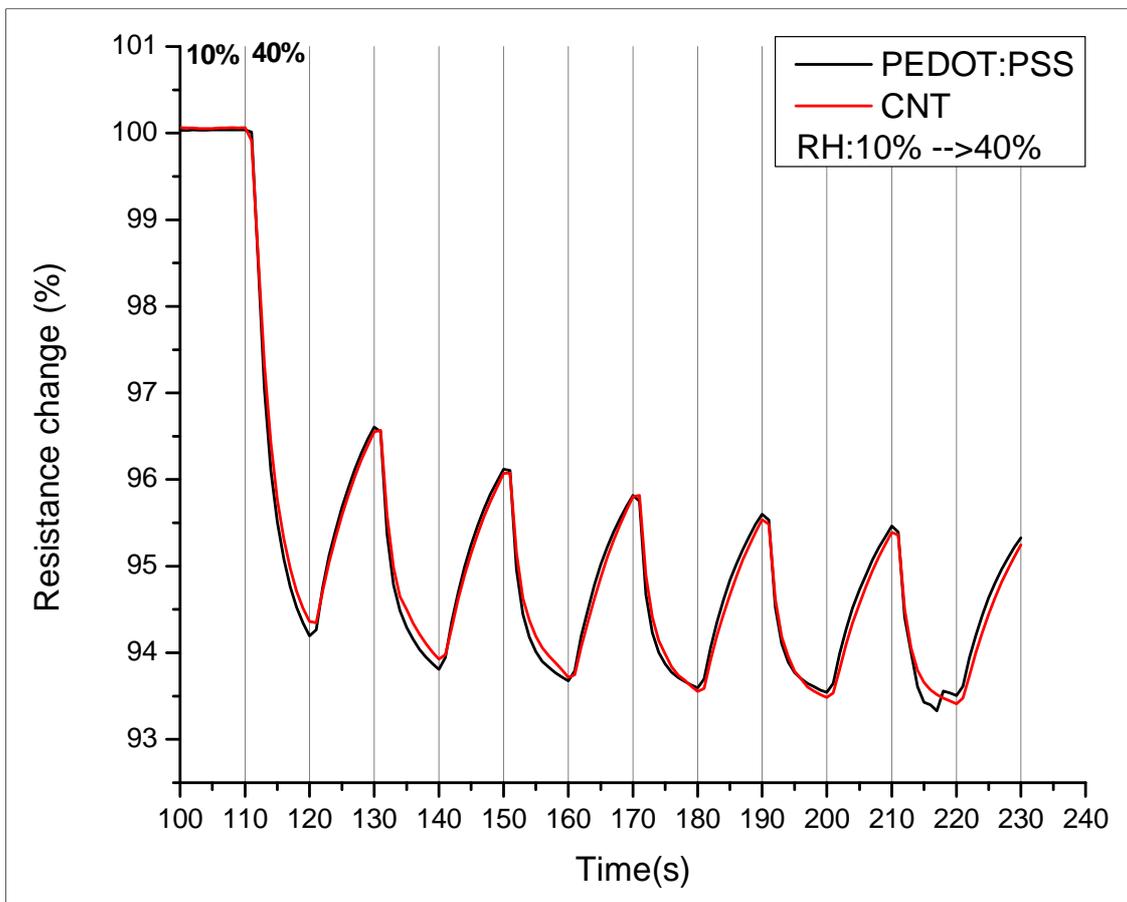


Figure IV-55.- Réponse à une variation du taux d'humidité relative de 10% à 40%.

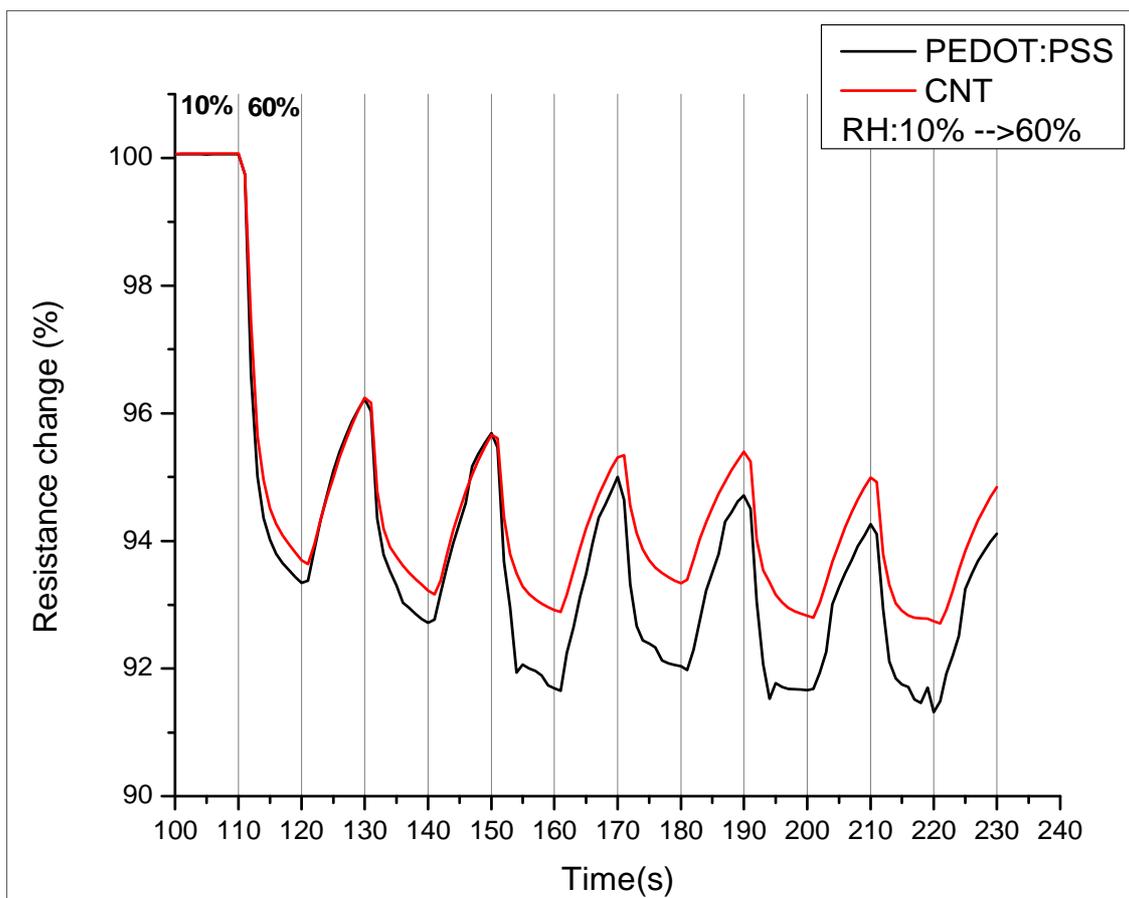


Figure IV-56.- Réponse à une variation du taux d'humidité relative de 10% à 60%.

Exposition sous gaz CO<sub>2</sub> : Nous avons décidé de travailler avec le CO<sub>2</sub> car à la différence d'autres gaz, il présente moins de contraintes de manipulation et il est moins toxique que des gaz dérivés de l'azote par exemple (NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, etc.), lesquels peuvent être mortels et demandent par conséquent des mesures de sécurité drastiques ainsi que des installations sophistiquées.

Pour ce deuxième type de tests, nous avons utilisé d'autres échantillons avec les structures présentées précédemment. Nous avons fait des tests pour différentes concentrations de CO<sub>2</sub> : 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm et 500 ppm (ppm : partie par million) et de façon similaire aux tests précédents, nous avons soumis des échantillons avec les deux encres : PEDOT : PSS seul et CNTs / PEDOT : PSS.

La Figure IV-57 et la Figure IV-58 montrent les résultats de mesures de la résistance pour différentes concentrations de CO<sub>2</sub>. Nous observons que la variation de la résistance entre électrodes est proportionnelle à la concentration du gaz. Nous pouvons remarquer aussi que pour des concentrations assez basses les variations de la résistance sont assez similaires.

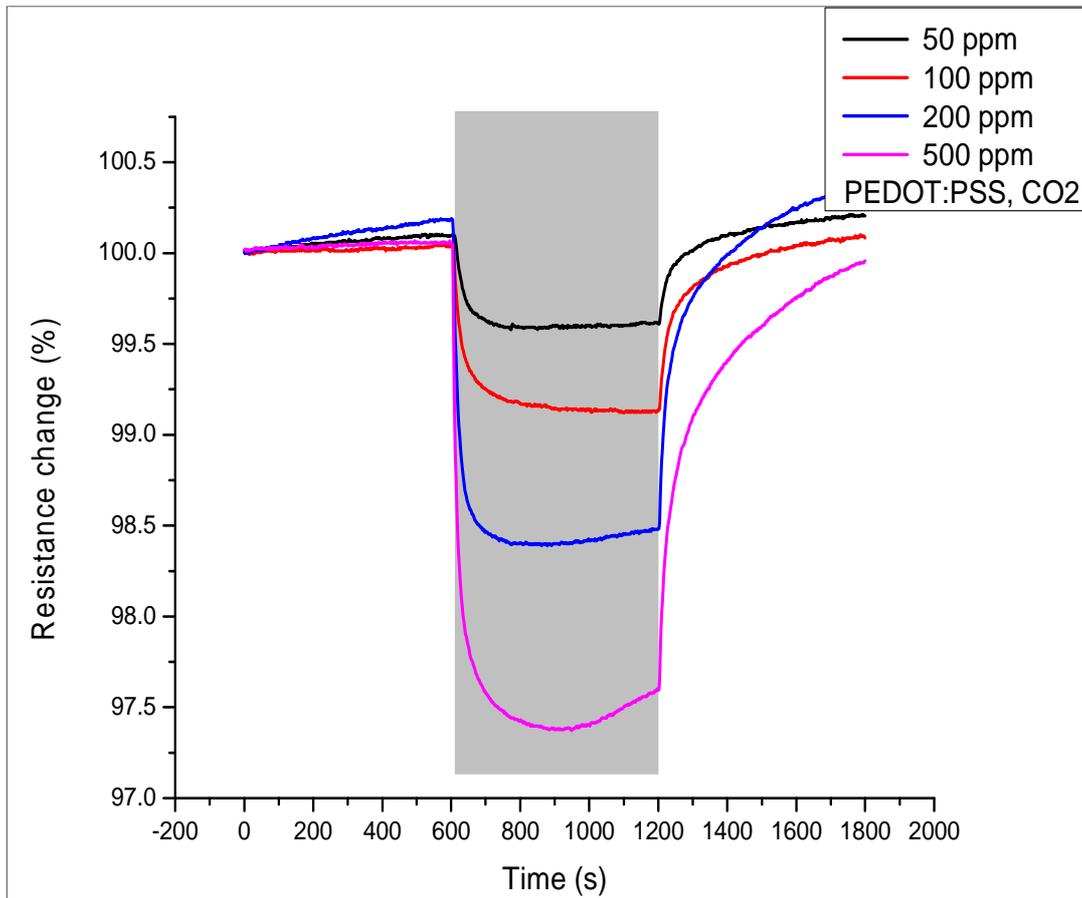


Figure IV-57.- Réponse de l'encre PEDOT : PSS à différentes concentrations de CO<sub>2</sub>.

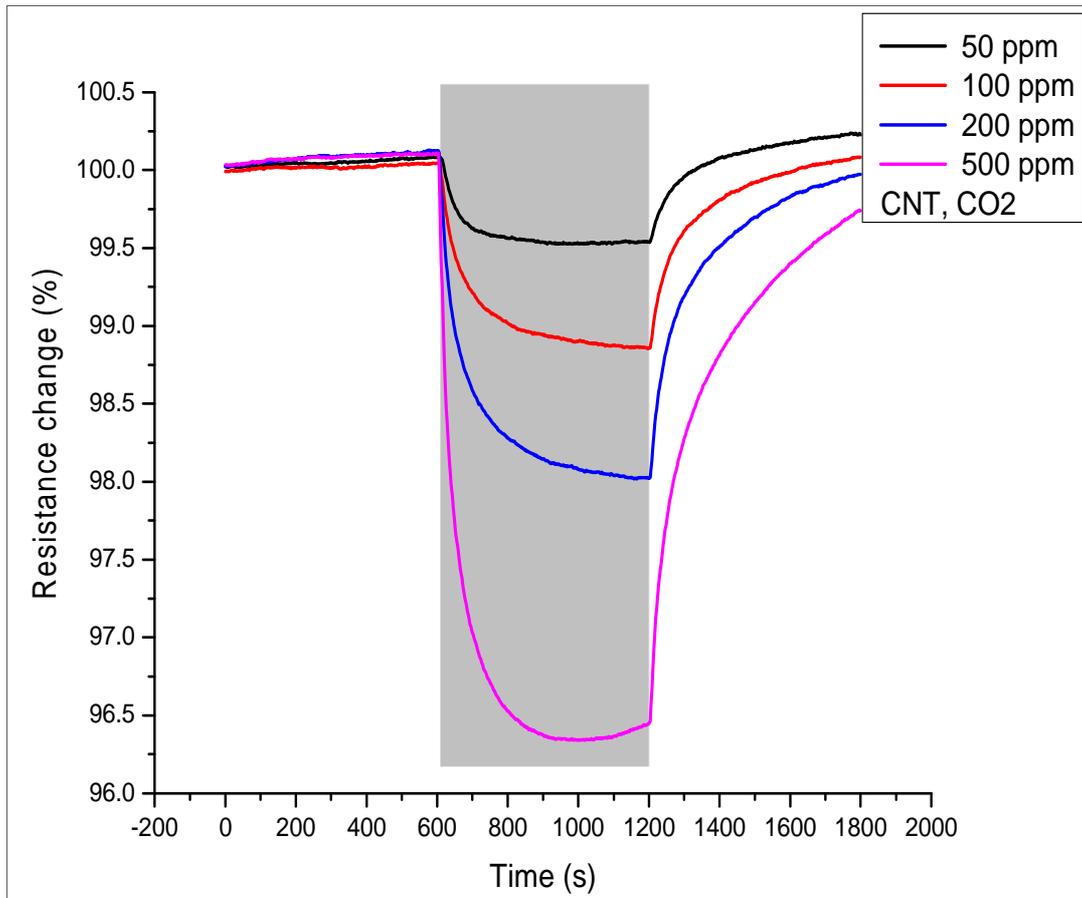


Figure IV-58.- Réponse de l'encre CNTs / PEDOT : PSS à différentes concentrations de CO<sub>2</sub>.

Afin d'éclairer ces observations nous comparons dans la Figure IV-59 et la Figure IV-60 les performances des deux encres pour des concentrations de CO<sub>2</sub> de 100 ppm et 500 ppm respectivement. Dans les deux cas le temps d'exposition au gaz est de dix minutes (zone marquée en gris dans les figures).

Nous pouvons tirer plusieurs conclusions des courbes montrées dans la Figure IV-59 et la Figure IV-60 :

- ✓ Dans les deux cas, l'encre CNTs / PEDOT : PSS est plus sensible à la présence du gaz (CO<sub>2</sub>). Ceci montre l'effet des CNTs introduits dans la solution comme matériau sensible.
- ✓ La variation maximale pour une concentration de 100 ppm de CO<sub>2</sub> est d'environ 1.2%.

- ✓ La variation maximale pour une concentration de 500 ppm de CO<sub>2</sub> est d'environ 3.2%.
- ✓ Le temps de réponse s'améliore si la concentration du gaz est plus importante.

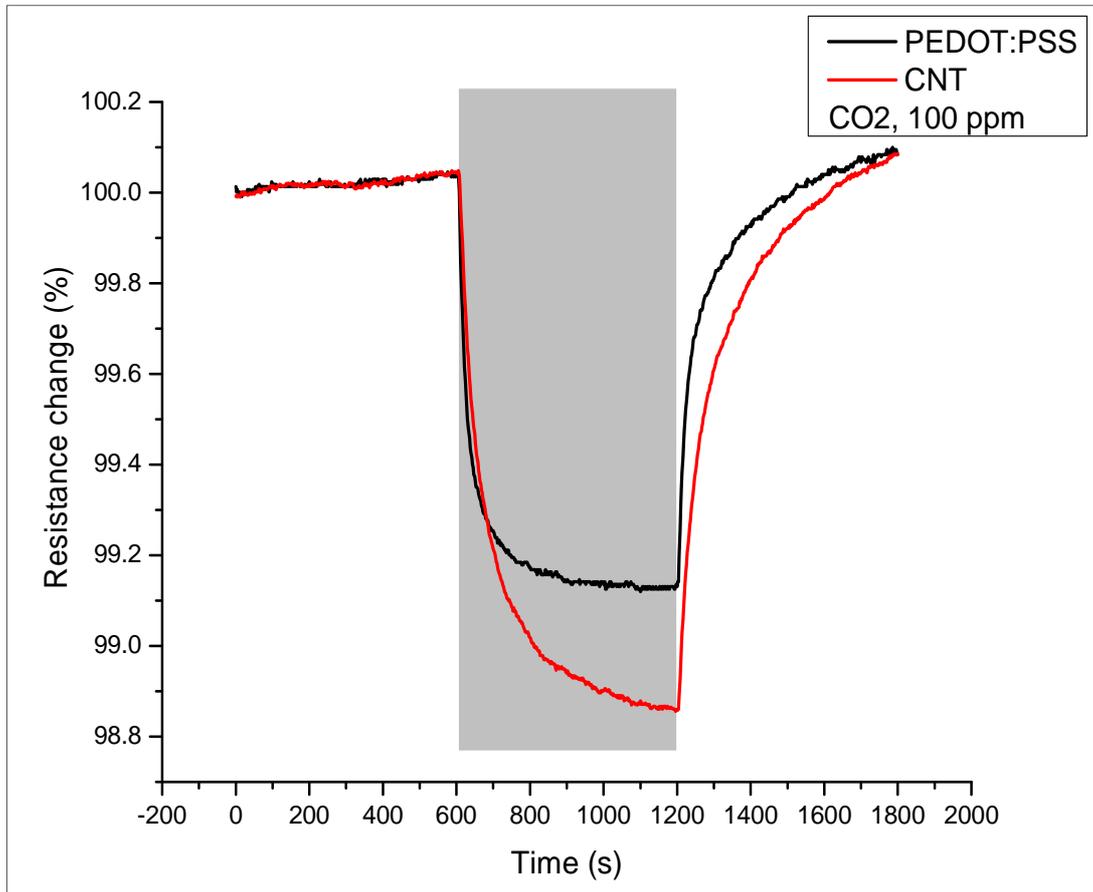


Figure IV-59.- Comparaison des réponses des encres PEDOT : PSS et CNTs / PEDOT : PSS à une concentration de 100 ppm de CO<sub>2</sub>.

Finalement, d'après la formule (IV-1), où  $R_g$  et  $R_0$  sont les valeurs de résistance de la sonde respectivement avec et sans exposition au gaz, la sensibilité s'exprime comme une variation relative de la résistance :

$$S(\%) = \frac{(R_g - R_0)}{R_0} * 100 \quad (IV-1)$$

A cause du caractère linéaire (inversement proportionnel) de la relation entre la résistance et la conductivité (cf. équation (III-3)), les variations relatives de la résistance mises en évidence dans les différents tests entraînent des variations dans les mêmes proportions pour la conductivité. Nous aurons donc que pour une variation  $\Delta R\%$  (en pourcentage) de la valeur de la résistance, la variation de la conductivité sera de  $(1/\Delta R)\%$  (en pourcentage).

Ce résultat va nous permettre donc d'étudier théoriquement l'influence de ces variations établies en DC dans des structures RF contenant des motifs fabriqués en utilisant la même encre CNTs / polymère.

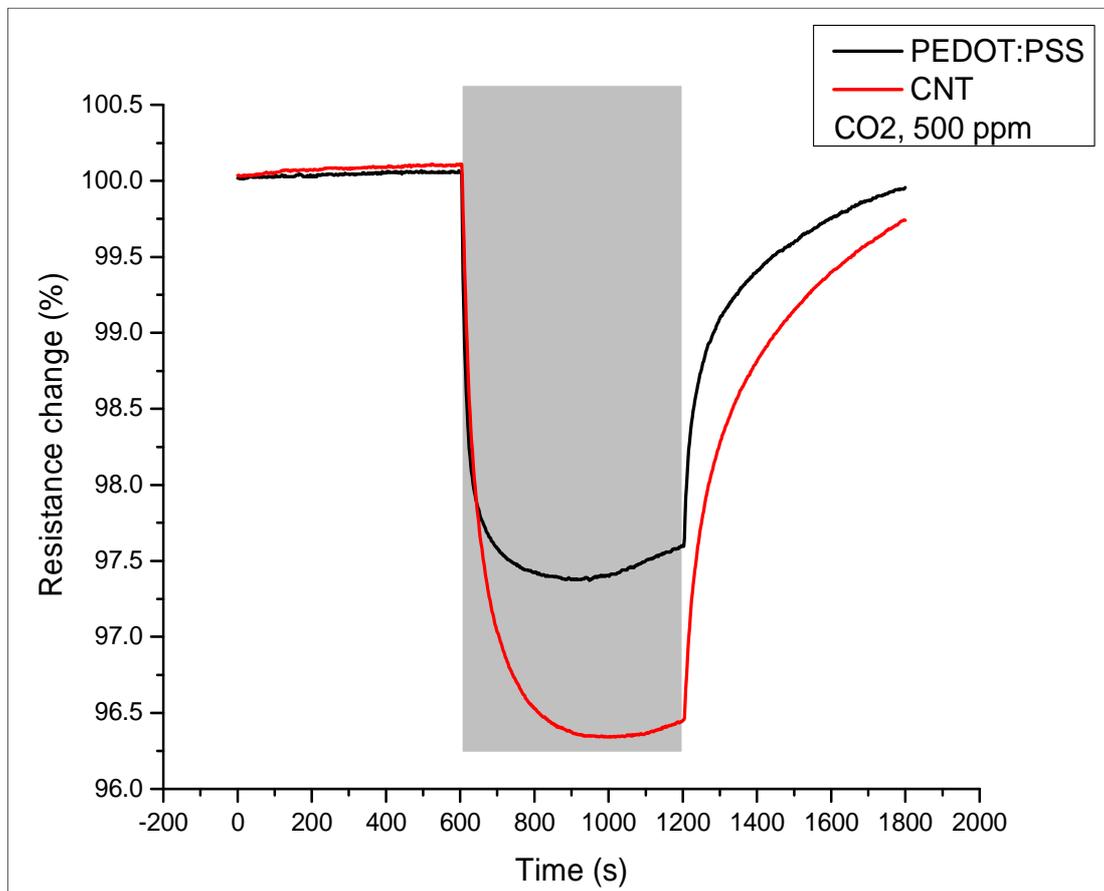


Figure IV-60.- Comparaison des réponses des encres PEDOT : PSS et CNTs / PEDOT : PSS à une concentration de 500 ppm de CO<sub>2</sub>.

## **5.2.- Modélisation des structures RF en présence de gaz**

Dans cette partie nous simulons les structures RF conçues précédemment en variant les valeurs de la conductivité de l'encre contenant des CNTs pour traduire la présence d'un gaz. Les variations considérées sont celles que nous avons mesurées en DC dans la partie précédente. En effet, la présence d'un gaz se traduit par un changement de conductivité au niveau de l'élément sensible et nous souhaitons quantifier l'impact en termes de variation des paramètres S pour les différentes structures RF.

Nous considérons les structures étudiées dans la partie 3.1.- de ce chapitre, c'est-à-dire la ligne de transmission avec stub et le résonateur demi-onde. Nous étudions les structures fabriquées sur papier et, même si la sensibilité peut être différente, nous considérerons les mêmes variations pour les structures sur kapton.

Stub : La structure montrée sur la Figure IV-18, conçue pour un substrat en papier, est d'abord testée en considérant des variations de conductivité évaluées pour des concentrations de 100 ppm et 500 ppm de CO<sub>2</sub>. Ces concentrations entraînent un changement de la valeur de la résistance entre les électrodes de l'ordre de 1.2% et 3.2% respectivement. Ces mêmes pourcentages de variations seront pris en compte pour les valeurs de la conductivité.

Nous rappelons que la valeur de la conductivité (sans gaz) prise en compte dans nos simulations est de  $\sigma = 10^5$  S/m, ce qui correspond à cinquante couches imprimées d'encre CNTs / polymère (ou PEDOT : PSS / CNTs). Donc, pour nos nouvelles simulations nous prendrons en compte des valeurs de conductivité de :  $(\sigma + 1.2\% * \sigma)$  et  $(\sigma + 3.2\% * \sigma)$ .

La Figure IV-61 et la Figure IV-62 montrent la comparaison des paramètres S<sub>11</sub> et S<sub>21</sub> respectivement, en appliquant les variations de conductivité précédentes au niveau du motif à la base du stub (Figure IV-18). Dans les figures nous pouvons observer que les courbes sont assez similaires.

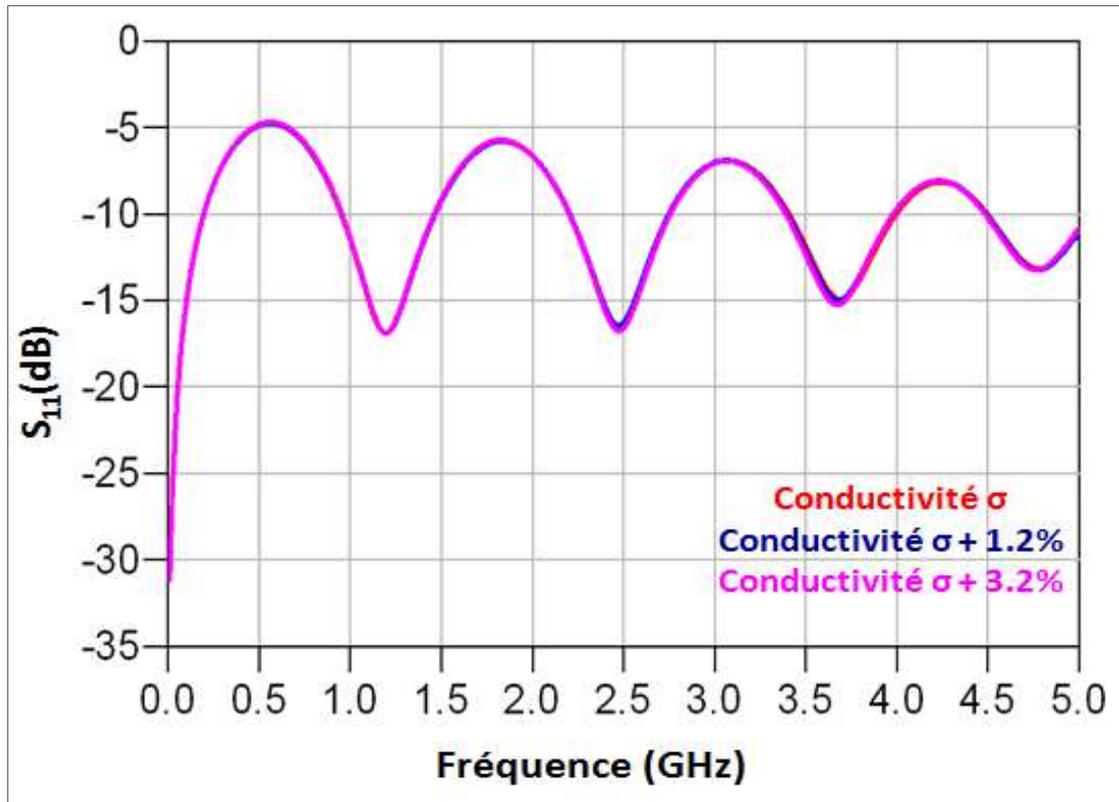


Figure IV-61.- Paramètres  $S_{11}$  des simulations de la ligne avec stub sur papier. Comparaison entre les réponses pour différentes valeurs de conductivité du motif contenant des CNTs/polymère.

Sur la Figure IV-62 nous remarquons que les maxima et minima des courbes sont assez proches. Les coordonnées sont détaillées dans le Tableau IV-7. Nous pouvons observer que le décalage fréquentiel est seulement de quelques mégahertz (MHz). En ce qui concerne le niveau du  $S_{21}$  en décibels (dB), les variations des extremums sont plus importantes mais se limitent à quelques centièmes de décibel.

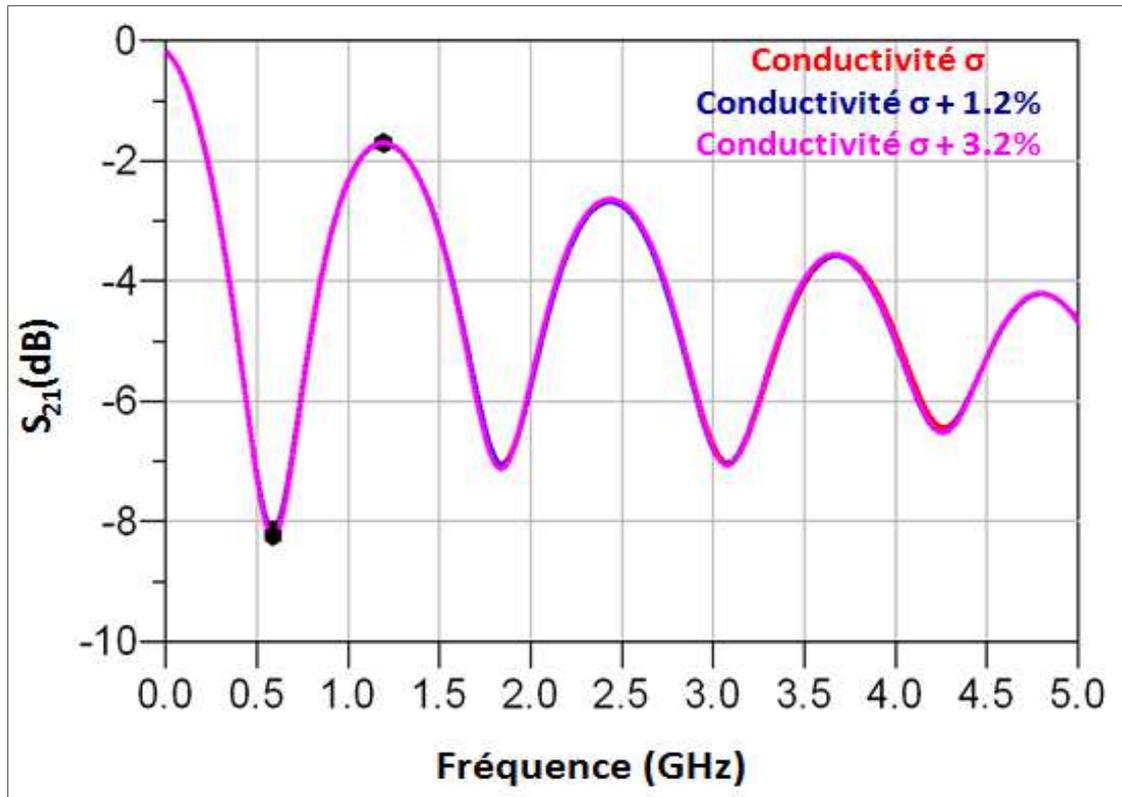


Figure IV-62.- Paramètres  $S_{21}$  des simulations de la ligne avec stub sur papier. Comparaison entre les réponses pour différentes valeurs de conductivité du motif contenant des CNTs/polymère.

Courbe	Fréquence (GHz)	$S_{21}$ (dB)	Type
$\sigma$	0.587	-8.142	Minimum
$\sigma + 1.2\% * \sigma$	0.588	-8.173	Minimum
$\sigma + 3.2\% * \sigma$	0.588	-8.246	Minimum
$\sigma$	1.183	-1.679	Maximum
$\sigma + 1.2\% * \sigma$	1.192	-1.675	Maximum
$\sigma + 3.2\% * \sigma$	1.190	-1.671	Maximum

Tableau IV-7.- Coordonnées des maxima et minima sur les courbes montrées dans la Figure IV-62.

La même analyse a été effectuée pour la ligne de transmission avec stub conçue sur kapton. Les caractérisations DC ont été effectuées sur des échantillons imprimés sur papier, et les variations mesurées peuvent être différentes pour d'autres substrats mais nous avons tenu à évaluer l'impact de ces changements sur un substrat de meilleure qualité que le papier.

Les résultats obtenus en simulation sont présentés sur la Figure IV-63 et la Figure IV-64. Nous pouvons observer que les résultats sont meilleurs en termes d'atténuation (moins de pertes et résonances mieux définies) que dans le cas du papier. Cependant, pour les variations de conductivité considérées précédemment, les décalages fréquentiels et les différences de niveau de transmission sont assez similaires que pour le papier.

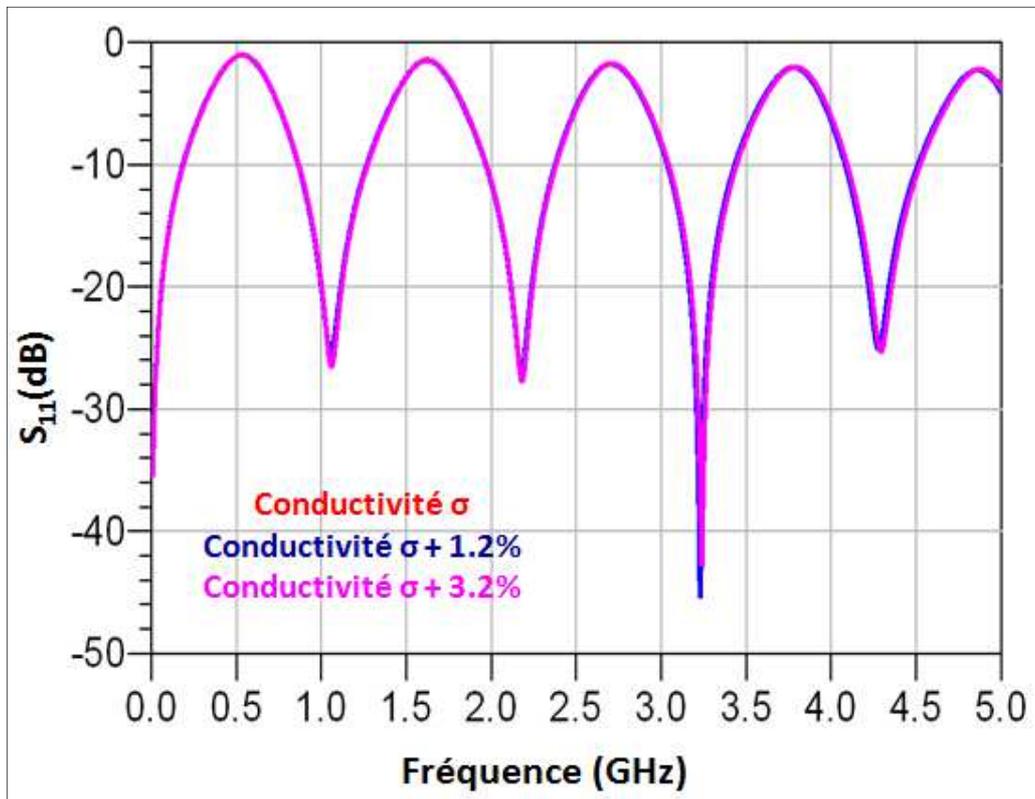


Figure IV-63.- Paramètres  $S_{11}$  des simulations de la ligne avec stub sur kapton. Comparaison entre les réponses pour différentes valeurs de conductivité du motif contenant des CNTs/polymère.

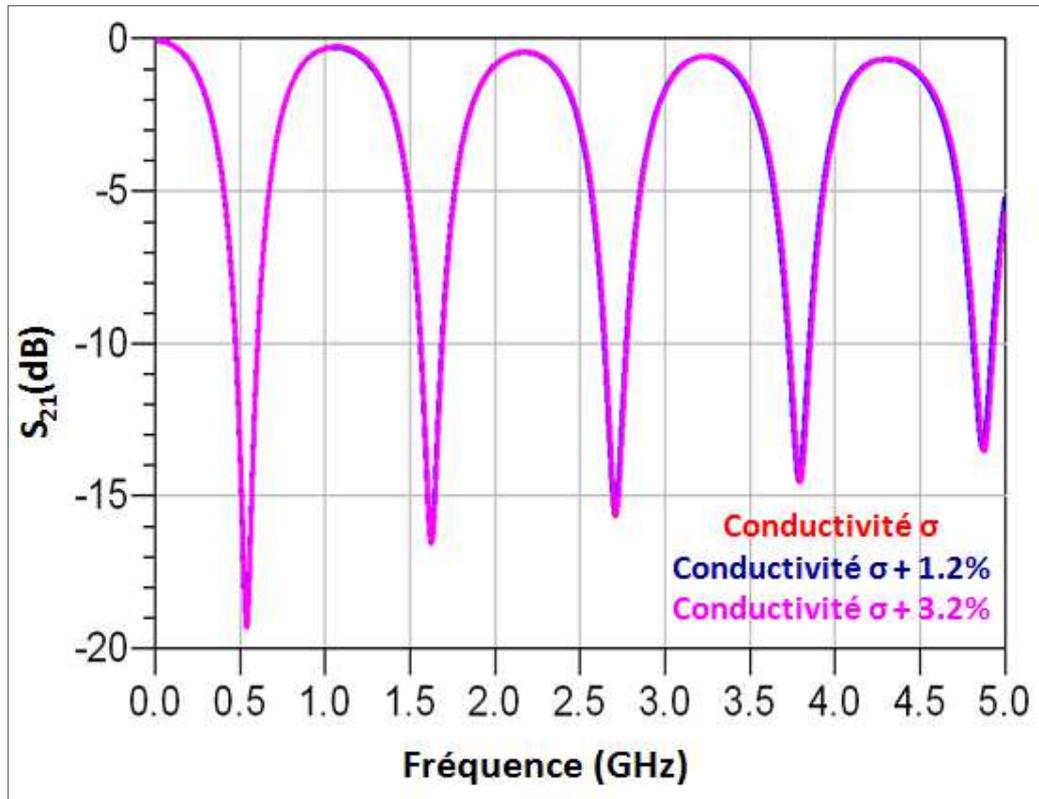


Figure IV-64.- Paramètres  $S_{21}$  des simulations de la ligne avec stub sur kapton. Comparaison entre les réponses pour différentes valeurs de conductivité du motif contenant des CNTs/polymère.

Résonateur en transmission : De façon similaire, nous considérons la structure montrée sur la Figure IV-25 et nous appliquons des variations de 1.2% et 3.2% de la conductivité, représentant des expositions à des concentrations de 100 ppm et 500 ppm de  $\text{CO}_2$  respectivement.

La Figure IV-65 et la Figure IV-66 montrent la comparaison des paramètres  $S_{11}$  et  $S_{21}$  respectivement, pour la structure sur papier lorsque la conductivité du motif sensible varie. Comme dans le cas précédent, les figures montrent des courbes sont assez similaires.

Les extrema et les fréquences de résonance, donnés dans le Tableau IV-8, varient très peu en présence de gaz, ce qui limite l'intérêt de cette structure pour détecter ce gaz.

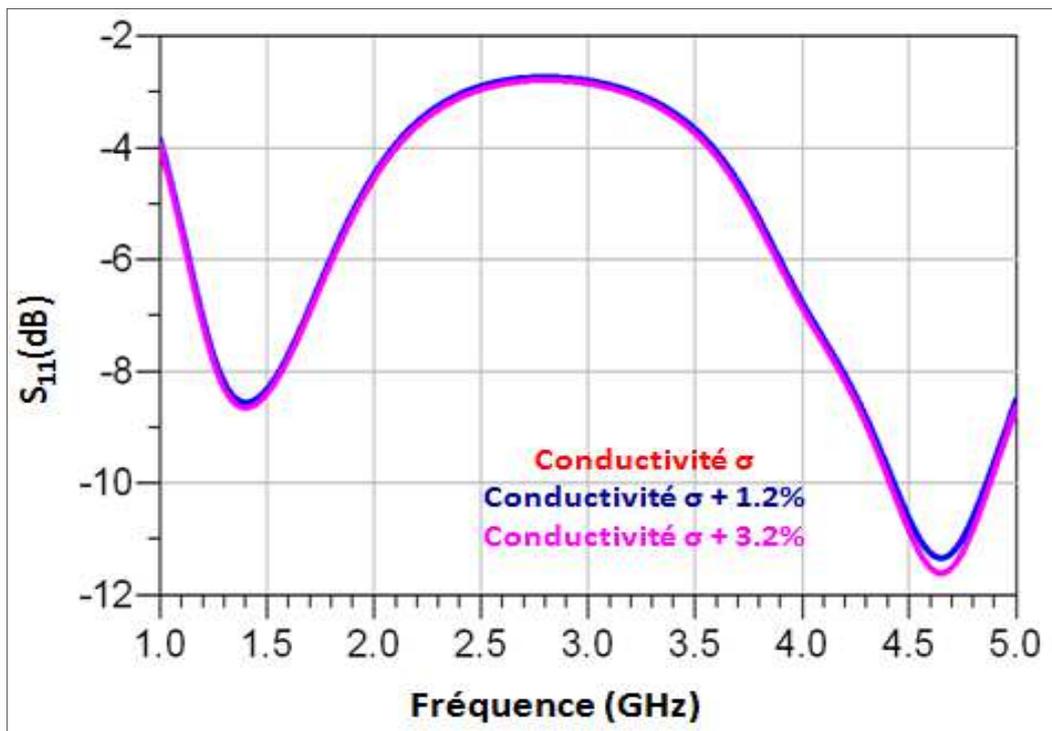


Figure IV-65.- Paramètres  $S_{11}$  des simulations du résonateur sur papier. Comparaison entre les réponses pour différentes valeurs de conductivité du motif contenant des CNTs/polymère.

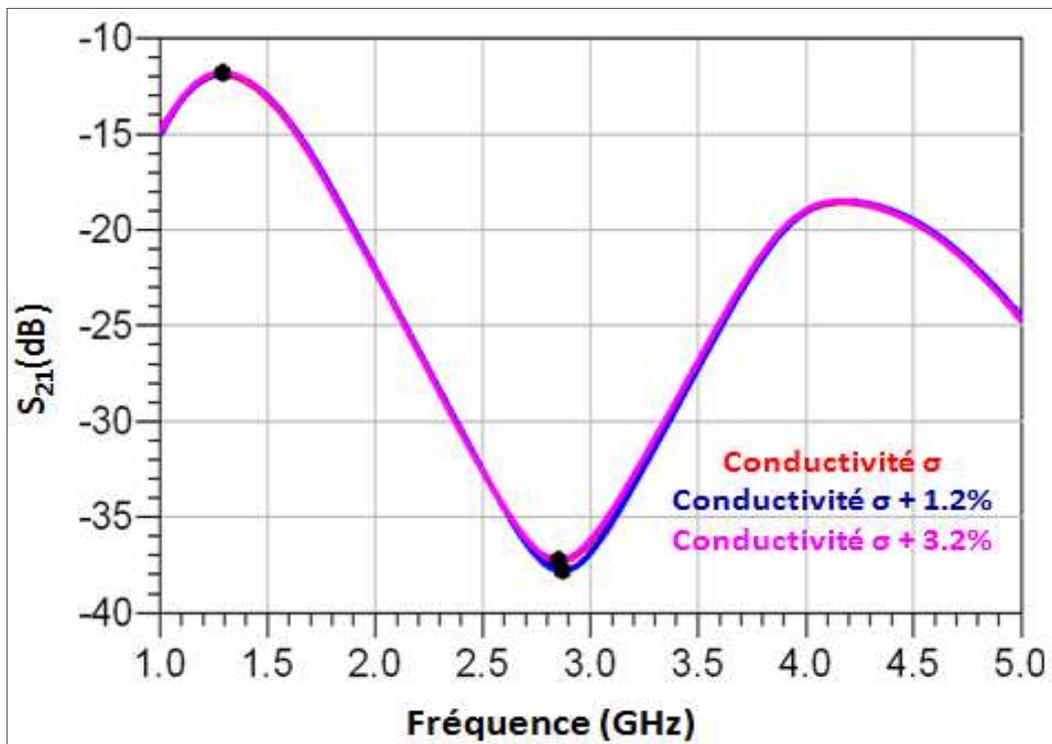


Figure IV-66.- Paramètres  $S_{21}$  des simulations du résonateur sur papier. Comparaison entre les réponses pour différentes valeurs de conductivité du motif contenant des CNTs/polymère.

<b>Courbe</b>	<b>Fréquence (GHz)</b>	<b>S<sub>21</sub> (dB)</b>	<b>Type</b>
$\sigma$	1.29	-11.908	Maximum
$\sigma + 1.2\% * \sigma$	1.29	-11.832	Maximum
$\sigma + 3.2\% * \sigma$	1.29	-11.806	Maximum
$\sigma$	2.85	-37.334	Minimum
$\sigma + 1.2\% * \sigma$	2.87	-37.813	Minimum
$\sigma + 3.2\% * \sigma$	2.85	-37.250	Minimum

Tableau IV-8.- Coordonnées des maxima et minima sur les courbes montrées dans la Figure IV-66.

Face à cet inconvénient, nous pourrions imaginer deux solutions possibles :

- ✓ La première serait de fabriquer une structure avec un motif plus résistif (moins conducteur donc avec moins de couches), ce qui se traduirait par un motif avec une valeur de conductivité plus faible. Les variations de résistance seraient plus importantes à l'exposition sous gaz et donc, la variation de la conductivité plus notable.
- ✓ La deuxième serait d'utiliser une encre ou une solution avec une concentration plus importante de CNTs, de façon à rendre l'élément actif plus sensible.

Ces deux propositions visent à augmenter la variation de résistance et par conséquent une sensibilité accrue qui se traduirait par un décalage fréquentiel et/ou une variation d'amplitude plus importante (autrement dit plus facilement détectable) au niveau de paramètres S. Dans le cas idéal un décalage fréquentiel des dizaines de MHz ou une variation d'amplitude de quelques décibels serait l'optimum.

Concernant le premier point, nous avons simulé la structure stub sur papier mais avec seulement dix couches imprimées d'encre contenant de CNTs. Nous rappelons que la valeur de la conductivité (sans gaz) prise en compte dans nos simulations est de  $\sigma = 6000 \text{ S/m}$ , ce qui correspond à dix couches imprimées d'encre CNTs / polymère (ou PEDOT : PSS / CNTs).

Ainsi, pour nos simulations, nous avons pris en compte les conductivités :  $(\sigma + 1.2\% * \sigma)$  et  $(\sigma + 3.2\% * \sigma)$ .

La Figure IV-67 et la Figure IV-68 montrent la comparaison des paramètres  $S_{11}$  et  $S_{21}$  respectivement en appliquant les variations de conductivité précédentes au niveau du motif à la base du stub (Figure IV-18). Dans les figures nous pouvons observer que les courbes ont des différences considérables d'amplitude autour de 1,2 GHz, 2,4 GHz, 3,6 GHz, etc.

Malheureusement dans le cas de la structure en forme de résonateur, les courbes sont assez similaires et nous n'observons pas des différences évidentes.

Par rapport au deuxième point, l'utilisation d'encre contenant des concentrations différentes de CNT est en cours d'essais.

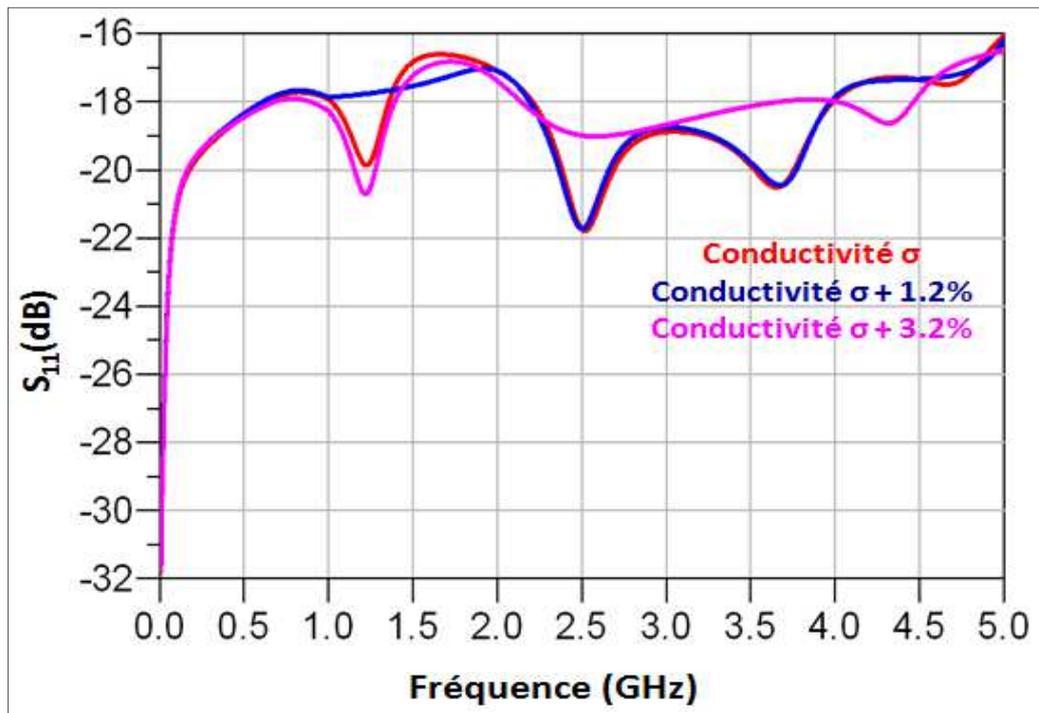


Figure IV-67.- Paramètres  $S_{11}$  des simulations du stub sur papier. Comparaison entre les réponses pour différentes valeurs de conductivité du motif contenant des CNTs/polymère (10 couches).

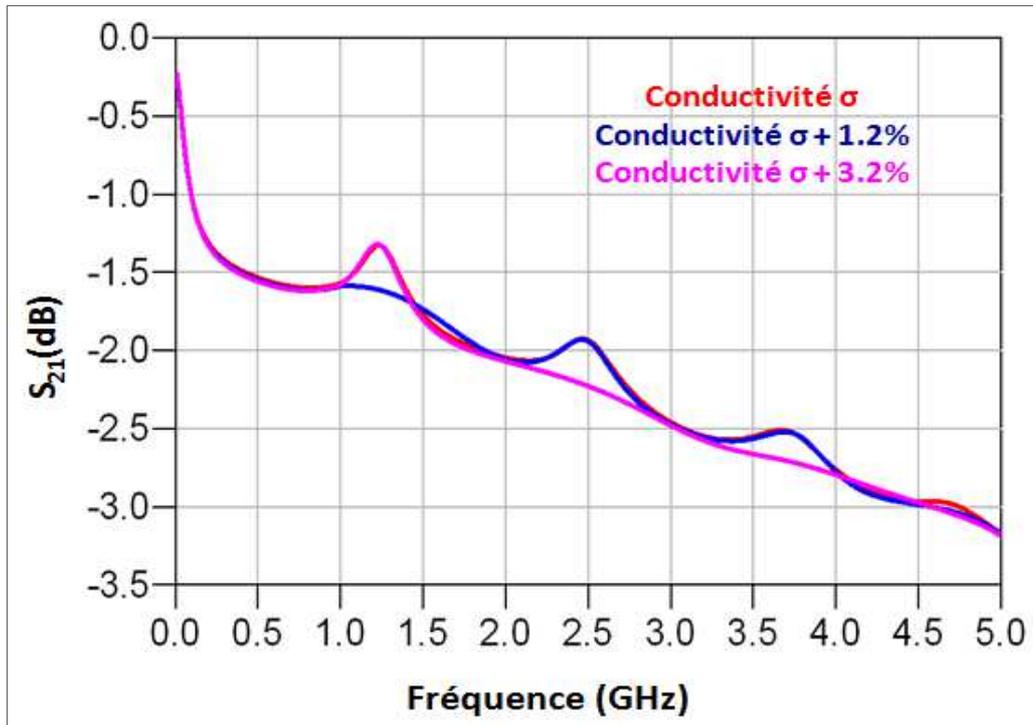


Figure IV-68.- Paramètres  $S_{21}$  des simulations du stub sur papier. Comparaison entre les réponses pour différentes valeurs de conductivité du motif contenant des CNTs/polymère (10 couches).

Finalement, l'analyse a été effectuée pour le résonateur conçu pour impression sur kapton.

Les résultats obtenus en simulation sont présentés sur la Figure IV-69 et la Figure IV-70. Les courbes sont assez similaires comme dans le cas de la structure stub.

En conclusion, les structures sur kapton (disposant d'un motif à faible conductivité), ne sont pas sensibles car nous n'arrivons pas à observer de variations importantes dans leurs courbes de réponse.

Par contre, dans le cas des structures sur papier (disposant d'un motif à faible conductivité), seule la structure stub montre de fortes variations dans l'amplitude de leurs paramètres S.

L'utilisation de solutions (encres) avec différentes concentrations de CNTs, en cours d'essais, nécessitera une étude avec ces nouveaux résultats.

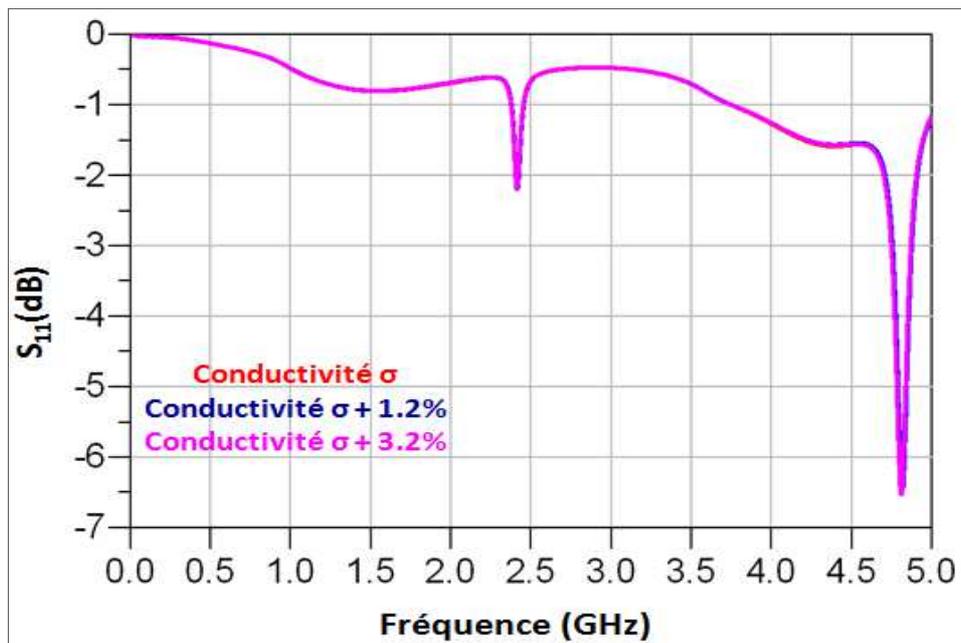


Figure IV-69.- Paramètres  $S_{11}$  des simulations du résonateur sur kapton. Comparaison des réponses pour différentes valeurs de conductivité du motif contenant des CNTs/polymère (10 couches).

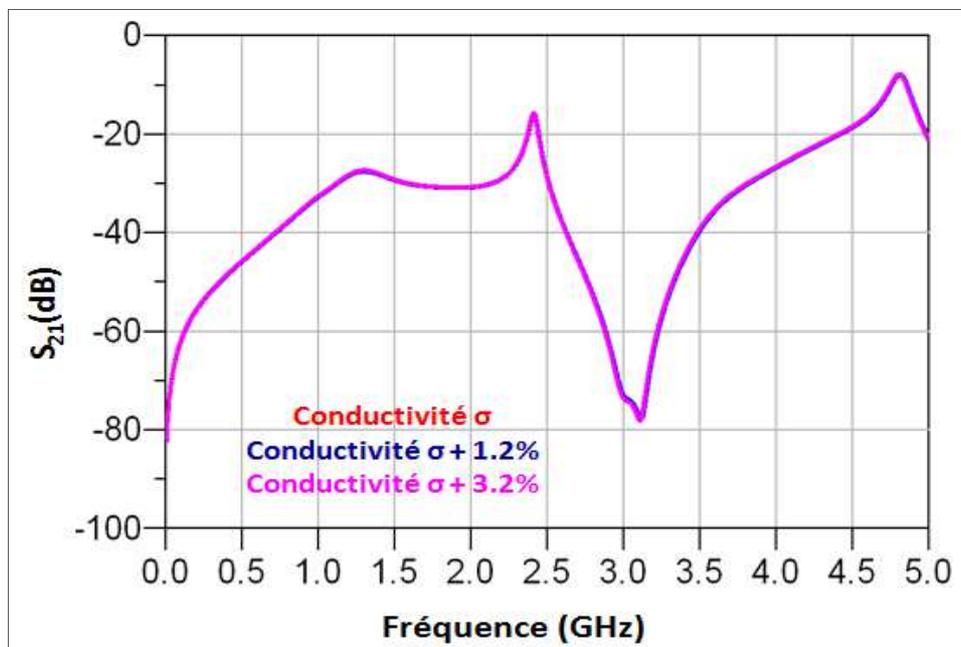


Figure IV-70.- Paramètres  $S_{21}$  des simulations du résonateur sur kapton. Comparaison des réponses pour différentes valeurs de conductivité du motif contenant des CNTs/polymère (10 couches).

## **6.- Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord effectué une revue des capteurs de gaz fabriqués par impression jet d'encre à base de solutions contenant des nanotubes de carbone.

Nous avons mis en évidence les solutions utilisées, les espèces (gaz) détectées et les performances des capteurs. Un point important à remarquer est l'existence de plusieurs variables qui peuvent améliorer (ou pas) les performances d'un capteur, tels que : le type de solvant utilisé, la fonctionnalisation des CNTs (différents types de radicaux), la mise en solution (ou mélange) des CNTs dans des polymères.

Nous avons ensuite présenté la conception de structures RF pour la réalisation de capteurs. Nous avons discuté de deux types de structures fabriquées sur deux substrats différents, le papier et le kapton. Les structures sur papier sont fabriquées à XLIM et celles sur kapton, à l'IEMN et CINTRA dans le cadre du projet ANR (Programme Blanc) CAMUS.

Les caractérisations sous gaz de ces structures RF à intégrer par la suite dans un capteur seront effectuées par l'IMS. La cellule de caractérisation en environnement gazeux contrôlé, développé par l'IMS a été présentée. Cette cellule a été d'abord validée à l'aide d'un simulateur électromagnétique, puis avec la mesure d'une structure conçue par nos soins et fabriquée par l'IEMN et CINTRA.

Pour évaluer la sensibilité des structures RF proposées, nous avons procédé à des premiers tests sous gaz ( $\text{CO}_2$ ). Nous avons eu accès dans un premier temps à des tests en DC, grâce à une cellule située à Singapour, au laboratoire CINTRA. Nous avons pu tester des échantillons spécifiquement conçus sur papier, et imprimés avec des encres PEDOT : PSS et PEDOT : PSS / CNTs. Les échantillons fabriqués ont été soumis aux tests de variation du taux d'humidité relative et à différentes concentrations de gaz  $\text{CO}_2$ .

Ces premiers résultats sont encourageants, car pour un gaz pas très « agressif » tel que le  $\text{CO}_2$ , on trouve une bonne sensibilité ainsi qu'un bon temps de réponse. Les variations de conductivité déduites de ces caractérisations ont ensuite été exploitées pour simuler le comportement des structures RF comportant des motifs imprimés de CNTs/polymère. Nous avons aussi mis en évidence la nécessité de réaliser des tests supplémentaires en améliorant la

couche sensible afin de rendre la détection plus efficace utilisant ces structures RF, voire de développer des structures plus adaptées.

## 7.- Références

- [IV.1] F. Molina-Lopez, D. Briand, N. F. de Rooij, and M. Smolander, "Fully inkjet-printed parallel-plate capacitive gas sensors on flexible substrate," in *2012 IEEE Sensors*, 2012, pp. 1–4.
- [IV.2] M. Pashchanka, A. Gurlo, R. M. Prasad, N. Nicoloso, R. Riedel, and J. J. Schneider, "Inkjet printed  $\text{In}_2\text{O}_3$  and  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CNT}$  hybrid microstructures for future gas sensing application," presented at the 14th International Meeting on Chemical Sensors - IMCS 2012, Germany, 2012, pp. 791–794.
- [IV.3] K. Crowley, A. Morrin, M. R. Smyth, A. J. Killard, R. Shepherd, M. in het Panhuis, and G. G. Wallace, "Fabrication of chemical sensors using inkjet printing and application to gas detection," in *2008 IEEE Sensors*, 2008, pp. 13–16.
- [IV.4] H. Lee, K. Naishadham, M. M. Tentzeris, and G. Shaker, "A novel highly-sensitive antenna-based "smart skin" gas sensor utilizing carbon nanotubes and inkjet printing," in *2011 IEEE International Symposium on Antennas and Propagation (APSURSI)*, 2011, pp. 1593–1596.
- [IV.5] H. Lee, G. Shaker, K. Naishadham, X. Song, M. McKinley, B. Wagner, and M. Tentzeris, "Carbon-Nanotube Loaded Antenna-Based Ammonia Gas Sensor," *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 59, no. 10, pp. 2665–2673, Oct. 2011.
- [IV.6] T. Mishima, K. Tanaka, N. Abe, and H. Taki, "Toward construction of a mobile system with long-range RFID sensors," in *2004 IEEE Conference on Cybernetics and Intelligent Systems*, 2004, vol. 2, pp. 960–965.
- [IV.7] L. Yang, A. Rida, R. Vyas, and M. M. Tentzeris, "RFID Tag and RF Structures on a Paper Substrate Using Inkjet-Printing Technology," *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 55, no. 12, pp. 2894–2901, Dec. 2007.
- [IV.8] L. Yang, R. Zhang, D. Staiculescu, C. P. Wong, and M. M. Tentzeris, "A Novel Conformal RFID-Enabled Module Utilizing Inkjet-Printed Antennas and Carbon Nanotubes for Gas-Detection Applications," *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, vol. 8, pp. 653–656, 2009.
- [IV.9] L. Yang, D. Staiculescu, R. Zhang, C. P. Wong, and M. M. Tentzeris, "A novel 'green' fully-integrated ultrasensitive RFID-enabled gas sensor utilizing inkjet-printed antennas and carbon nanotubes," in *IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium, 2009. APSURSI '09*, 2009, pp. 1–4.
- [IV.10] L. Yang, G. Orecchini, G. Shaker, H.-S. Lee, and M. M. Tentzeris, "Battery-free RFID-enabled wireless sensors," in *Microwave Symposium Digest (MTT), 2010 IEEE MTT-S International*, 2010, pp. 1528–1531.
- [IV.11] M. Tentzeris and L. Yang, "Inkjet-Printed Paper-Based RFID and Nanotechnology-Based Ultrasensitive Sensors: The 'Green' Ultimate Solution for an Ever Improving Life Quality and Safety?," in *Next Generation Society. Technological and Legal Issues*, A. B. Sideridis and C. Z. Patrikakis, Eds. Springer Berlin Heidelberg, 2009, pp. 55–63.
- [IV.12] M. M. Tentzeris and S. Nikolaou, "RFID-enabled ultrasensitive wireless sensors utilizing inkjet-printed antennas and carbon nanotubes for gas detection applications," in *IEEE International Conference on Microwaves, Communications, Antennas and Electronics Systems, 2009. COMCAS 2009*, 2009, pp. 1–5.

- [IV.13] J. G. D. Hester, M. M. Tentzeris, and Y. Fang, "Inkjet-printed, flexible, high performance, carbon nanomaterial based sensors for ammonia and DMMP gas detection," presented at the 45th European Microwave Week, Paris, France, 2015.
- [IV.14] R. Mangu, S. Rajaputra, and V. P. Singh, "MWCNT-polymer composites as highly sensitive and selective room temperature gas sensors," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 21, p. 215502, 2011.
- [IV.15] S. Rajaputra, R. Mangu, P. Clore, D. Qian, R. Andrews, and V. P. Singh, "Multi-walled carbon nanotube arrays for gas sensing applications," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 34, p. 345502, 2008.
- [IV.16] S. Sharma, S. Hussain, S. Singh, and S. S. Islam, "MWCNT-conducting polymer composite based ammonia gas sensors: A new approach for complete recovery process," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 194, pp. 213–219, Apr. 2014.
- [IV.17] P. Lorwongtragool, E. Sowade, T. N. Dinh, O. Kanoun, T. Kerdcharoen, and R. R. Baumann, "Inkjet printing of chemiresistive sensors based on polymer and carbon nanotube networks," in *2012 9th International Multi-Conference on Systems, Signals and Devices (SSD)*, 2012, pp. 1–4.
- [IV.18] P. Lorwongtragool, E. Sowade, T. Kerdcharoen, and R. R. Baumann, "All inkjet-printed chemical gas sensors based on CNT/polymer nanocomposites: Comparison between double printed layers and blended single layer," in *2012 9th International Conference on Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technology (ECTI-CON)*, 2012, pp. 1–4.
- [IV.19] P. Lorwongtragool, A. Wisitsoraat, and T. Kerdcharoen, "An electronic nose for amine detection based on polymer/SWNT-COOH nanocomposites," in *Nanoelectronics Conference (INEC), 2010 3rd International*, 2010, pp. 73–74.
- [IV.20] P. Lorwongtragool, T. Seesaard, C. Tongta, and T. Kerdcharoen, "Portable e-nose based on polymer/CNT sensor array for protein-based detection," in *2012 7th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS)*, 2012, pp. 1–6.
- [IV.21] A. Vena, L. Sydanheimo, M. M. Tentzeris, and L. Ukkonen, "A novel inkjet printed carbon nanotube-based chipless RFID sensor for gas detection," in *Microwave Conference (EuMC), 2013 European*, 2013, pp. 9–12.
- [IV.22] C. Paragua, K. Frigui, S. Bila, D. Baillargeat, S. Pacchini, P. Coquet, E. Pichonat, H. Happy, H. Hallil, J.-L. Lachaud, P. Bahoumina, C. Dejous, D. Rebiere, "Conception d'un capteur de gaz à transduction électromagnétique à base de nanostructures carbonées sur substrat flexible," Journées Nationales de Microondes (JNM 2015), 2-5 Juin 2015.

## Conclusion Générale et Perspectives

Ces dernières décennies, une grande partie de l'effort de la recherche a été dirigée vers le développement d'appareils compacts pour la détection de gaz. Les applications pratiques vont de la détection de gaz toxiques jusqu'à la surveillance des processus de fabrication. Cependant, beaucoup de ces efforts n'ont pas encore atteint la viabilité commerciale en raison de problèmes associés aux technologies employées. Avec la demande croissante de capteurs de gaz offrant une sensibilité plus élevée et une plus grande sélectivité, d'intenses efforts sont déployés pour trouver des matériaux plus adaptés avec des propriétés de surface et de volume nouvelles. Pour résumer, le Graal est un élément de détection d'une grande sensibilité, d'une grande sélectivité et ne consommant pas d'énergie.

Les travaux présentés dans cette thèse se sont focalisés sur l'étude de structures RF intégrant des couches minces de nanotubes de carbone déposées par impression par jet d'encre. En effet, les motifs contenant de façon générale des nanostructures de carbone sont connues pour être sensibles à la présence de gaz mais une modélisation précise demeure nécessaire pour atteindre une compréhension essentielle à la conception de dispositifs RF optimisés en termes de performances.

Dans le premier chapitre, nous avons d'abord présenté la technologie la plus répandue pour l'intégration des capteurs de gaz. Cette technologie basée sur les oxydes métalliques a été très développée jusqu'à la fin des années 90 et le début des années 2000. Les oxydes métalliques sont des matériaux bien connus et appropriés pour détecter une large gamme de gaz avec une sensibilité suffisante. Trois oxydes métalliques différents, à savoir  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{WO}_3$ , ont été pris en compte car ces oxydes sont les plus utilisés de façon générale. Lorsque la détection d'espèces toxiques est visée, les capteurs à oxyde métallique travaillent habituellement en tant que dispositifs à conductivité de surface variable. Cependant, nous avons vu que cette technologie présente quelques limitations en termes de consommation et de température de fonctionnement, car ces matériaux sont généralement exploités de manière optimale à de hautes températures.

De nos jours, le besoin de contrôler les endroits fréquentés par l'homme exige des capteurs capables de fonctionner à température ambiante. Ces capteurs doivent être aussi conformables, communicants et avoir une basse consommation. Les nanostructures de

carbone, en particulier les nanotubes de carbone, apparaissent comme de bons candidats pour intégrer des capteurs avec de telles propriétés. Depuis leur découverte, leurs propriétés extraordinaires ont attiré l'attention des chercheurs.

Dans la deuxième partie du premier chapitre, nous avons présenté la structure, les propriétés générales ainsi que les méthodes de fabrication des nanotubes de carbone. Ces propriétés font l'objet de travaux de recherche dans différents domaines, pour différentes applications, dont les capteurs de gaz.

Enfin, dans la troisième partie du premier chapitre, un état de l'art des capteurs de gaz à base de nanotubes de carbone a été présenté. Plusieurs travaux ont démontré leur bonne sensibilité aux gaz avec plusieurs techniques de détection. Pour la plupart, ces techniques sont basées sur le principe de variation d'impédance (résistance). Cette variation d'impédance peut être exploitée en hyperfréquences, pour modifier l'amplitude d'une réponse (réflexion, transmission) ou la décaler en fréquence afin de réaliser des capteurs passifs. En effet, la technologie RF offre la possibilité d'une interrogation à distance, ce qui signifie une communication sans fil et potentiellement en temps réel.

Les premières expériences ont montré que l'agglomération de nanotubes de carbone en paquets (bundles) au cours de leur synthèse apparaît comme une difficulté technologique pour la formation d'une couche active bien dispersée. D'où l'intérêt d'utiliser des solutions contenant des nanotubes de carbone. Le défi était donc, trouver une technologie de fabrication des dispositifs à bas coût capable de déposer des couches minces de nanotubes de carbone en solution. Parmi les technologies de prototypage rapide, celle qui s'est répandue cette dernière décennie est l'impression par jet d'encre.

Le deuxième chapitre de cette thèse porte sur la technologie jet d'encre. Cette technologie est présentée de façon très complète en discutant de sa présence dans différents domaines de la recherche, des différents modes de fonctionnement des imprimantes à jet d'encre ainsi que des différentes solutions qui peuvent être déposées en utilisant cette technologie.

Nous avons présenté dans ce chapitre l'imprimante à jet d'encre utilisée au cours de cette thèse, ses principales parties mécaniques et son logiciel de commande. Nous avons présenté les encres utilisées pour la fabrication des dispositifs RF et leurs principales

caractéristiques physiques, vis-à-vis de leur compatibilité avec le jet d'encre. Finalement, le procédé complet de fabrication de dispositifs RF imprimés par jet d'encre a été développé, en détaillant les étapes avant impression telles que la préparation du substrat et de l'encre à utiliser, les paramètres d'impression à régler avant de lancer l'impression et enfin en donnant quelques exemples de structures fabriquées sur différents substrats qui permettent de vérifier une prise en main correcte de l'équipement dont on dispose.

En utilisant le jet d'encre pour la déposition en couches minces des solutions contenant des nanotubes de carbone, une étude de caractérisation était nécessaire. Afin de pouvoir caractériser des motifs imprimés par jet d'encre il fallait suivre plusieurs étapes.

Dans la première partie du troisième chapitre, nous avons présenté les modèles développés dans la littérature pour des couches minces contenant des nanotubes de carbone. Ces modèles étant complexes peu flexibles, nous avons préféré adopter une approche différente, plus simple et versatile, tout en intégrant au mieux nos paramètres de conception.

Ce troisième chapitre est dédié à la caractérisation en RF des substrats sur lesquels nous avons fabriqué les structures RF et, à la caractérisation en DC et en RF des motifs multi-matériaux imprimés par jet d'encre. La méthode proposée fournit une description complète des étapes à suivre, de la fabrication jusqu'aux mesures, pour l'extraction de la conductivité électrique des encres utilisées, en particulier de l'encre polymère / CNTs en fonction du nombre de couches. Les valeurs de conductivité calculées en DC, ont été en accord avec celles estimées en RF par simulation.

Dans les dernières parties de ce chapitre, nous avons proposé un modèle électrique d'un motif de CNTs imprimé par jet d'encre sur un substrat de papier. Le modèle équivalent à éléments localisés fournit une description compréhensible du motif sous la forme d'une ligne de transmission. La validation et l'implémentation du modèle proposé a été détaillée et vérifiée grâce à des mesures en accord avec les simulations.

En exploitant le modèle équivalent proposé, les structures RF imprimées par jet d'encre peuvent être mieux simulées en considérant différentes solutions imprimables comme les solutions de nanoparticules de carbone. En outre, le modèle aidera à la conception des dispositifs microondes pour des applications personnalisées, telles que les capteurs. Les

résultats de mesures de ces dispositifs pourront être mieux interprétés et le modèle permettra de distinguer la présence (ou pas) d'une perturbation.

Le quatrième chapitre de cette thèse porte sur les capteurs de gaz à base de solutions contenant des nanotubes de carbone et fabriqués par impression jet d'encre. Une première partie est dédiée à une revue des différents travaux publiés sur ce sujet. Ainsi, nous avons remarqué les solutions utilisées, les espèces (gaz) détectées et leurs performances. Ce travail bibliographique nous a permis de remarquer la considérable quantité de paramètres et/ou de variables qui peuvent rendre un capteur plus ou moins sensible à un gaz, tels que :

- Le type de solvant utilisé lors de la préparation de la solution contenant des nanotubes de carbone.
- La fonctionnalisation des nanotubes de carbone, les différents types de radicaux avec lesquels les CNTs peuvent être fonctionnalisés les rendant plus sensibles à une espèce ou à une autre en fonction de la nature du gaz à détecter.
- La mise en solution (ou mélange) des nanotubes de carbone dans des polymères. Là encore, la nature du polymère dans lequel les CNTs sont submergés peut améliorer leur sensibilité.
- Le substrat utilisé dans la fabrication du capteur. Eventuellement, la nature des certains substrats peut être sensible à certaines espèces.

Au cours de mes travaux de thèse, un projet ANR a été démarré, mettant en place un travail collaboratif dans le but de concevoir et de fabriquer un prototype de capteur de gaz à base de nanostructures de carbone (nanotubes et de graphène) à transduction électromagnétique. Le projet CAMUS regroupe les laboratoires XLIM (Limoges), IMS (Bordeaux), IEMN (Lille) et CINTRA (Singapour). Notre laboratoire participe à ce projet, apportant une expertise dans le domaine de la conception de composants et circuits hyperfréquences.

Dans ce dernier chapitre, nous avons également présenté la conception des structures RF destinées à être intégrées dans les capteurs. Nous avons proposé deux types de structures fabriquées sur deux substrats différents (papier et kapton). Les structures sur papier ont été fabriquées à XLIM et celles sur kapton, à l'IEMN et CINTRA.

Une cellule pour les tests sous gaz a été développée à l'IMS. Cette structure a été simulée sur Ansoft HFSS et validée par des mesures avec des structures que nous avons conçues.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons montré les résultats des premiers tests sous gaz (CO<sub>2</sub>) effectués en DC au laboratoire CINTRA. Les tests ont porté sur la variation du taux d'humidité relative et l'exposition au gaz CO<sub>2</sub> à différentes valeurs de concentration.

Pour la variation du taux d'humidité relative, nous obtenons une sensibilité d'environ 6% pour le motif imprimé contenant des nanotubes de carbone. Dans le cas de l'exposition au gaz CO<sub>2</sub>, l'encre CNTs / PEDOT : PSS se révèle plus sensible que l'encre PEDOT : PSS (ne contenant pas de CNT) à la présence du gaz (CO<sub>2</sub>). Ce résultat montre l'effet des nanotubes de carbone dans la solution comme matériau sensible.

Les variations maximales pour des concentrations de 100 et 500 ppm de CO<sub>2</sub> sont respectivement de 1,2% et 3,2%. Ces premiers résultats sont encourageants, car pour un gaz pas très actif chimiquement tel que le CO<sub>2</sub>, on trouve une bonne sensibilité ainsi qu'un bon temps de réponse.

Cette présence de gaz et cette variation de concentration se traduisent par une variation de la conductivité des motifs imprimés contenant des nanotubes de carbone. La même variation a été considérée pour analyser par des simulations électromagnétiques le comportement des structures RF proposées. Nous nous sommes aperçus que l'impact sur les structures proposées était dans ce cas assez faible et que des tests supplémentaires afin de rendre la détection plus évidente étaient nécessaires.

Une perspective à court terme est de travailler sur l'encre CNTs / polymère. Une première solution envisagée est d'étudier l'influence de la concentration des nanotubes de carbone dans la solution (encre) CNTs / PEDOT : PSS. A cette fin, nous faisons appel à l'expertise du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) pour fabriquer des solutions CNTs / PEDOT : PSS avec différentes concentrations de nanotubes de carbone. L'idée est de réaliser les mêmes tests que ceux présentés dans le quatrième chapitre et de regarder si ce paramètre permet d'améliorer la sensibilité.

Une autre perspective attrayante de ce travail repose sur la possibilité d'utiliser d'autres technologies d'impression multi matériaux pour la fabrication des dispositifs RF et des capteurs. En effet, des nouvelles technologies sont en train d'apparaître sur le marché de prototypage rapide telles que l'impression par aérosol (spray printing) ou l'impression par sérigraphie (screen printing) ou encore une combinaison de technologies. Même si pour l'instant ces nouvelles technologies restent encore très coûteuses comparées au jet d'encre, elles peuvent apporter de réelles ruptures.

Les perspectives que nous entrevoyons à moyen et long termes sont l'optimisation des performances de capteurs RF capables de détecter et de différencier différentes espèces de gaz. Une voie possible pour atteindre cet objectif est de fonctionnaliser les nanostructures aux espèces que nous souhaitons analyser selon des priorités environnementales, commerciales, humaines, etc. Une collaboration étroite avec de chercheurs chimistes est nécessaire car la maîtrise des réactions ou interactions au niveau moléculaire est requise.

Enfin, dans un futur, pas si lointain, des capteurs et des réseaux de capteurs communicants pourront être déployés, capables d'analyser simultanément plusieurs espèces et intégrés sur des robots pour explorer des endroits difficiles d'accès pour l'homme comme les mines, les grottes ou encore les fonds marins.

# Production Scientifique

## Conférences Internationales avec comité de lecture

- Pacchini, S.; Frigui, K.; **Paragua, C.-A.**; Flahaut, E.; Bila, S.; Tay Beng Kang; Baillargeat, D., "CNTs effects on RF resonators printed on paper," in *Microwave Symposium Digest (IMS), 2013 IEEE MTT-S International* , vol., no., pp.1-4, 2-7 June 2013.
- Pacchini, S.; Frigui, K.; **Paragua, C.**; Flahaut, E.; Bila, S.; Coquet, P.; Baillargeat, D., "Impact of CNT-film printed on conformal resonator on paper," *Microwave Symposium (IMS), 2014 IEEE MTT-S International*, vol., no., pp.1-4, 1-6 June 2014.
- **C. Paragua**, K. Frigui, S. Bila, D. Baillargeat, S. Pacchini, "An Equivalent Circuit Model of CNT Inkjet Printed Paper-Based Structures" – in *44<sup>th</sup> European Microwave Conference (EuMC) 2014*, vol., no., pp. 528-531, 5-10 October 2014, Rome.
- **C. Paragua**, K. Frigui, S. Bila, D. Baillargeat, S. Pacchini, "A Circuit Model of CNT Patterns for an Inkjet Printed Paper-Based Gas Sensor", in *Sensors Energy Harvesting Wireless Network & Smart Objects (SENSO)*. Gardanne / Aix en Provence, October 2014.
- **C. Paragua**, K. Frigui, S. Bila, D. Baillargeat, "Study and Characterization of CNT Inkjet Printed Patterns for Paper-Based RF Components" – in *45<sup>th</sup> European Microwave Conference (EuMC) 2015*, vol., no., pp. 861-864, 6-11 September, Paris.
- P. Bahoumina, H. Hallil, J.-L. Lachaud, C. Dejous, D. Rebière, **C. Paragua**, K. Frigui, S. Bila, D. Baillargeat, S. Pacchini, P. Coquet, E. Pichonat, H. Happy, " Ink-jet printed flexible gas sensors based on electromagnetic transduction and carbon materials", in *2015 IEEE Sensors Conference*, vol., no., pp. 1-4, 1-4 November 2015, Busan, South Korea.

## Conférences Nationales avec comité de lecture

- **C. Paragua**, K. Frigui, S. Bila, D. Baillargeat, S. Pacchini, "Un Circuit Equivalent des CNT Imprimés par Jet d'Encre sur Papier", *Journées Nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique (JNRDM) 2014*, 26-28 Mai 2014, Lille.
- **C. Paragua**, K. Frigui, S. Bila, D. Baillargeat, " Étude et caractérisation de motifs de CNT imprimés par jet d'encre sur papier pour des structures RF," – *Journées Nationales du Réseau Doctoral en Micro-nanoélectronique (JNRDM) 2015*, 5-7 Mai 2015, Bordeaux.
- **C. Paragua**, K. Frigui, S. Bila, D. Baillargeat, S. Pacchini, P. Coquet, E. Pichonat, H. Happy, H. Hallil, J.L. Lachaud, P. Bahoumina, C. Dejous, D. Rebiere, "Conception d'un capteur de gaz à transduction électromagnétique à base de nanostructures carbonées sur substrat flexible," – *Journées Nationales Microondes (JNM) 2015*, 2-5 Juin 2015, Bordeaux.

## Annexe A : Logiciel de commande de l'imprimante Dimatix

L'imprimante est pilotée par un logiciel propre (fourni avec elle) appelé “**Dimatix Drop Manager**”. Il dispose d'une interface graphique assez facile à prendre en main et il nous permet de configurer les paramètres de calibration et de préparation pour une bonne impression ainsi que la synchronisation entre le positionnement des buses et l'éjection de l'encre lors de la fabrication.

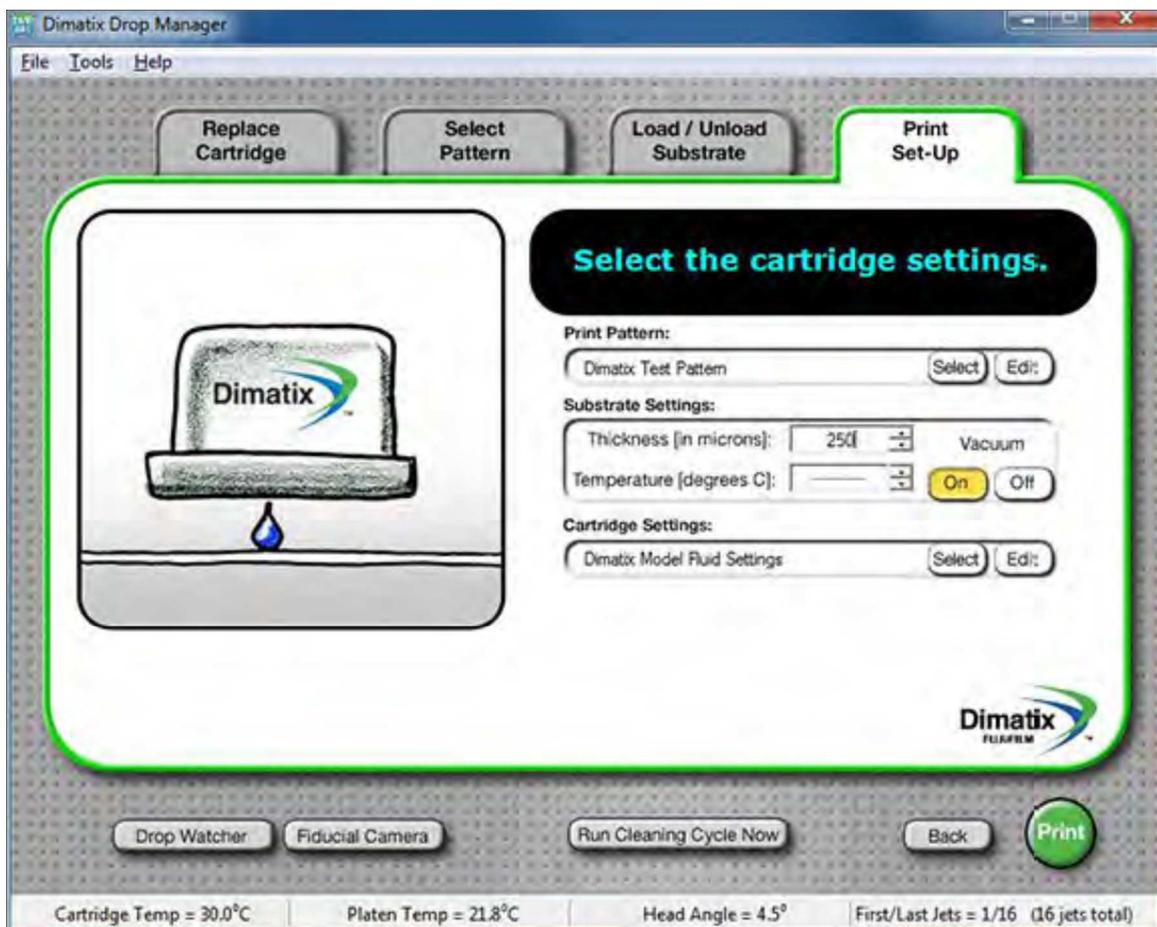


Figure A-1.- Interface Graphique du Logiciel de commande de l'imprimante [II.86].

Ce logiciel est soutenu par un autre logiciel appelé “**ACE Translator**”, qui se charge de convertir les fichiers CAO de l'objet à imprimer en un format compréhensible par l'imprimante. Les fichiers CAO sont normalement des fichiers DXF (.dxf) ou GDSII (.gds) et

ils sont convertis par le logiciel ACE Translator en fichiers Bitmap (.bmp) qui est le format utilisé par l'imprimante.

La Figure A-1 montre l'interface d'utilisation du logiciel Dimatix Drop Manager. On décrira brièvement les parties principales de cette interface.

Onglet Replace Cartridge : Cet onglet nous permet d'installer ou de remplacer la cartouche. En cliquant sur l'onglet, le chariot d'impression se positionne au centre et le logiciel nous indique d'ouvrir le couvercle pour procéder au changement, une fois installé la cartouche et après avoir fermé le couvercle, le chariot retourne à sa position initiale pour commencer l'impression.

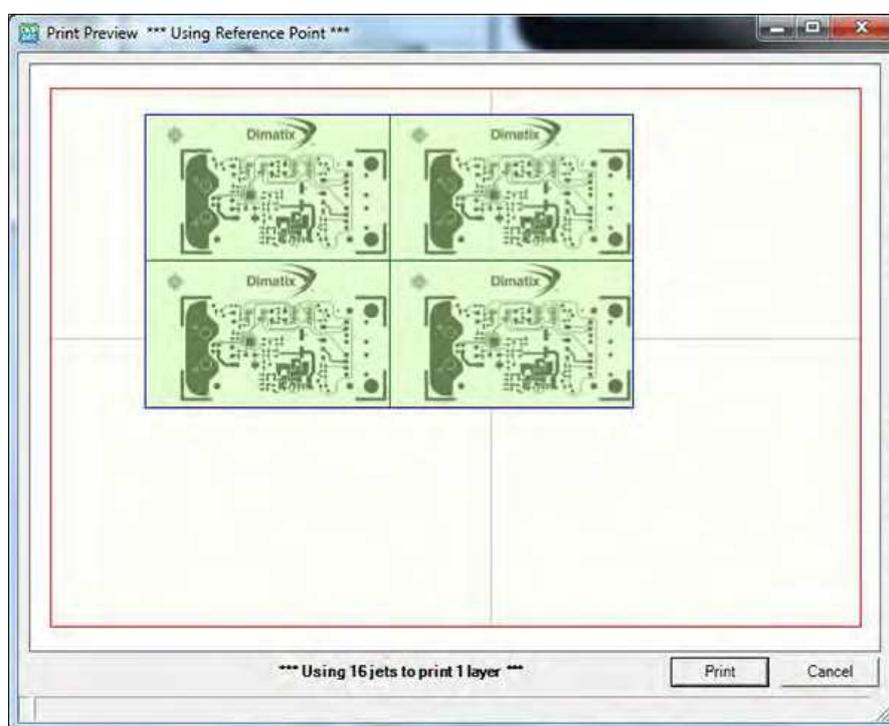


Figure A-2.- Exemple d'impression d'une série de motifs de 2 colonnes et 2 lignes [II.86].

Onglet Select Pattern : Dans cet onglet nous devons choisir le motif à imprimer. Le fichier doit avoir été enregistré précédemment dans le format Pattern file (extension .ptf). On peut aussi éditer le motif et configurer certains paramètres comme la résolution souhaitée, le nombre de couches à imprimer ou encore la possibilité de réaliser une série de motifs (sous la forme d'une matrice) sur le même substrat en choisissant le nombre de colonnes et de lignes dans les deux axes X et Y respectivement (Figure A-2).

Onglet Load/Unload Substrate : Cet onglet nous permet d'ouvrir le couvercle et de positionner notre substrat sur le plateau d'impression. On peut aussi régler des paramètres comme la température du plateau et l'épaisseur du substrat.

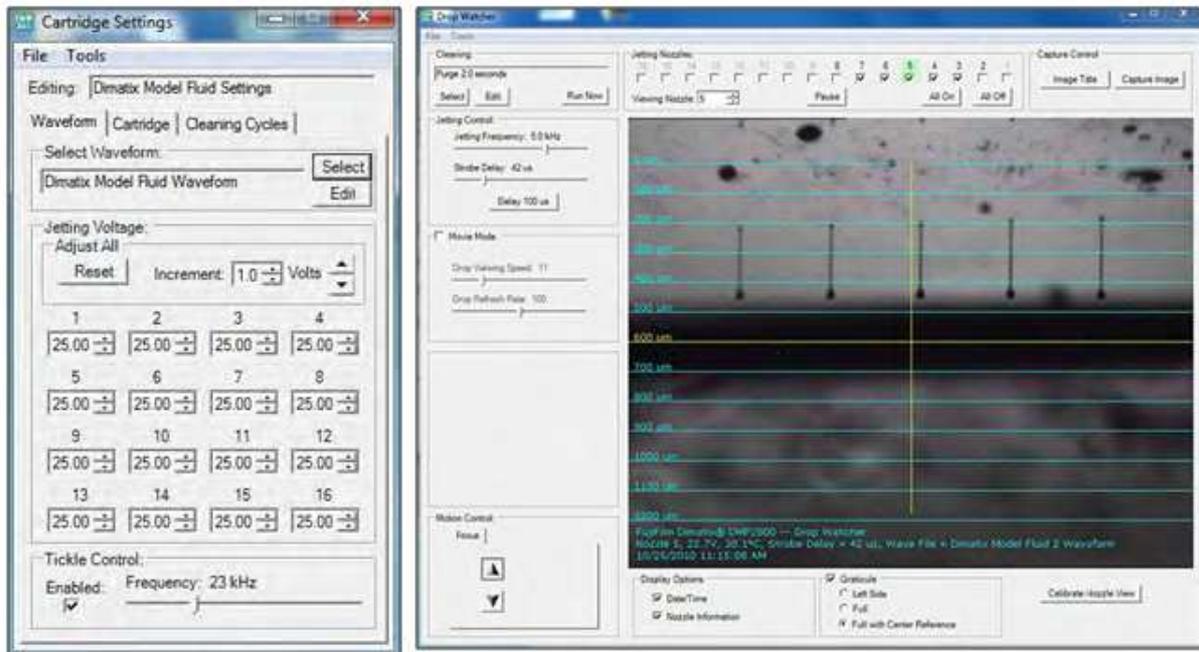


Figure A-3.- Fenêtres : “Cartridge Settings” (gauche). “Drop Watcher” (droite) [II.86].

Onglet Print Set-Up : Cet onglet résume les configurations précédentes. Ici on choisira aussi le fichier lié au format de l'onde d'éjection correspondant à l'encre utilisée.

Bouton Drop Watcher : Quand on clique sur ce bouton, deux fenêtres apparaissent : une appelée Cartridge Settings et la deuxième appelée Drop Watcher (Figure A-3). La première nous permet de régler plusieurs paramètres d'éjection et la deuxième de visualiser l'éjection (fréquence et vitesse) ainsi que l'effet du changement des paramètres dans la fenêtre précédente, sur une ou plusieurs buses.

Bouton Fiducial Camera : Quand on clique sur ce bouton, une fenêtre appelée Fiducial Camera apparait (Figure A-4) et le chariot d'impression se déplace vers le plateau d'impression afin de pouvoir utiliser la camera CCD intégrée dans celui-ci. Dans cette fenêtre, on dispose de plusieurs contrôles, comme par exemple le mouvement vers un point spécifique du plateau, la définition de l'origine d'impression ainsi que la possibilité de revenir à ce point depuis n'importe quel autre point. Ensuite, on peut contrôler la vitesse de déplacement en X et Y ainsi que le mode (continu ou discret). Sur l'image on peut afficher un système de

coordonnées et dans la partie basse de la fenêtre on peut observer la position relative de cette origine par rapport à l'origine d'impression. Une fois l'impression finie, cet outil nous permet de connaître la distance entre deux points d'intérêt.

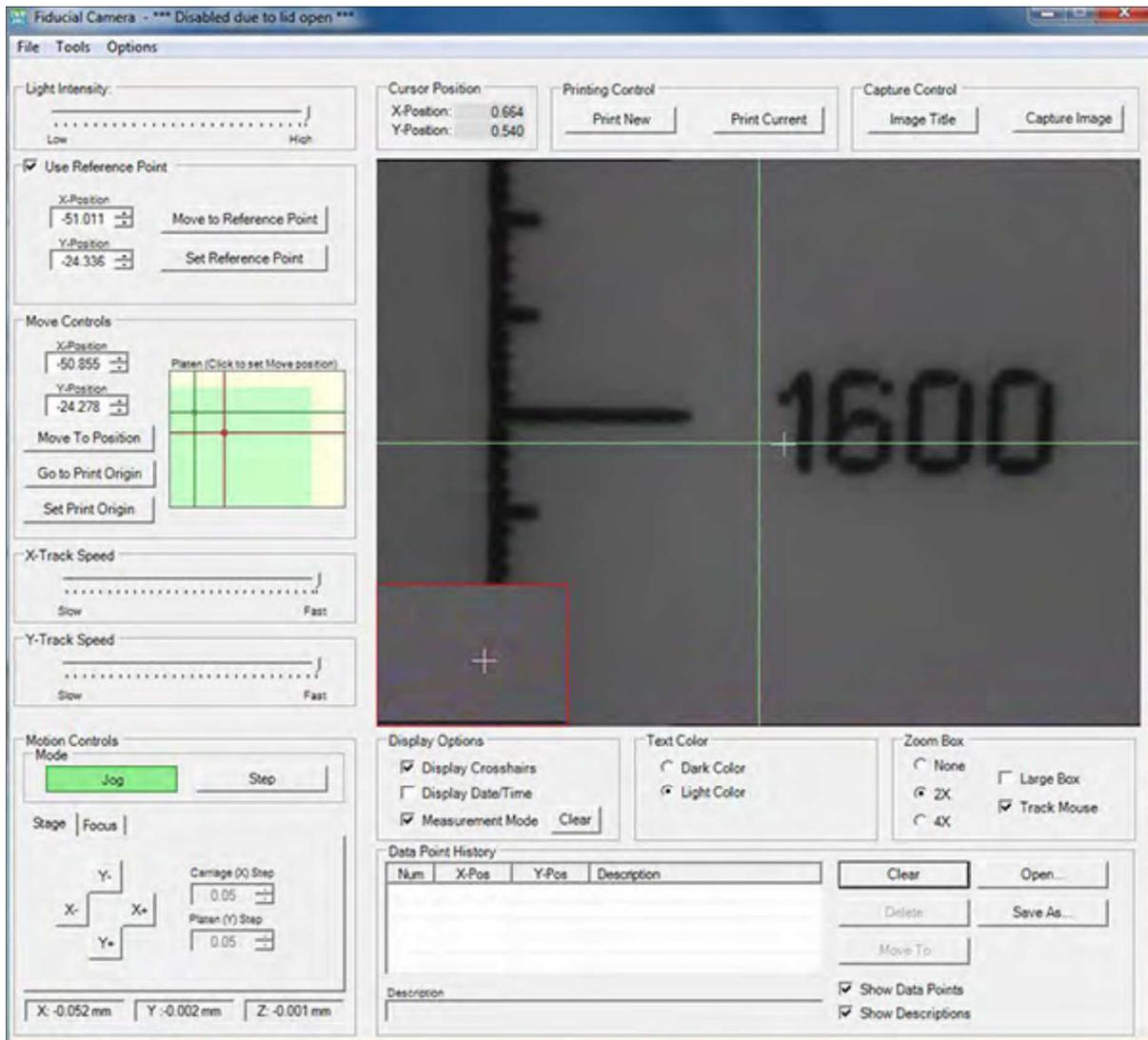


Figure A-4.- Fenêtre "Fiducial Camera" [II.86].

## Liste des figures

Figure I-1.- Barrière de Schottky entre deux nanocristaux. A gauche, la présence d'oxygène dans la surface augmente la barrière du potentiel. A droite, le nombre d'atomes d'oxygène est diminué en raison de la réaction du gaz réducteur [I.93]-[I.95].....	17
Figure I-2.- De gauche à droite : Feuille de Graphène ; Nanotube de Carbone Simple Paroi (SWCNT) ; Nanotube de Carbone Multi-Paroi (MWCNT) [I.104].....	19
Figure I-3.- Définition du vecteur de Chiralité $Ch$ représenté sur une feuille de graphène [I.105].....	20
Figure I-4.- Les trois types de configurations de CNTs. De gauche à droite : Armchair; Zigzag et Chiral [I.104]. ....	21
Figure I-5.- Réponse d'un SWCNT au $NH_3$ (à gauche) et au $NO_2$ (à droite) [I.100].....	28
Figure I-6.- Procédé thermique dans les MWCNTs utilisé par C. Cantalini et al. [I.101] (gauche), H.-Q. Nguyen et J.-S. Huh [I.131] (droite). ....	30
Figure I-7.- Schéma du mécanisme utilisée par Y. D. Lee et al. [I.136] pour appliquer le champ électrique aux MWCNTs (gauche). Mesures de courant et tension des MWCNTs avant et après le traitement électrique (droite).....	30
Figure I-8.- (a) Molécules de $NH_3$ sur un SWCNT, (b) Géométrie type 1, (c) Géométrie type 2 [I.139].....	32
Figure I-9.- (a) Schéma de la vue de face du circuit du résonateur. (b) Vue de dessus de l'échantillon du résonateur revêtu de nanotubes de carbone [I.102]. ....	39
Figure I-10.- Décalage de la fréquence de résonance (barres noires) et les constantes diélectriques (barres blanches) de divers gaz polaires et non polaires [I.102].....	39
Figure I-11.- Schéma du capteur de gaz avec MWCNTs. Une paire inductance-condensateur interdigité défini par photolithographie sur un PCB revêtu de cuivre [I.172]. ....	40

Figure I-12.- Antenne patch avec une charge (stub) contenant des PABS-SWCNTs (gauche). Mesure de la perte de retour, montrant un décalage de la fréquence de résonance de 300 MHz lorsqu'ils sont exposés à 25 ppm d'ammoniac (droite) [I.173].	41
Figure II-1.- Impression d'un circuit par technologie jet d'encre [II.1].	59
Figure II-2.- Antenne dipôle fabriquée par jet d'encre sur un substrat PET [II.50].	62
Figure II-3.- Antenne fabriquée par jet d'encre sur un substrat de Kapton en différentes configurations. Configuration planeaire (gauche), configuration convexe (centre), configuration concave (droite) [II.51].	63
Figure II-4.- Schéma du processus de fabrication d'une antenne imprimée par jet d'encre sur un substrat textile. (a) Vue en coupe de tissu polyester-coton standard. (b)-(d) l'étape de sérigraphie pour déposer la couche d'interface sur le dessus de polyester-coton. (e) l'étape du durcissement UV de la couche d'interface sérigraphié. (f)-(g) Impression jet d'encre de deux couches conductrices d'argent. (h) étape de durcissement thermique pour solidifier la couche d'argent imprimé. [II.52].	65
Figure II-5.- Ligne de transmission microruban avec du polystyrène sous-assemblé, avant d'activation par lumière (gauche). Antenne monopôle reconfiguré à partir de la ligne de transmission microruban grâce à une section de polystyrène activé par lumière (droite) [II.53].	66
Figure II-6.- Ligne de transmission microruban avec du polystyrène (avant l'activation par lumière). La ligne noire est une encre toner d'une imprimante de bureau qui correspond à la charnière (haut). La même ligne reconfigurée (après activation par lumière) en une antenne monopôle (bas) [II.53].	67
Figure II-7.- Antenne patch microruban avant l'activation (a) reconfiguré en une antenne monopôle après l'activation (b) [II.53].	68
Figure II-8.- Schéma de l'antenne 3D proposé avec la distribution de courant, montrant comment le rayonnement à partir des éléments de courant dans différentes directions aident à trouver un motif pratiquement isotrope (gauche). Antenne cube fabriqué avec une ouverture partielle, celle où l'électronique embarquée est visible (droite) [II.56].	69

Figure II-9.- Filtre imprimé par jet d'encre sur un substrat PEN (gauche). Filtre sur un substrat LCP fabriqué par gravure laser (droite) [II.61].	70
Figure II-10.- Organigramme des technologies jet d'encre [II.4].	71
Figure II-11.- Jet d'encre continu à déflexion binaire [II.4].	72
Figure II-12.- Jet d'encre continu à déflexion multiple [II.4].	72
Figure II-13.- Schéma de fonctionnement d'une buse thermique [II.4].	73
Figure II-14.- Structure d'une tête piézoélectrique [II.62].	74
Figure II-15.- Exemples de motifs imprimés avec PLEDs : (a) Multicolore (b) Niveaux de gris [II.83].	77
Figure II-16.- Imprimante Dimatix (gauche). Parties principales de l'imprimante (droite) [II.86].	79
Figure II-17.- Plateau de l'imprimante Dimatix.	80
Figure II-18.- Différentes résolutions de l'imprimante Dimatix [II.86].	81
Figure II-19.- Parties de la cartouche et tête d'impression [II.86].	82
Figure II-20.- Schéma du chariot d'impression [II.86].	82
Figure II-21.- Forme d'onde de base [II.86].	83
Figure II-22.- Forme d'onde : début [II.86].	84
Figure II-23.- Forme d'onde : Phase 1 [II.86].	84
Figure II-24.- Forme d'onde : Phase 2 [II.86].	85
Figure II-25.- Forme d'onde : Phase 3 [II.86].	85
Figure II-26.- Encre métallique (nanoparticules d'argent).	87
Figure II-27.- Distribution de taille des nanoparticules d'argent.	88

Figure II-28.- Encre Polymère : PEDOT:PSS - CNT .....	89
Figure II-29.- Processus de nettoyage d'un substrat kapton. ....	92
Figure II-30.- Machine où les substrats de kapton et alumine ont été soumis à un bain plasma ozone. ....	92
Figure II-31.- Des rouleaux mélangeurs (gauche). Agitateur magnétique et des barreaux magnétiques (droite).....	93
Figure II-32.- Cartouche et tête d'impression Dimatix [II.86].....	94
Figure II-33.- Processus de préparation de la cartouche et tête d'impression : (a) Aspiration de l'encre dans la seringue. (b) Installation du filtre. (c) Installation de l'aiguille. (d) Remplissage de la cartouche. (e) Enlèvement de la seringue. (f) Assemblage de la tête d'impression. [II.87]. ....	94
Figure II-34.- Paramètres de la cartouche configurés avant de lancer l'impression pour l'encre métallique.....	95
Figure II-35.- Forme d'onde utilisée pour l'encre métallique.....	96
Figure II-36.- Paramètres de la cartouche configurés avant de lancer l'impression pour l'encre polymère-CNTs.....	97
Figure II-37.- Forme d'onde utilisée pour l'encre polymère-CNTs.....	97
Figure II-38.- Design (fichier ".gds") du résonateur (gauche). Structure imprimée sur papier (droite).....	98
Figure II-39.- Deux types de lignes de transmission coplanaires imprimées sur kapton.....	99
Figure II-40.- Design (fichier ".gds") de la structure (gauche). Ligne coplaire en argent imprimée sur kapton (droite).....	99
Figure II-41.- Design (fichier ".gds") de la structure (gauche). Ligne coplaire en argent avec un motif des couches d'encre CNTs / polymère imprimé sur kapton (droite).....	99

Figure II-42.- Fichier “.gds” de la structure (gauche). Filtre passe bas imprimé sur alumine (droite).....	100
Figure III-1.- Représentation du SWCNT parallèle à un plan de masse et le modèle circuit présenté par Burke [III.1]......	111
Figure III-2.- Modèle circuit proposé pour un paquet de nanotubes de carbone [III.6].....	112
Figure III-3.- Schéma des lignes des SWCNTs imprimées. (a) variation de la résistivité et de l'épaisseur en fonction du nombre de couches et (b) Résultats des mesures I-V des lignes de largeur variable [III.9]. .....	113
Figure III-4.- Cellule unitaire et son circuit équivalent (gauche). Circuit équivalent pour deux cellules unitaires en parallèle avec des effets de couplage (droite) [III.10]......	114
Figure III-5.- Représentation et structure de test. Circuit équivalent proposé à l'air (gauche). Circuit équivalent à éléments variables proposé sous exposition au NO <sub>2</sub> (droite) [III.11]....	114
Figure III-6.- Rouleaux de Papier. ....	117
Figure III-7.- Goutte d'eau agrandie sur un substrat de papier hydrophobe.....	117
Figure III-8.- Cavité résonante fendue [III.19]. .....	118
Figure III-9.- Différentes cavités disponibles et leurs valeurs de fréquences de caractérisation [III.21]. .....	119
Figure III-10.- Echantillons d'un motif carré imprimé sur papier avec 1 et 2 couches d'encre métallique déposées.....	123
Figure III-11.- Schéma du système de mesure à 4 pointes.....	123
Figure III-12.- Cas particulier et le plus commun de mesure à quatre pointes. ....	124
Figure III-13.- Gauche: profilomètre DEKTAK XT. Droite: méthode de mesure de l'épaisseur. ....	125
Figure III-14.- Cavités en cuivre utilisées pour la méthode de résonateur diélectrique [III.25]. ....	127

Figure III-15.- Motifs carrés imprimées avec notre encre d'argent pour les caractériser. ....	128
Figure III-16.- Vue transverse d'une ligne de transmission microruban. ....	131
Figure III-17.- Motifs carrés de 1 cm par 1 cm de CNT/polymère imprimés sur papier avec différents nombres de couches .....	133
Figure III-18.- Résistance surfacique pour différents nombres de couches de CNT/polymère. ....	134
Figure III-19.- Epaisseur des différents nombres de couches de CNT/polymère imprimées.	134
Figure III-20.- Conductivité pour différents nombres de couches de CNT/ polymère. ....	135
Figure III-21.- Lignes coplanaires imprimées par jet d'encre avec un gap rempli par des couches de l'encre CNT/polymère. Nombre de couches imprimées: a) 30, b) 40, c) 50, d) 60. ....	137
Figure III-22.- Système de mesure sous pointes. ....	137
Figure III-23.- Comparaison entre la simulation et la mesure des lignes de transmission coplanaires avec un gap rempli par un motif d'encre de CNT/polymère avec un nombre variable de couches imprimées .....	138
Figure III-24.- Lignes microruban imprimées par jet d'encre avec un gap rempli par des couches d'une encre CNT / polymère. Nombre de couches imprimées: a) 30, b) 40, c) 60.	138
Figure III-25.- Système de mesure avec une cellule Wiltron.....	139
Figure III-26.- Comparaison entre la simulation et la mesure des lignes de transmission microruban avec un gap rempli par un motif d'encre de CNT/polymère avec un nombre variable de couches imprimées .....	140
Figure III-27.- Schéma de Résonateur en U.....	140
Figure III-28.- Comparaison entre la simulation et la mesure des résonateurs avec un gap rempli par un motif d'encre de CNT/polymère avec un nombre variable de couches imprimées. ....	141

Figure III-29.- Structure de test, a) Ligne coplanaire imprimée entièrement en argent, b) Ligne coplanaire avec un gap rempli avec notre encre contenant des CNTs [III.29]. .....	143
Figure III-30.- Modélisation par un quadripôle d'un tronçon de ligne de longueur « dz ». ..	143
Figure III-31.- Lignes coplanaires : sans CNT (haut), avec CNT (bas) [III.29]. .....	145
Figure III-32.- Ligne de transmission CPW et modèle circuit équivalent du gap de CNT [III.29]. .....	147
Figure III-33.- Simulation d'un élément avec une conductivité de $2 \cdot 10^5$ S/m [III.29]. .....	148
Figure III-34.- Simulation d'un élément avec une conductivité de $2 \cdot 10^8$ S/m [III.29]. .....	149
Figure III-35.- Schéma de la division d'une ligne d'argent imprimée par jet d'encre. ....	150
Figure III-36.- Comparaison des paramètres S entre la ligne coplanaire entière (en rouge) et de ceux obtenus par chainage entre les deux parties symétriques $T_{IL}$ et $T_{IR}$ (en bleu). ....	151
Figure III-37.- Lignes coplanaires d'argent imprimées par jet d'encre avec longueurs : A) $L_1=2000\mu\text{m}$ . B) $L_2=L_1 + \Delta L = 2100\mu\text{m}$ . ....	151
Figure III-38.- Représentation de la deuxième ligne $L_2$ avec son modèle circuit. ....	152
Figure III-39.- Comparaison entre le modèle circuit (en bleu) et les mesures (en rouge) pour un motif d'argent. ....	153
Figure III-40.- Les deux étapes de fabrication d'une ligne coplanaire avec des CNTs : A) Impression de la ligne (avec gap) en argent. B) Déposition des couches de CNTs sur le gap. ....	153
Figure III-41.- Eléments caractéristiques calculés R, L, C du motif de CNT. ....	154
Figure III-42.- Comparaison entre le modèle circuit et la mesure d'une ligne coplanaire avec un gap rempli par un motif d'encre des CNTs .....	155
Figure III-43.- Comparaison entre le modèle circuit et la mesure d'une ligne coplanaire avec un gap rempli par 20 couches d'encre des CNTs. ....	156

Figure III-44.- Comparaison entre le modèle circuit et la mesure d'une ligne coplanaire avec un gap rempli par 30 couches d'encre des CNTs.....	156
Figure III-45.- Comparaison entre le modèle circuit et la mesure d'une ligne coplanaire avec un gap rempli par 40 couches d'encre des CNTs.....	157
Figure III-46.- Comparaison entre le modèle circuit et la mesure d'une ligne coplanaire avec un gap rempli par 60 couches d'encre des CNTs.....	157
Figure IV-1.- Antenne patch avec une charge (stub) contenant des couches de PABS-SWCNTs (gauche). Mesure de la perte de retour, montrant un décalage de la fréquence de résonance de 300 MHz lorsqu'ils sont exposés à 25 ppm d'ammoniac (droite) [IV.4].....	168
Figure IV-2.- Schéma du design du capteur proposé par Lee et al. [IV.5].	169
Figure IV-3.- Mesure du décalage de fréquence en fonction du temps pour trois concentrations différentes [IV.5].....	170
Figure IV-4.- A gauche : Schéma conceptuel du capteur RFID. A droite : Conception du module RFID sur un substrat souple (papier) : (a) la configuration ; (b) photo de la structure avec des couches de SWCNTs imprimées par jet d'encre comme une charge [IV.8].....	171
Figure IV-5.- Le coefficient calculé de la puissance de réflexion du RFID avec des couches de SWCNT avant et après le flux de gaz [IV.8].	171
Figure IV-6.- Capteur à base de nanomatériaux de carbone imprimé entièrement par jet d'encre sur un substrat souple polymère de Kapton HN [IV.13].	172
Figure IV-7.- Schéma du capteur résistif conçu [IV.14].....	174
Figure IV-8.- Réponse du film de MWCNTs à 100 ppm d'ammoniac - NH <sub>3</sub> (gauche) et à 100 ppm de dioxyde d'azote - NO <sub>2</sub> (droite) pour différents conditions de gravure à plasma d'oxygène [IV.14].	174
Figure IV-9.- Réponse du film de MWCNTs - PANI à 100 ppm d'ammoniac - NH <sub>3</sub> (gauche) et à 100 ppm de dioxyde d'azote - NO <sub>2</sub> (droite) avec un temps de gravure à plasma d'oxygène de 60s [IV.14].....	175

Figure IV-10.- Réponse du film de MWCNTs – PEDOT : PSS à 100 ppm d’ammoniac - NH <sub>3</sub> (gauche) et à 100 ppm de dioxyde d’azote - NO <sub>2</sub> (droite) avec un temps de gravure à plasma d’oxygène de 60s [IV.14].	175
Figure IV-11.- Structure du capteur chimio résistif imprimé par jet d'encre [IV.17].	177
Figure IV-12.- Sensibilité du capteur imprimé soumis à différents espèces volatiles pour des concentrations variables entre 50 et 500 ppm [IV.17].	178
Figure IV-13.- Structures de capteurs conçus (a) Type A: couverture du polymère sur les CNTs et (b) Type B: composite CNT / polymère imprimé sur les électrodes en argent [IV.18].	179
Figure IV-14.- Sensibilité des capteurs imprimés (a) de type A et (b) de type B à divers composés organiques volatils et pour des concentrations variant entre 50-1000 ppm [IV.18].	180
Figure IV-15.- (a) Design des résonateurs. (b) Vue du capteur entièrement imprimé par jet d'encre. Le dépôt d'encre transparente à base de CNTs se trouve dans le diffuseur gauche [IV.21].	181
Figure IV-16.- Principe de détection sans fil de concentration de gaz avec un capteur sans copeaux [IV.21].	182
Figure IV-17.- Ligne avec Stub en Argent sur Papier.	183
Figure IV-18.- Ligne avec Stub en Argent avec élément sensible sur Papier.	184
Figure IV-19.- Paramètres S <sub>11</sub> de la ligne avec stub sur papier. Comparaison entre les réponses d’une structure sans et avec CNTs (encre CNT/polymère).	185
Figure IV-20.- Paramètres S <sub>21</sub> de la ligne avec stub sur papier. Comparaison entre les réponses d’une structure sans et avec CNTs (encre CNT/polymère).	186
Figure IV-21.- Représentation de deux cas du motif contenant l’élément sensible placé à deux endroits différents sur le stub.	186

Figure IV-22.- Paramètres $S_{21}$ de la ligne avec stub sur papier avec l'élément sensible placé à l'origine du stub (structure A sur la Figure IV-21). Comparaison entre les réponses d'une structure avec 20 et 40 couches imprimées d'encre CNT/polymère et pour une variation de 10% de la valeur de leur conductivité. ....	187
Figure IV-23.- Paramètres $S_{21}$ de la ligne avec stub sur papier avec l'élément sensible placé à l'extrémité du stub (structure B sur la Figure IV-21). Comparaison entre les réponses d'une structure avec 20 et 40 couches imprimées d'encre CNT/polymère et pour une variation de 10% de la valeur de leur conductivité. ....	188
Figure IV-24.- Résonateur en Argent sur Papier.....	189
Figure IV-25.- Résonateur en Argent avec élément sensible sur Papier.....	190
Figure IV-26.- Paramètres $S_{11}$ du résonateur sur papier. Comparaison entre les réponses d'une structure sans et avec CNTs (encre CNT/polymère).....	191
Figure IV-27.- Paramètres $S_{21}$ du résonateur sur papier. Comparaison entre les réponses d'une structure sans et avec CNTs (encre CNT/polymère).....	192
Figure IV-28.- Représentation de deux cas du motif contenant l'élément sensible placé à deux différents endroits sur le résonateur. ....	192
Figure IV-29.- Paramètres $S_{21}$ du résonateur sur papier avec l'élément sensible placé au centre du résonateur (structure A sur la Figure IV-28). Comparaison entre les réponses d'une structure à 20 et 40 couches imprimées d'encre CNT/polymère et pour une variation de 10% de la valeur de leur conductivité. ....	193
Figure IV-30.- Paramètres $S_{21}$ du résonateur sur papier avec l'élément sensible placé aux extrémités du résonateur (structure B sur la Figure IV-28). Comparaison entre les réponses d'une structure à 20 et 40 couches imprimées d'encre CNT/polymère et pour une variation de 10% de la valeur de leur conductivité. ....	194
Figure IV-31.- Structures fabriquées sur papier par impression par jet d'encre.....	194
Figure IV-32.- Ligne avec Stub en Argent sur Kapton.....	195
Figure IV-33.- Ligne avec Stub en Argent avec élément sensible sur Kapton. ....	196

Figure IV-34.- Paramètres $S_{11}$ de la ligne avec stub sur kapton. Comparaison entre les réponses d'une structure sans et avec CNTs (encre CNT/polymère).....	197
Figure IV-35.- Paramètres $S_{21}$ de la ligne avec stub sur kapton. Comparaison entre les réponses d'une structure sans et avec CNTs (encre CNT/polymère).....	198
Figure IV-36.- Résonateur en Cuivre sur Kapton. ....	199
Figure IV-37.- Résonateur en Cuivre avec élément sensible sur Kapton. ....	199
Figure IV-38.- Paramètres $S_{11}$ du résonateur sur kapton. Comparaison entre les réponses d'une structure sans et avec CNTs (encre CNT/polymère).....	200
Figure IV-39.- Paramètres $S_{21}$ du résonateur sur kapton. Comparaison entre les réponses d'une structure sans et avec CNTs (encre CNT/polymère).....	201
Figure IV-40.- Structures fabriquées sur kapton par gravure mécanique. ....	202
Figure IV-41.- Cellule de test et caractérisation sous gaz (gauche). Les trois parties constituant la cellule : socle, support de connexion et capot (droite) [IV.22].....	203
Figure IV-42.- Conception de la cellule sur HFSS. Nous distinguons les trois parties : socle, support et capot. ....	205
Figure IV-43.- Simulations d'une ligne de transmission microruban. Comparaison des paramètres $S_{11}$ en tenant en compte la cellule ou pas. ....	205
Figure IV-44.- Simulations d'une ligne de transmission microruban. Comparaison des paramètres $S_{21}$ en tenant en compte la cellule ou pas. ....	206
Figure IV-45.- Capteur basé sur la ligne avec stub et la cellule de caractérisation conçue à l'IMS. ....	207
Figure IV-46.- Paramètres $S_{21}$ (magnitude) du capteur basé sur la ligne avec stub.....	208
Figure IV-47.- Paramètres $S_{21}$ (phase) du capteur basé sur la ligne avec stub. ....	208
Figure IV-48.- Paramètres $S_{11}$ du stub avec élément sensible sur kapton. Comparaison entre les réponses des simulations et mesures.....	209

Figure IV-49.- Paramètres $S_{21}$ du stub avec élément sensible sur kapton. Comparaison entre les réponses des simulations et mesures.....	209
Figure IV-50.- Paramètres $S_{11}$ du stub sans élément sensible sur kapton. Comparaison entre les réponses des simulations et mesures.....	210
Figure IV-51.- Paramètres $S_{21}$ du stub sans élément sensible sur kapton. Comparaison entre les réponses des simulations et mesures.....	210
Figure IV-52.- Premier design des électrodes en argent liées avec des couches d'élément actif. ....	212
Figure IV-53.- Deuxième design des électrodes en argent liées avec des couches de CNTs.	213
Figure IV-54.- Echantillons fabriqués de la structure : électrodes + élément sensible.....	213
Figure IV-55.- Réponse à une variation du taux d'humidité relative de 10% à 40%. ....	215
Figure IV-56.- Réponse à une variation du taux d'humidité relative de 10% à 60%. ....	216
Figure IV-57.- Réponse de l'encre PEDOT : PSS à différentes concentrations de $CO_2$ . ....	217
Figure IV-58.- Réponse de l'encre CNTs / PEDOT : PSS à différentes concentrations de $CO_2$ . ....	218
Figure IV-59.- Comparaison des réponses des encres PEDOT : PSS et CNTs / PEDOT : PSS à une concentration de 100 ppm de $CO_2$ . ....	219
Figure IV-60.- Comparaison des réponses des encres PEDOT : PSS et CNTs / PEDOT : PSS à une concentration de 500 ppm de $CO_2$ . ....	220
Figure IV-61.- Paramètres $S_{11}$ des simulations de la ligne avec stub sur papier. Comparaison entre les réponses pour différentes valeurs de conductivité du motif contenant des CNTs/polymère. ....	222
Figure IV-62.- Paramètres $S_{21}$ des simulations de la ligne avec stub sur papier. Comparaison entre les réponses pour différentes valeurs de conductivité du motif contenant des CNTs/polymère. ....	223

Figure IV-63.- Paramètres $S_{11}$ des simulations de la ligne avec stub sur kapton. Comparaison entre les réponses pour différentes valeurs de conductivité du motif contenant des CNTs/polymère. ....	224
Figure IV-64.- Paramètres $S_{21}$ des simulations de la ligne avec stub sur kapton. Comparaison entre les réponses pour différentes valeurs de conductivité du motif contenant des CNTs/polymère. ....	225
Figure IV-65.- Paramètres $S_{11}$ des simulations du résonateur sur papier. Comparaison entre les réponses pour différentes valeurs de conductivité du motif contenant des CNTs/polymère. ....	226
Figure IV-66.- Paramètres $S_{21}$ des simulations du résonateur sur papier. Comparaison entre les réponses pour différentes valeurs de conductivité du motif contenant des CNTs/polymère. ....	226
Figure IV-67.- Paramètres $S_{11}$ des simulations du stub sur papier. Comparaison entre les réponses pour différentes valeurs de conductivité du motif contenant des CNTs/polymère (10 couches).....	228
Figure IV-68.- Paramètres $S_{21}$ des simulations du stub sur papier. Comparaison entre les réponses pour différentes valeurs de conductivité du motif contenant des CNTs/polymère (10 couches).....	229
Figure IV-69.- Paramètres $S_{11}$ des simulations du résonateur sur kapton. Comparaison des réponses pour différentes valeurs de conductivité du motif contenant des CNTs/polymère (10 couches).....	230
Figure IV-70.- Paramètres $S_{21}$ des simulations du résonateur sur kapton. Comparaison des réponses pour différentes valeurs de conductivité du motif contenant des CNTs/polymère (10 couches).....	230

## Liste des tableaux

Tableau I-1.- Espèces détectées avec des capteurs à base d'oxyde d'étain. ....	11
Tableau I-2.- Espèces détectées avec des capteurs à base d'oxyde de titane dopés.....	14
Tableau I-3.- Propriétés générales des nanotubes de carbone. Les meilleures performances sont marquées avec *.....	22
Tableau I-4.- Paramètres calculés pour l'adsorption de NH <sub>3</sub> et NO <sub>2</sub> dans un SWCNT (10,0) avec 80 atomes de carbone.....	32
Tableau I-5.- Propriétés structurales et électroniques calculées d'absorption des molécules de gaz CO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> et SO <sub>2</sub> d'un Si-SWCNT (8, 0) [I.143]. ....	34
Tableau II-1.- Caractéristiques physiques de l'encre Nanogap 4101.....	88
Tableau II-2.- Caractéristiques de l'encre Poly-ink HC.....	90
Tableau III-1.- Dimensions des cavités résonantes (en millimètres) : Rayon, Hauteur et l'épaisseur maximale de la fente. ....	120
Tableau III-2.- Dimensions des feuilles de papier commerciales. ....	120
Tableau III-3.- Valeurs trouvées pour la caractérisation du papier à 4,3 GHz. ....	120
Tableau III-4.- Paramètres de substrats de papier caractérisés [III.24]......	121
Tableau III-5.- Valeurs moyennes de R <sub>□</sub> pour des échantillons avec une et deux couches d'argent imprimées.....	124
Tableau III-6.- Valeurs moyennes d'épaisseur pour des échantillons avec une et deux couches d'argent imprimées.....	125
Tableau III-7.- Valeurs de conductivité calculées pour une et deux couches d'argent imprimées.....	126

Tableau III-8.- Dimensions et Fréquence de résonance des cavités métalliques pour des Résonateurs Diélectriques. ....	128
Tableau III-9.- Conductivité pour une et deux couches imprimées d'argent à 13,173 GHz .	129
Tableau III-10.- Conductivité pour une et deux couches imprimées d'argent à 9,879 GHz..	129
Tableau III-11.- Valeurs des éléments $R$ , $L$ et $C$ du modèle circuit d'un motif de 200 $\mu\text{m}$ pour différents nombres de couches déposées.....	158
Tableau IV-1.- Résultats de mesures pour différents concentrations.....	169
Tableau IV-2.- Réponses aux gaz $\text{NH}_3$ et $\text{NO}_2$ (100 ppm) à température ambiante des capteurs avec des couches de MWCNTs-polymère. Détails de polymères et de solvants de dopage utilisés avec leurs sensibilités correspondantes.....	176
Tableau IV-3.- Coordonnées des pics de la courbe montrée dans la Figure IV-24. ....	191
Tableau IV-4.- Coordonnées des pics de la courbe montrée dans la Figure IV-33. ....	201
Tableau IV-5.- Valeurs de résistance mesurées pour les structures : électrodes en argent plus cinquante couches du PEDOT : PSS.....	214
Tableau IV-6.- Valeurs de résistance mesurées pour les structures : électrodes en argent plus cinquante couches du PEDOT : PSS / CNTs. ....	214
Tableau IV-7.- Coordonnées des maxima et minima sur les courbes montrées dans la Figure IV-62. ....	223
Tableau IV-8.- Coordonnées des maxima et minima sur les courbes montrées dans la Figure IV-66. ....	227



## Résumé:

Le marché des capteurs de gaz n'a pas cessé d'évoluer depuis ces dernières décennies en passant d'une technologie basée principalement sur des oxydes métalliques vers des nouveaux matériaux nanostructurés. En effet, les applications actuelles demandent des capteurs robustes, à faible consommation d'énergie, faible coût, conformables, sensibles et sélectives. Dans ce contexte, la recherche des matériaux sensibles à base de nanostructures de carbone, ainsi que des nouvelles technologies de fabrication (permettant la miniaturisation et la conformabilité des dispositifs) est nécessaire. Une de solutions actuellement à l'étude concerne l'utilisation de matériaux innovants tels que les nanotubes de carbone (CNTs). Dans ce manuscrit, les CNTs sont présentés ainsi que leurs très bonnes propriétés électriques et mécaniques. Leurs dimensions nous donnent une surface spécifique considérable et donc, la possibilité d'une grande sensibilité. Leur aptitude à être fonctionnalisés avec différents radicaux fait qu'ils puissent être sélectifs à une espèce donnée.

Parmi les technologies émergentes apparues récemment, l'impression par jet d'encre est une technologie de déposition des couches minces très utilisée actuellement, car elle reste versatile grâce à sa facilité d'utilisation. La résolution et les possibilités d'impression sur différents types de substrat qu'on dispose, restent des atouts très importants.

Un aspect très important qui a été peu étudié est la modélisation des couches minces des éléments sensibles. Concernant les couches imprimées des solutions contenant des nanotubes de carbone, très peu de travaux ont été répertoriés actuellement, et les modèles existants sont assez complexes. Dans nos travaux, nous nous concentrons sur la modélisation des couches minces sous la forme de motifs imprimés par jet d'encre. Des couches de solutions contenant des nanotubes de carbone sont déposées dans des structures RF, dans le but de pouvoir les appliquer dans la détection des gaz.

Mots clés : Modélisation, circuit équivalent, nanotubes de carbone, caractérisation RF, impression par jet d'encre

## **Inkjet based RF gas sensor design using carbon nanotubes**

### Abstract :

The gas sensor domain has continued to evolve over the past few decades by moving primarily from a technology based on metal oxides to new nanostructured materials. Indeed, for modern applications in today's world robust sensors with low power consumption, low cost, conformable, sensitive and selective is desirable. In this context, mark-sensitive materials based on carbon nanostructures, as well as new manufacturing technologies (allowing miniaturization and conformability devices) is required. One solution which is currently under consideration is the use of innovative materials such as carbon nanotubes (CNTs) which exhibit very good electrical and mechanical properties. Their dimensions give us a considerable surface area and hence the possibility of high sensitivity. Their ability to be functionalized with different groups makes them very selective to react with a particular target gas.

Amongst the emerging technologies, inkjet printing deposition of a very thin film is currently in use as it remains versatile because of its ease of use. The resolution and printing possibilities on different types of substrate have remains very important assets.

A very important aspect that has been considered very less is the modeling of thin film sensing elements. Regarding printed layers solutions containing carbon nanotubes, very few works have been currently listed, and the existing models are quite complex. In this work, modeling of thin layers in the form of patterns printed by inkjet has been studied and experimental verifications and their analyses have been carried out successfully.

Specific emphasis has been laid on the layers of solutions containing carbon nanotubes deposited in RF structures for application in the detection of gases.

Keywords : Modelling, equivalent circuit, carbon nanotubes, RF characterization, ink-jet printing