

N° d'ordre : **2888**

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

par **Hatem RMILI**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : **électronique**

**ÉTUDE, RÉALISATION ET CARACTÉRISATION D'UNE ANTENNE PLAQUÉE
EN POLYANILINE FONCTIONNANT À 10 GHz**

Soutenue le : 27 novembre 2004

Après avis de :

MM.

J. P. TRAVERS, Directeur de recherche au CNRS
A. BELHADJ MOHAMED, Maître de conférence à l'INRS

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

MM.

T. LILI, Professeur à la F. S. T.
J. P. PARNEIX, Professeur à l'ENSCP
J. L. MIANE, Professeur à l'Université Bordeaux I
H. ZANGAR, Professeur à la F. S. T.

**Président
Examineurs**

Dédicace

A mon père **Malek**,

A ma mère **Béhija**,

A mes sœurs **Sonia** et **Linda** et mon frère **Khaled**,

A ma chère **Chaima**,

A tous ceux qui me sont chers,

A tous ceux qui militent pour une humanité solidaire et prospère.

Remerciements

Ce travail a été effectué dans le cadre d'une cotutelle de thèse entre l'Université Tunis El Manar et l'Université Bordeaux I. Il a été réalisé au laboratoire PIOM (Physique de l'Interaction Onde-Matière) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux et au laboratoire Réseaux et Systèmes de Communication de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis - (unité Microondes et Applications de la Faculté de Sciences de Tunis). Je tiens à remercier :

Monsieur le Professeur Jean-Paul PARNEIX pour m'avoir accueilli dans son laboratoire à l'ENSCP et pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Monsieur le Professeur Ammar BOUALLAGUE pour m'avoir accueilli dans son laboratoire à l'ENIT.

Monsieur le Professeur Taïb LILI pour avoir présidé le jury de thèse.

Monsieur le Professeur Jean-Louis MIANE pour avoir orienté mes recherches et pour son aide constante et ses encouragements.

Monsieur le Professeur Habib ZANGAR pour avoir dirigé ma thèse et éclairé mes recherches.

Monsieur le Directeur de recherche Jean-Pierre TRAVERS, pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.

Monsieur le maître de conférence (HDR) Abdellatif BEL HADJ MOHAMED, pour avoir accepté d'assurer la tâche de rapporteur.

Mes sincères remerciements vont aux Messieurs Gilles RUFFIE et Fabrice BONNAUDIN pour leur aide dans les mesures expérimentales.

Je remercie également Madame Michèle LE DIRAISON, pour son aide documentaire.

Je tiens à remercier chaleureusement tous les membres du PIOM qui m'ont aidé toujours avec grande sympathie.

Enfin, je remercie tous mes amis de la résidence universitaire avec lesquels j'ai passé des moments formidables.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur les polymères conducteurs	5
Introduction	7
I. Présentation générale des polymères conducteurs	7
I. 1. Structure électronique	7
I. 2. Processus de dopage.....	7
I. 3. Conductivité électronique	8
I. 3. 1. Structure de bande.....	8
I. 3. 2. Défauts topologiques, solitons, polarons.....	10
I. 3. 3. Transport de charges.....	11
I. 4. Mécanismes de transport de charges	13
I. 4. 1. Systèmes désordonnés.....	14
I. 4. 2. Systèmes de type métallique.....	16
I.5. Comportement hyperfréquence des polymères conducteurs et composites	18
I. 5. 1. Théorie de la percolation.....	19
I. 5. 2. Théorie du milieu effectif.....	21
I. 5. 2. Aspects phénoménologiques des propriétés électriques des polymères conducteurs et des composites.....	21
II. Exemple d'un polymère conducteur : la polyaniline	23
II. 1. Structure	23
II. 2. Synthèse	24
II. 2. 1. Mise en « solution » : Dispersion de polyaniline.....	25
II. 2. 2. Dopage direct d'une dispersion de polyaniline.....	25
II. 2. 3. Dopage indirect : Protonation d'un film en milieu acide.....	26
II. 2. 4. Etirement mécanique des films.....	27
III. Applications potentielles des polymères conducteurs	28
Bibliographie du chapitre I	29

Chapitre II : Caractérisation hyperfréquence de la polyaniline...31

Introduction	33
I. Méthodes de caractérisation micro-ondes des matériaux	34
I. 1. Méthode de la cavité résonante	35
I. 1. 1. Historique.....	35
I. 1. 2. Principe.....	35
I. 1. 3. Théorie des faibles perturbations.....	36
I. 1. 4. Perturbation par un échantillon diélectrique : Mesure de permittivité.....	38
I. 1. 5. Perturbation par un échantillon conducteur : Mesure de conductivité.....	39
I. 2. Méthode de la cellule à effet de bout	40
I. 2. 1. Principe.....	40
I. 2. 2. Détermination de la permittivité.....	41
I. 2. 3. Mesure du coefficient de réflexion.....	43
I. 2. 4. Etalonnage de la sonde et mesure.....	44
I. 3. Méthode de réflexion / transmission	46
I. 3. 1. Mesure en guide d'onde.....	46
I. 3. 2. Mesure à l'aide d'une ligne triplaque.....	48
I. 4. Méthode en espace libre	49
I. 5. Méthodes de modélisations numériques	50
I. 6. Caractérisation des milieux hétérogènes	50
II. Détermination de la conductivité des films en polyaniline	51
II. 1. Conductivité statique	51
II. 2. Conductivité micro-ondes	52
II. 2. 1. Mesure en cavité à 3,94 GHz.....	52
II. 2. 2. Mesure en réflexion/transmission dans la bande X.....	55
II. 2. 3. Mesure de l'impédance de surface dans la bande X.....	59
II. 3. Etude de l'évolution de la conductivité micro-onde de la polyaniline au cours de la formation d'un film	61
II. 3. 1. Mesure sur des solutions : Bande 100 MHz – 5 GHz.....	61
II. 3. 2. Mesure sur des films : Bande 18 GHz – 110 GHz.....	63
Conclusion	65
Bibliographie du chapitre II	66

Chapitre III : Les antennes plaquées en polyaniline : Théorie et modélisation par HFSS	67
Introduction	69
I. Les antennes plaquées	70
I. 1. Géométrie	70
I. 2. Méthodes d'excitation	70
I. 2. 1. Antennes à alimentation directe	70
I. 2. 2. Antennes à alimentation sans contact	72
I. 3. Antennes réseaux	73
I. 4. Analyse théorique	74
II. Simulations réalisées	77
II. 1. Antenne à alimentation directe par microruban	78
II. 1. 1. Modélisation par HFSS	78
II. 1. 2. Effet de la conductivité	79
II. 1. 3. Effet de la permittivité	83
II. 1. 4. Effet de la profondeur de pénétration	86
II. 2. Antenne à ligne enterrée	89
II. 2. 1. Modélisation par HFSS	89
II. 2. 2. Caractéristiques du rayonnement	90
Conclusion	93
Bibliographie du chapitre III	94

Chapitre IV : Les antennes plaquées en polyaniline : Réalisation et caractérisation expérimentale	95
Introduction	97
I. Réalisation d'une antenne rectangulaire à ligne enterrée	97
I. 1. Paramètres de l'antenne	97

I. 2. Impression des films en polyaniline par sérigraphie	98
I. 2. 1. La sérigraphie.....	98
I. 2. 2. Impression des patches en polyaniline.....	100
II. Caractérisation de l'antenne	101
II. 1. Calibration	101
II. 2. Performances de l'antenne	102
II. 2. 1. Adaptation de l'antenne.....	102
II. 2. 2. Mesure du gain.....	103
II. 2. 3. Diagrammes de rayonnement.....	106
Conclusion	109
Conclusion générale	111

Introduction générale

Les antennes plaquées ont été proposées dans les années soixante dix pour remplacer les antennes guides d'ondes (antennes paraboliques, cornets...).

Les antennes plaquées sont des structures planaires qui présentent plusieurs avantages : dimensions réduites, faibles masse et encombrement, possibilité de réaliser des antennes conformes, des antennes réseaux, des polarisations différentes,... et surtout un coût réduit de fabrication par les techniques de circuits imprimés. Elles peuvent être implantées sur des véhicules, des avions, des missiles, des satellites, des bateaux,...contribuant au développement rapide de la télécommunication, des radars, de la navigation, de la téléphonie mobile....

Ces antennes possèdent également des inconvénients : faible bande passante (1 à 5 %), gain restreint, faible puissance admissible (quelques dizaines de Watts), forte influence de la qualité du substrat diélectrique sur les performances, rayonnement parasite dû à l'alimentation et aux ondes de surface ...

Actuellement, les travaux de recherches sur les antennes plaquées sont très nombreux afin d'améliorer leurs performances (gain, bande passante, diagramme de rayonnement ...), le procédé de fabrication ainsi que les matériaux utilisés (céramiques, polymères, composites...)

D'autre part, les polymères conducteurs intrinsèques (PCI), apparus eux aussi dans les années 70, (Polyaniline (Pani), Polypyrrole (PPy), Polythiophène (Pth)...) sont devenus des candidats possibles pour des applications en microélectronique. Parmi ces matériaux, la polyaniline (Pani) est le premier polymère conducteur commercialisé grâce à sa bonne stabilité à l'air et à la chaleur et son faible coût. Les applications potentielles de la Pani sont diverses : blindage électromagnétique, condensateurs, capteurs, emballage anti-statique, revêtement anti-corrosion...

La polyaniline est obtenu aujourd'hui sous sa forme conductrice en dispersion dans des solvants ce qui permet une mise en œuvre facile. Les niveaux de conductivité atteints (jusqu'à 100 000 S/m) deviennent suffisants pour qu'on puisse envisager son utilisation dans des structures micro ruban de petites dimensions. Des dispositifs microondes fonctionnant dans les bandes centimétriques pourraient être réalisés à bas coût pour des applications dans des réseaux locaux ou en télécommunications.

Dans ce contexte, notre travail consiste à fabriquer par sérigraphie des antennes plaquées en remplaçant le résonateur métallique (cuivre, argent, or) par un polymère conducteur, la polyaniline précisément.

Au cours du premier chapitre de ce mémoire, nous présentons des généralités sur les polymères conducteurs concernant leur structure électronique, les processus de dopage, la conductivité ainsi que les mécanismes de transport de charges les plus connus. Ensuite nous nous intéresserons à la polyaniline en particulier (sa structure, les méthodes de synthèse). Enfin, nous présentons les applications potentielles des polymères conducteurs en microélectronique.

Le chapitre II, présente la caractérisation du continu aux ondes millimétriques de films de Pani ainsi que le suivi de l'évolution de leurs paramètres électriques au cours de leur formation. L'utilisation efficace de la Pani comme élément rayonnant d'une antenne plaquée nécessite la détermination de ses propriétés électriques en hyperfréquence, au voisinage de la fréquence de résonance de l'antenne ($F = 10$ GHz). Nous décrivons les principales méthodes de caractérisation micro-ondes des matériaux isotropes, anisotropes, homogènes et hétérogènes.

Nous présentons dans le chapitre III, les résultats de simulations réalisées pour une antenne à alimentation directe par microruban ainsi qu'une antenne à ligne enterrée. Les simulations sont réalisées sur des patches en Pani de propriétés similaires aux films fabriqués, et sur des patches en cuivre pour comparaison. Des

généralités sur les antennes plaquées (principe de fonctionnement, moyens d'excitation, analyse théorique) seront aussi présentées dans le premier paragraphe de ce chapitre, et nous montrerons par ailleurs, l'effet des paramètres électriques du film en polyaniline (conductivité σ , permittivité ϵ) et de l'épaisseur sur les performances de l'antenne.

Le chapitre IV de ce mémoire, présente les conditions de réalisation des antennes plaquées en Pani ainsi que leur caractérisation expérimentale. Les performances des antennes (gain, bande passante, coefficient de réflexion, diagrammes de rayonnement,...) sont mesurées à 10 GHz, pour des patchs rayonnants en Pani d'épaisseur 100 μm , de conductivité 6000 S/m et de permittivité 6000. Ces valeurs sont déterminées expérimentalement et prises en compte dans nos simulations.

Chapitre I

GÉNÉRALTÉS SUR LES POLYMÈRES CONDUCTEURS

Introduction

I. Présentation générale des polymères conducteurs

I. 1. Structure électronique

I. 2. Processus de dopage

I. 3. Conductivité électronique

I. 3. 1. Structure de bande

I. 3. 2. Défauts topologiques, solitons, polarons

I. 3. 3. Transport de charges

I. 4. Mécanismes de transport de charges

I. 4. 1. Systèmes désordonnés

I. 4. 2. Systèmes de type métallique

I. 5. Comportement hyperfréquence des polymères conducteurs et composites

I. 5. 1. Théorie de la percolation

I. 5. 2. Théorie du milieu effectif

I. 5. 3. Aspects phénoménologiques des propriétés électriques des polymères conducteurs et des composites

II. Exemple d'un polymère conducteur : la polyaniline

II. 1. Structure

II. 2. Synthèse

II. 2. 1. Mise en « solution » : Dispersion de polyaniline

II. 2. 2. Dopage direct d'une dispersion de polyaniline

II. 2. 3. Dopage indirect : Protonation d'un film en milieu acide

II. 2. 4. Étirement mécanique des films

III. Applications potentielles des polymères conducteurs

Introduction

Les polymères, à la différence des métaux, sont connus pour leurs propriétés d'isolation électrique. Mais la découverte en 1977 de A. J. Heeger, A. G. Mac Diarmid et H. Shirakawa [1] (lauréats du prix Nobel de chimie de l'année 2000) du premier polymère conducteur, le polyacétylène, a modifié ce point de vue. En effet, il suffit que le polymère soit conjugué, c'est-à-dire que sa chaîne principale comporte une alternance de simples et doubles liaisons, et qu'il soit « dopé », ce qui consiste à modifier sa structure électronique par oxydation ou par réduction pour apporter sur la chaîne des électrons ou des trous. Ainsi, les porteurs de charges formés peuvent se déplacer le long de la chaîne du polymère d'où son comportement conducteur.

I. Présentation générale des polymères conducteurs

I. 1. Structure électronique

L'étude fondamentale structurale des polymères conducteurs a été fondée sur le polyacétylène. Il est donc plus commode d'étudier sa structure électronique. La chaîne polymère du trans-polyacétylène est formée d'atomes de carbone liés entre eux alternativement par une liaison simple (σ) et une liaison double (π) plus courte (*figure I.1*).



Figure I.1 : Structure conjuguée du trans-polyacétylène.

Ces atomes de carbones de la chaîne polymère sont hybridés sp^2 et possèdent un électron de valence non apparié dans une orbitale de symétrie $2p_z$. Le recouvrement de ces orbitales atomiques crée une « super orbitale » moléculaire. Grâce à cette super orbitale, les électrons peuvent circuler, en donnant naissance à des phénomènes de conduction électronique à haute température.

I. 2. Processus de dopage

Un polymère conjugué ne devient conducteur qu'après création d'un défaut ou excès de charges dans sa super orbitale moléculaire. Par analogie avec la physique des semi-conducteurs inorganiques, les mécanismes d'injection ou d'extraction de charges ont été appelés « dopage ». Le dopage chimique est réalisé :

- * soit par des réactions d'oxydo-réduction pour tous les polymères conjugués;
- * soit par des réactions acide-base dans le cas de la polyaniline.

Le taux de dopage est généralement de l'ordre de 10 % à 30 %.

Par ailleurs, des contre-ions, appelés dopants, sont insérés le long de la chaîne polymère pour assurer l'électroneutralité. Le polymère est donc transformé en un sel constitué de la chaîne polymère chargée positivement ou négativement et de contre-ions (*figure I.2*).

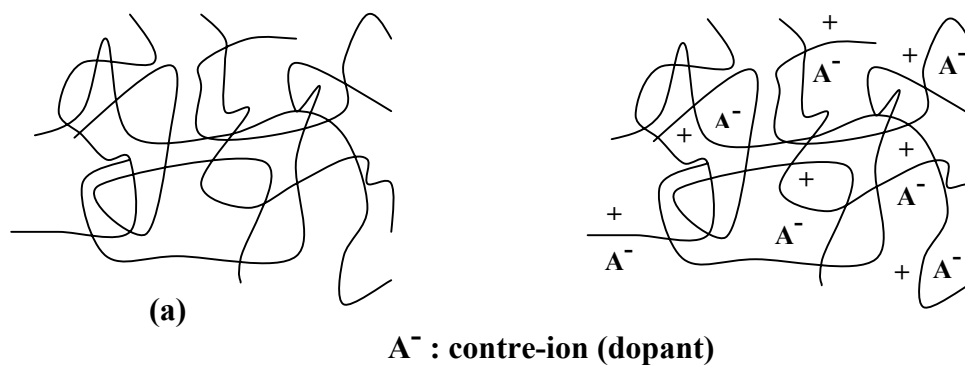


Figure I.2 : Processus de dopage d'un polymère conducteur :
 (a) : polymère conjugué non dopé ; (b) : polymère conjugué dopé; sel conducteur (polymère chargé + dopant).

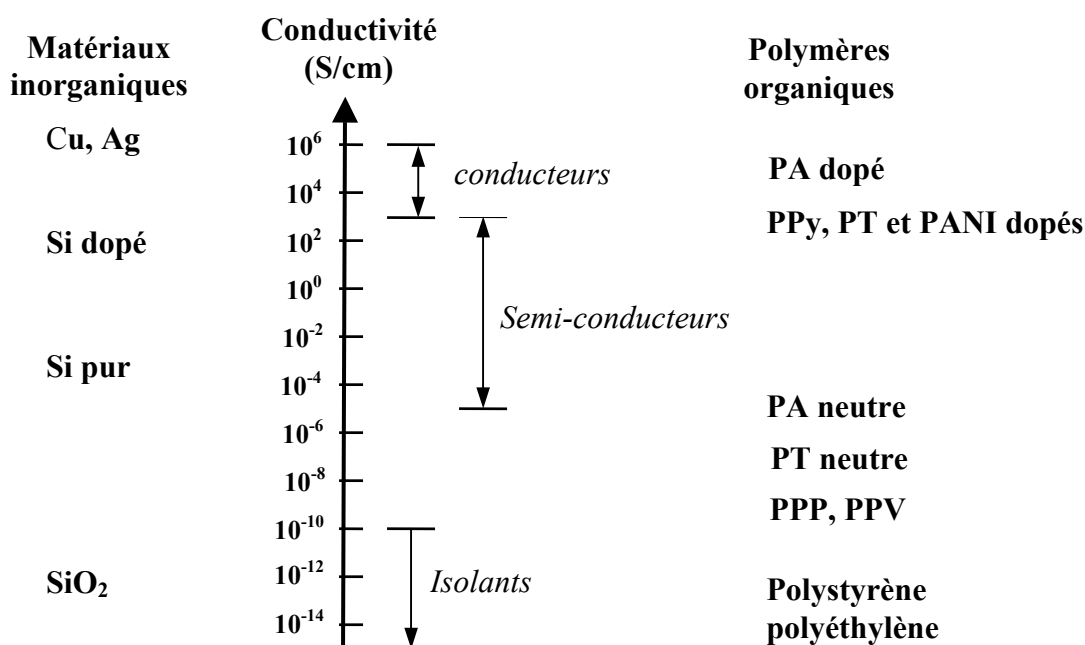


Figure I.3 : Ordre de grandeurs de la conductivité des principaux polymères conjugués à l'état neutre et dopé (PA : Polyacétylène Trans, PT : Polythiophène, PPP : Polyparaphénylène, PPV : Poly(para-phénylène vinylène), PPy : Polypyrrole).

I. 3. Conductivité électronique

I. 3. 1. Structure de bande

La présence d'électrons délocalisés sur l'ensemble du squelette de la macromolécule, confère aux systèmes conjugués des propriétés originales par rapport aux systèmes saturés :

- la délocalisation des électrons π induit une rigidité de la molécule ou d'une partie de la molécule, et inversement une distorsion de la planéité des systèmes induit une diminution de la conjugaison;

- une forte réactivité chimique liée à une forte affinité électronique (AI) et au faible potentiel d'ionisation (PI);
- l'existence de transitions optiques dans le visible;
- une forte réaction aux champs magnétiques due à l'existence d'électrons mobiles sur la chaîne : forte susceptibilité diamagnétique et déplacement important des signaux de RMN pour les molécules aromatiques ;
- les influences électriques se propagent facilement d'une partie de la molécule à l'autre; d'où une grande polarisabilité et une conductivité plus aisée.

D'autre part, certaines propriétés moléculaires des matériaux polymères conducteurs dépendent de la longueur effective de conjugaison, qui est différente de la longueur réelle de la macromolécule. En particulier, pour le polyacétylène, le diagramme des orbitales moléculaires (niveau π) évolue avec l'accroissement de la taille de polyènes conjugués (*figure I.4*).

Au fur et à mesure que la taille de la molécule augmente :

- l'écart entre chacun des niveaux $\pi - \pi^*$ diminue ;
- la différence d'énergie entre les niveaux High Occupied Molecular Orbitals (HOMO)-Lowest Unoccupied Molecular Orbitals (LUMO) diminue.

A la limite de la chaîne infinie, les orbitales moléculaires deviennent indiscernables et constituent une bande d'énergie. Si bien que, les propriétés électriques des polymères conducteurs peuvent être décrites dans le cadre de la théorie des bandes (bande de valence et bande de conduction séparées par une bande interdite) dans la mesure où le milieu est organisé et périodique.

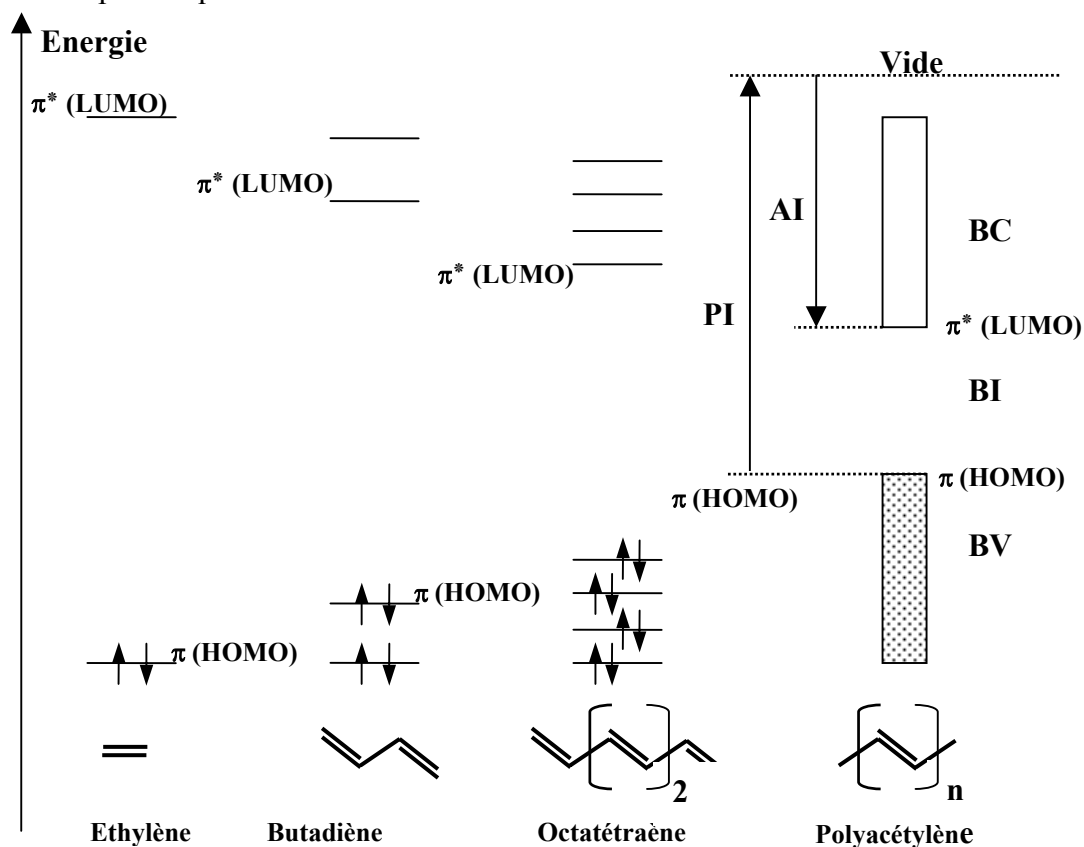


Figure I.4: Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille de polyènes conjugués [2].

I. 3. 2. Défauts topologiques, solitons, polarons

Dans une même chaîne de polymère conducteur, des domaines se trouvant dans deux états fondamentaux différents peuvent cohabiter et donnent lieu à des défauts topologiques situés entre deux domaines (*figure I.5-b*). Ces défauts topologiques ont des propriétés originales, ce sont des radicaux libres qui peuvent se mouvoir facilement le long de la chaîne. L'énergie de formation de tels défauts est plus faible (0,41 eV) que l'énergie de création de porteurs libres à travers la bande interdite (0,7 eV) [3]. De plus, il n'est pas localisé sur un atome de carbone mais s'étend sur environ 7 atomes de carbones (*figure I.5-c*) [3]. A cause de l'extension de ce défaut, la barrière d'énergie de saut d'un site à l'autre est faible, de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$ eV; elle permet un transport aisé de ce défaut à des températures supérieures à 40K. Ce défaut, appelé soliton, qui consiste en une rupture de symétrie de la chaîne, est un état électronique localisé dans la bande interdite (*figure I.5-b*).

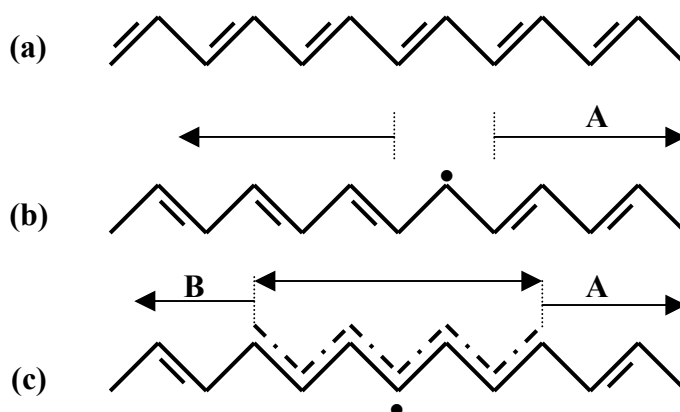


Figure I.5: Le polyacétylène : (a) structure du trans-polyacétylène ; (b) création d'un soliton suite à la présence de deux domaines de configuration d'alternance différentes (phases A et B) ; (c) limite du domaine d'extension du soliton (environ 7 atomes de carbone selon A. J. Heeger [4]).

L'isomère trans du polyacétylène présente deux formes résonantes équivalentes d'un point de vue énergétique. Cette situation est cependant exceptionnelle. En effet, dans la plupart des polymères conducteurs comme le polyparaphénylène (PPP), on n'a pas deux états dégénérés. L'alternance de type A et l'alternance de type B ont des énergies différentes [5]. L'extraction d'un électron du sommet de la bande de valence du PPP, crée un défaut électronique (radical cation de spin demi-entier) qui ne se délocalise qu'au niveau de quelques unités monomères seulement (*figure I.6*). Cette délocalisation partielle induit une déformation structurale locale de la chaîne de polymère. On appelle polaron ce radical cation partiellement délocalisé. La formation d'un polaron est énergétiquement très favorable: 0,03 eV dans le PPP ou 0,12 eV dans le polypyrrole (PPy).

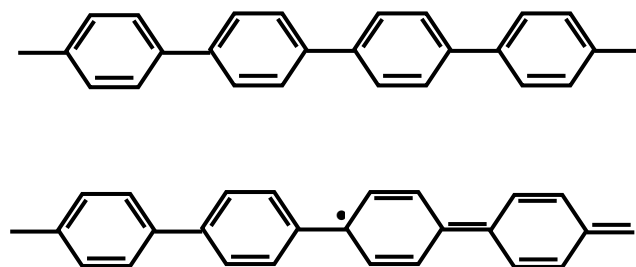


Figure I.6: Formation d'un polaron dans le cas du polyparaphénylène (PPP).

Lors de la deuxième oxydation d'une chaîne polymère conducteur (*figure I.7*), deux cas peuvent se présenter :

- soit il se forme un nouveau polaron sur une partie de la chaîne du polymère de manière totalement indépendante ;
- soit le polaron précédemment créé perd un nouvel électron : on passe donc d'un radical cation à un dication qui lui ne possède pas de spin. Ce dication appelé bipolaron, provoque également une déformation structurale, à laquelle on associe des niveaux d'énergie dans la bande interdite.

La formation d'un bipolaron implique que l'énergie gagnée par la modification de la distorsion locale du réseau soit supérieure à la répulsion coulombienne des deux charges : La distorsion autour d'un bipolaron est encore plus grande qu'autour d'un polaron.

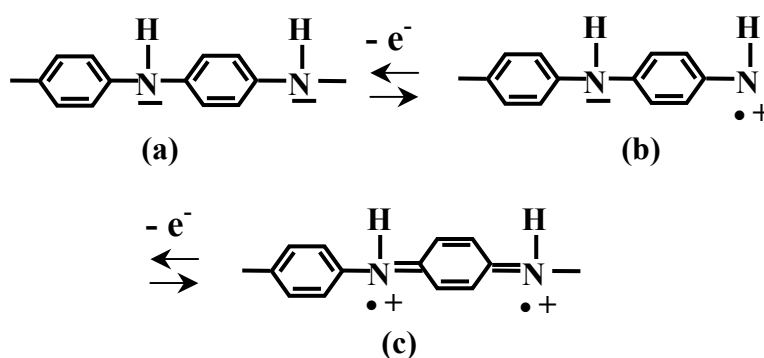


Figure I.7: Mécanismes de formation du polaron (b) et du bipolaron (c) dans la chaîne de polyaniline.

I. 3. 3. Transport de charges

Les polymères conducteurs intrinsèques (P.C.I.) sont des milieux désorganisés mais il existe des zones cristallines très petites à l'intérieur de ce milieu amorphe. A la différence de la conduction électronique dans les semi-conducteurs, la conduction dans les P.C.I., est souvent appelée « conduction redox » parce qu'elle résulte du transfert de charge lié à des processus d'oxydation ou de réduction, processus conduisant à la création de polarons et bipolarons.

En général, la structure d'un échantillon réalisé à partir d'un polymère conducteur s'organise en un réseau de fibres interpénétrées contenant des chaînes de polymères. La conduction macroscopique dans un film de polymère conducteur est la superposition des conductions entre les chaînes et entre les fibres avec la conduction à l'intérieur de la chaîne (*figure I.8*).

Le mécanisme de transport associé à la conduction intra-chaînes est à caractère unidimensionnel, alors que celui associé aux conductions inter-chaînes et inter-fibres est tridimensionnel.

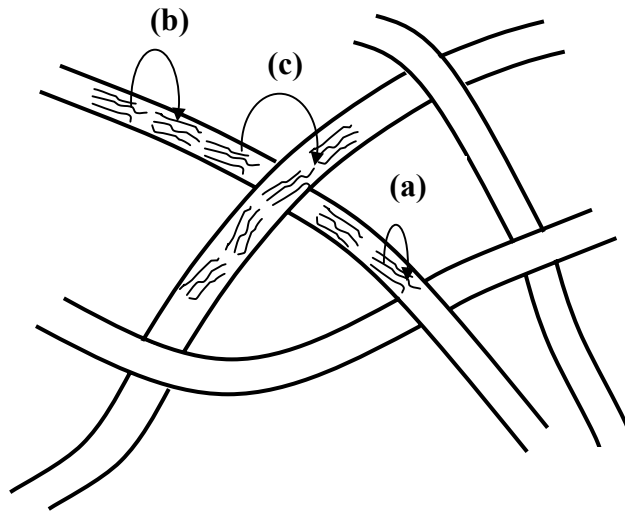


Figure I.8 : Schéma décrivant l'effet de la structure du polymère conducteur sur la conduction électrique; (a) : conduction intra-chaînes, (b) : conduction-interchaînes, (c) : conduction inter-fibres.

Transport dans les chaînes de polymères conducteurs

Le dopage de la chaîne de polymère conjugué par un agent oxydo-réducteur fait apparaître des charges sur des séquences conjuguées.

Dans le cas du polyacétylène, les défauts topologiques, se transforment sous l'action du dopage, en défauts chargés (carbocations ou carbanions) et assurent le transport de charge le long de la chaîne. La conductivité électrique du matériau va dépendre de la mobilité de ces porteurs de charges. Les propriétés de transport vont dépendre du taux de dopage. Ceci est vrai à faible concentration mais à forts dopages, ces défauts interagissent et se recouvrent ; la « structure de bande » est alors modifiée et on tend vers un recouvrement des fonctions d'ondes et donc vers un comportement métallique. Les porteurs de charges sont alors des électrons délocalisés et l'on observe une augmentation importante de la mobilité.

Pour les autres polymères conducteurs (PPP, PPy...), le dopage se traduit en terme de « structure de bande » par l'apparition d'états énergétiques intermédiaires correspondant aux polarons et bipolarons. Ces porteurs de charge possèdent des mobilités dépendant de l'énergie de distorsion. Ils sont localisés et répartis sur des domaines comportant quelques unités monomères seulement. Ces domaines restent isolés dans le cas d'un dopage faible, et une énergie importante est nécessaire pour que les charges puissent franchir le gap : On se trouve typiquement dans le cas d'un isolant. Pour des taux de dopages supérieurs, ces états localisés du milieu désordonné peuvent se recouvrir. La mobilité des charges est alors facilitée, et les niveaux polaroniques se fondent dans les bandes pour aboutir à un comportement métallique (*figure I.9*).

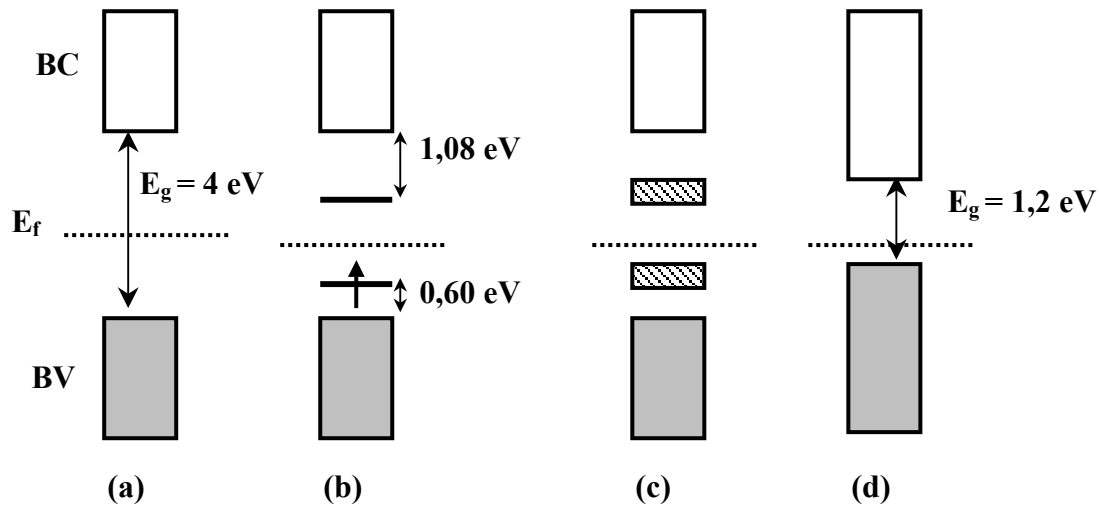


Figure I.9: Evolution de la structure de bandes du PPy en fonction du dopage : (a) non dopé ; (b) dopage intermédiaire ; (c) dopage fort ; (d) dopage très élevé (hypothétique) [6].

Transport dans les films réels

Le transport intramoléculaire est ainsi assuré dans les polymères conducteurs par des défauts se propageant le long des chaînes. Ces chaînes sont organisées en fibrilles plus ou moins cristallisées et les fibrilles en films. Il reste deux étapes à franchir pour les porteurs de charge, le saut d'une chaîne à une autre puis le saut entre deux fibrilles.

Le saut inter-chaîne est assisté par phonons. Il doit nécessairement impliquer la présence d'un autre défaut sur la chaîne voisine. La distance inter-chaînes influence donc la conductivité macroscopique. Le saut d'un porteur de charge d'une fibrille à l'autre est assuré par Effet Tunnel Activé.

Les mécanismes de sauts assistés par phonons et le désordre, dominant en général les propriétés de transport macroscopique. Ces sauts sont dépendants de la température et de la fréquence. Cependant, un dopage élevé ainsi qu'un dopant approprié permettent de limiter fortement ces dépendances pour se rapprocher d'un comportement de type métallique.

I. 4. Mécanismes de transport de charges

La conductivité σ d'un matériau est donnée par la relation :

$$\sigma = ne\mu \quad (\text{I-1})$$

où n est le nombre de porteurs de charges (électrons de conduction) par unité de volume, e la charge de l'électron et μ sa mobilité.

- Dans le cas d'un métal « classique », n est constant (de l'ordre de $10^{23} \text{ e}^-/\text{cm}^3$) et la mobilité μ , résultant de l'interaction électron-phonons, est reliée à la température T par la relation suivante,

$$\mu = T^{-n} \quad (\text{I-2})$$

Du fait de l'augmentation de l'agitation thermique avec la température, σ est une fonction décroissante de la température.

- Dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque, n est thermiquement activé. Quand la température s'élève, la conductivité σ croît. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\sigma \propto \exp\left[-\frac{E_g}{2kT}\right] \quad (\text{I-3})$$

où E_g est la largeur de la bande interdite et k la constante de Boltzmann ($k = 1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$).

- Dans un semi-conducteur extrinsèque, la conductivité est essentiellement contrôlée par la densité n de porteurs de charge ($n = 10^{14}$ à 10^{21}), c'est-à-dire le dopage.
- Dans le cas des polymères conjugués, la conductivité est influencée par les deux paramètres qui sont la densité de porteurs de charge n , et leur mobilité μ . Elle est régie par deux mécanismes de transport :
 - o le transport intra-chaîne avec une mobilité qui dépend de l'extension des états polaroniques localisés. La conduction est unidimensionnelle ;
 - o le transport inter-chaîne caractérisé par des énergies d'activation dépendant de la structure microscopique des chaînes voisines. La conductivité est de type métallique et le transport est à caractère tridimensionnel.

I. 4. 1. Systèmes désordonnés

Nous considérons dans ce paragraphe les polymères conducteurs ayant des conductivités inférieures à 100 S/m (polypyrrole, polythiophène, polyaniline). Notons qu'il s'agit des polymères les plus étudiés et les plus utilisés dans des applications, en raison de leur stabilité à l'air. Dans ce domaine de conductivité, le polymère peut être considéré comme un semi-conducteur.

La conductivité d'un polymère conducteur décroît exponentiellement lorsque la température diminue. La variation est de type exponentielle, mais avec un exposant pour la température inférieur à 1. La loi d'évolution est de type :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\alpha\right) \quad (\text{I-4})$$

avec $\alpha = 1/2$ ($\alpha = 1$ pour un semi-conducteur intrinsèque). σ_0 et T_0 sont des constantes.

La loi de comportement en température serait donc plus proche de celle d'un semi-conducteur intrinsèque (équation (I-3)), pour lequel le nombre de porteurs est thermiquement activé. Or dans un polymère conducteur, comme dans un métal, le nombre de porteurs de charges ne dépend pas de la température. La dépendance en température de la conductivité est alors liée à celle de la mobilité des porteurs de charges : elle diminue vers les basses températures, alors qu'elle augmente dans le cas d'un métal.

Nous présentons succinctement les principaux modèles de conduction décrivant l'évolution de la conductivité statique en fonction de la température :

Modèle VRH (Variable Range Hopping)

La relation (I-4) est caractéristique des lois de comportement rencontrées dans les *milieux désordonnés*. Ce type de loi est généralement attribué à un mécanisme de conduction par saut de portée variable entre états localisés (*variable range hopping*); il en résulte que T_0 est une constante dont la valeur est liée à la plus haute barrière énergétique rencontrée par une charge lors du transport par sauts. Développé par Mott [7], ce modèle décrit le saut d'un porteur de charge d'un état localisé à un autre état localisé, le plus énergétiquement favorisé qui n'est pas forcément le voisin le plus proche; d'où cette notion de saut à portée variable.

Dans ce modèle la dépendance de la conductivité vis-à-vis de la température est donnée par la relation :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{n+1}} \right] \quad (\text{I-5})$$

où n est la dimensionnalité du transport de charges.

Dans le cadre des polymères conducteurs, ce modèle, bien que qualitativement satisfaisant, conduit à des valeurs physiquement aberrantes pour les paramètres microscopiques qui lui sont associés, dont T_0 .

Modèle CELT (Charging Energy Limited Tunneling)

Défini par Sheng et al. [8], le modèle CELT (effet tunnel de charge limité) a été originellement développé pour décrire les phénomènes de transport dans les métaux granulaires dans lesquels la conduction se produit entre îlots très conducteurs de petites tailles dispersés dans une matrice isolante. L'évolution de la conductivité en température est de type :

$$\ln \sigma \propto T^{-1/2} \quad (\text{I-6})$$

Récemment, Zuppiroli, Bussac et al. [9] ont adaptés le modèle CELT aux polymères conducteurs en mettant en évidence l'importance des contre-ions dopants dans les mécanismes de conduction de charges. Le mécanisme dominant est plutôt un transfert de charges entre différents segments conducteurs, qu'entre des états localisés. Les modifications apportées, concernent l'effet de l'hétérogénéité du dopage dans les systèmes conjugués désordonnés tridimensionnels sur la nature de l'état conducteur, et sur l'origine et les caractéristiques des grains conducteurs ainsi que sur la conduction transverse interchaîne par effet tunnel.

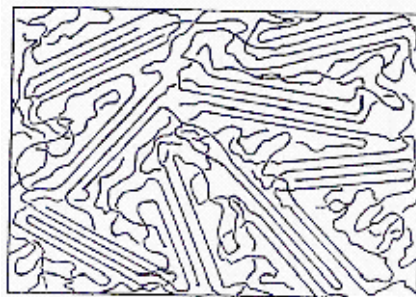


Figure I.10 : Schéma d'un polymère conducteur montrant la présence de zones ordonnées (conductrices) dispersées dans un milieu désordonné (moins conducteur) [10].

Les îlots conducteurs sont décrits en terme d'**amas polaroniques**; c'est-à-dire de régions fortement dopées résultant d'une distribution régulière des contre-ions, au sein desquelles le mouvement des porteurs de charges entre chaînes polymères adjacentes a lieu par effet tunnel assisté par les dopants. La conductivité est gouvernée par un mécanisme de saut entre ces amas polaroniques très conducteurs séparés par des zones désordonnées à plus faible conductivité (**figure I.10**). Dans ce cadre, la température caractéristique de Mott T_0 s'exprime comme une fonction de la distance moyenne s entre amas polaroniques, de leur diamètre moyen d et de l'énergie de répulsion coulombienne entre deux polarons U :

$$T_0 = \frac{8U}{k} \frac{s^2}{d^2} \frac{1}{\frac{1}{2} + \frac{s}{d}} \quad (\text{I-7})$$

avec k constante de Boltzmann.

I. 4. 2. Systèmes de type métallique

Contrairement aux systèmes faiblement dopés ($\sigma < 10^2$ S/m), où les porteurs de charges (polarons ou bipolarons) sont situés aux voisinages des dopants, et la conduction se fait par sauts entre états électroniques localisés, les matériaux fortement dopés possédant des conductivités plus élevées ($\sigma > 10^2$ S/m), et un comportement métallique (voir l'exemple du Polyacétylène (**figure I.11**)).

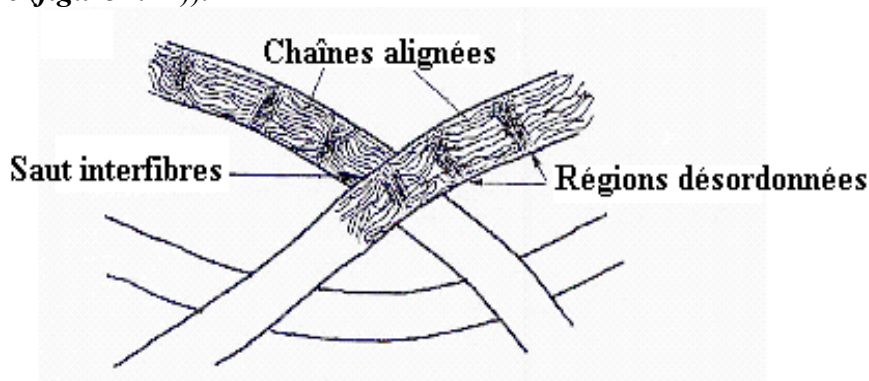


Figure I.11 : Schéma de la structure du polyacétylène fortement dopé selon Ehinger [11].

Avec un même taux de dopage, il est possible d'obtenir des conductivités différentes en fonction de l'organisation des contre-ions le long de la chaîne.

Si on a une répartition régulière, le milieu sera plus conducteur que si la répartition est aléatoire. Dans le cas de la polyaniline, le taux de dopage maximum est de 1 contre-ion pour 3 monomères aniline, la proximité des contre-ions permet un bon recouvrement des fonctions d'ondes des polarons (ou bipolarons) d'où une conductivité élevée.

L'obtention de zones présentant une répartition régulière des contre-ions dépend fortement du couple dopant-solvant et des conditions de mise en œuvre du dopage.

Le régime métallique est mis en évidence en étudiant la variation de l'énergie d'activation réduite

$$W(T) = \frac{\Delta \ln \sigma}{\Delta \ln T} \quad (\text{I-8})$$

en fonction de la température :

- dans le régime métallique $W(T)$ présente une pente positive, et négative dans le régime semiconducteur ;
- au voisinage de la transition, $W(T)$ s'annule.

Les mesures de l'énergie d'activation réduite W , réalisées par Yoon [12] sur des échantillons de Pani, confirme ce type de comportement (*figure I.12*).

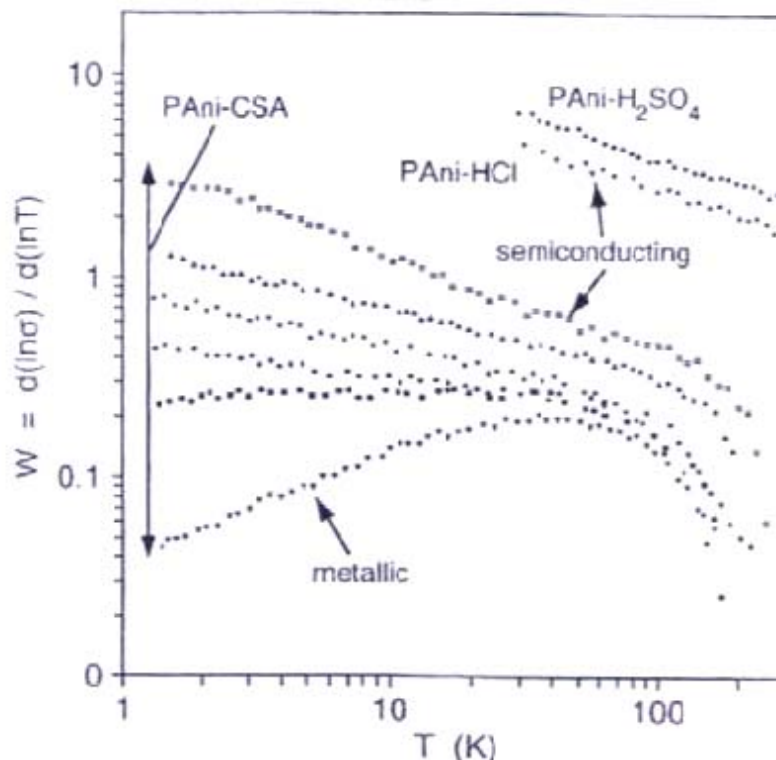


Figure I.12 : Variation de l'énergie d'activation réduite W à basses températures pour six échantillons de polyaniline dopées à l'acide camphorsulfonique à différents taux de dopage, et pour deux échantillons de Pani dopées à l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique, respectivement [12].

I. 5. Comportement hyperfréquence des polymères conducteurs et composites

Le dopage variable et plus ou moins réussi des polymères conducteurs conduit à des matériaux dont la conductivité peut varier sur plusieurs ordres de grandeurs (10^{-3} S/m à 10^5 S/m). Le comportement fréquentiel de ces matériaux reste assez uniforme. Il peut schématiquement être représenté par les courbes de la *figure I.13*.

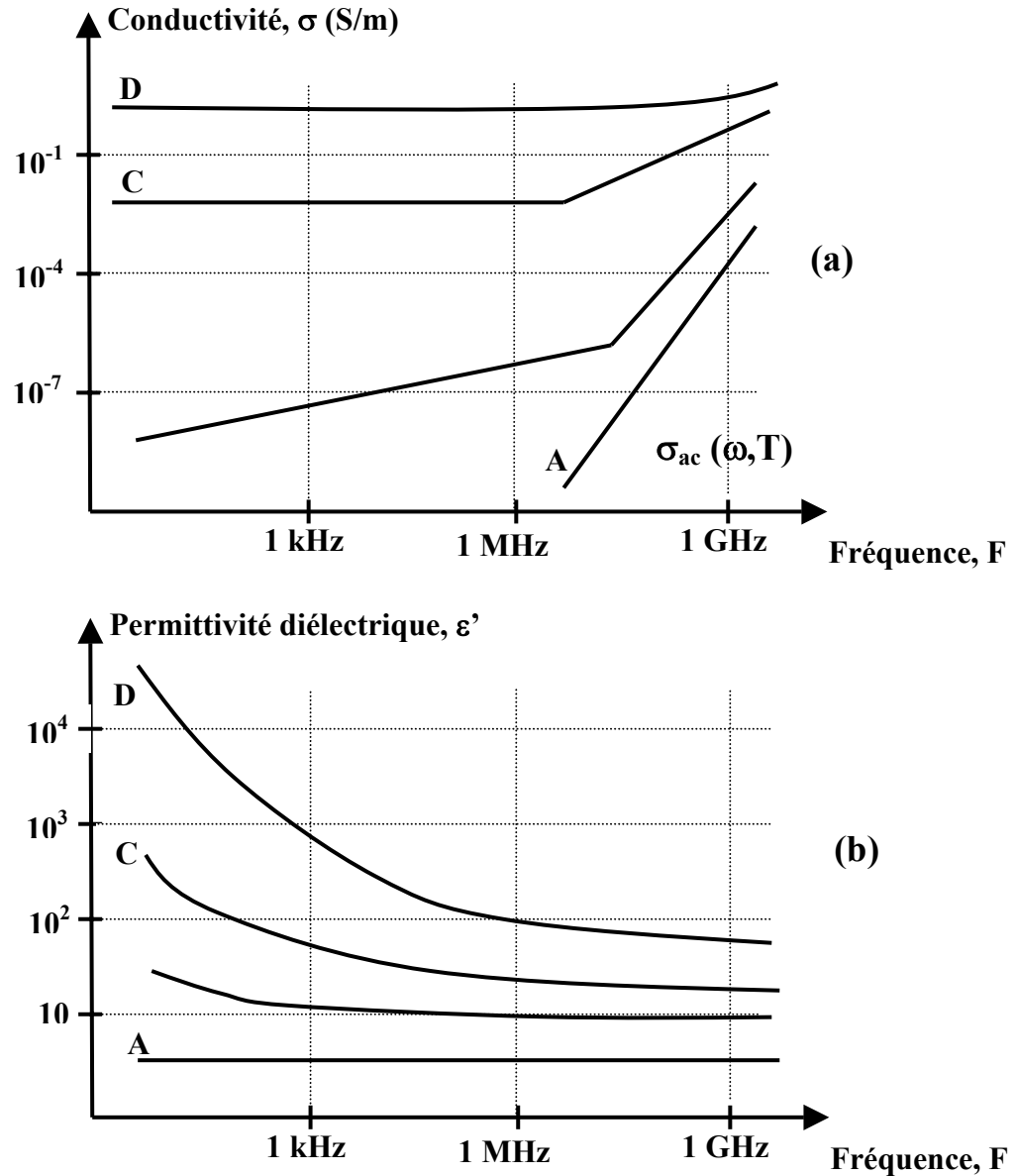


Figure I.13 : Evolution en fonction de la fréquence, pour différents taux de dopage du polymère, de : a) la conductivité σ , et b) la constante diélectrique ϵ' d'après Parneix [13] (A : non dopé, B : très faiblement dopé ; C : faiblement dopé ; D : fortement dopé).

On retrouve ce même type de comportement dans des composites formés d'inclusions conductrices (en polymère ou métal) et d'une matrice isolante. Il a été démontré que les films de polymères conducteurs présentent ce type de structures où des zones (de 10 à 50 nm) très conductrices sont séparées par un milieu moins conducteur [10].

Ce comportement a pour origine deux phénomènes physiques : percolation liée au taux d'inclusions conductrices et conductivité par saut entre particules conductrices.

Le matériau (composite ou polymère conducteur) présente une structure hétérogène, à une échelle du nanomètre dans le polymère conducteur, et à l'échelle du micron dans les composites.

I. 5. 1. Théorie de la percolation

Rappel sur la théorie de la percolation

La théorie de percolation a été introduite en 1956 par Hammersley [14] pour étudier le phénomène de diffusion d'un fluide à travers un milieu poreux. Ensuite, elle a été appliquée pour étudier les phénomènes de conduction électrique dans les milieux hétérogènes (conduction d.c.).

En particulier, pour un mélange entre conducteur et isolant, il existe une concentration critique en particules conductrices pour laquelle la conductivité, en courant continu, devient non nulle ; c'est le seuil de percolation, lié à l'apparition d'un chemin conducteur à travers l'échantillon.

Considérons un réseau régulier infini de dimension D ; il existe des sites aux nœuds de réseau, des liens reliant des sites entre eux et des amas composés de n sites reliés. Soit p la probabilité pour qu'un nœud (lien) soit occupé.

Pour des faibles valeurs de p , le milieu est formé d'amas dont la taille finie augmente avec p . Quand p tend une valeur critique p_c , appelée seuil de percolation, il apparaît un amas infini qui s'étend d'une extrémité du milieu à l'autre. Enfin, lorsque p est supérieur à p_c , l'amas infini et des amas de taille finie coexistent.

La théorie de percolation prévoit, qu'au voisinage du seuil de percolation, les grandeurs caractéristiques du milieu présentent des comportements critiques en lois de puissance de $(p - p_c)$. Ces grandeurs sont données par les relations suivantes :

Nombre moyen d'amas :	$G(p) \propto p - p_c ^{2-\alpha}$	(I-9)
Probabilité pour un site d'appartenir à un amas :	$P(p) \propto p - p_c ^\beta$	(I-10)
Taille moyenne des amas :	$S(p) \propto p - p_c ^{-\gamma}$	(I-11)
Longueur de corrélation :	$\zeta(p) \propto p - p_c ^{-\nu}$	(I-12)

Les paramètres α , β , γ , ν sont appelés exposants critiques et ne dépendent que de la dimensionnalité D du réseau ; ils sont liés par des lois d'échelle :

$$2 - \alpha = \gamma + 2\beta = \beta(\delta + 2) \quad \text{(I-13)}$$

Considérons un mélange formé de particules conductrices dispersées dans un milieu isolant. En modélisant une liaison permise du réseau par une conductance finie et une liaison non permise par conductance nulle, la théorie de la percolation prévoit que la conductance du réseau est nulle pour $p < p_c$ et non nulle pour $p > p_c$. Dans les milieux hétérogènes, le seuil de conduction est donc identifié au seuil de percolation.

Au voisinage du seuil de percolation, la conductivité présente un comportement décrit par des lois en puissance [15].

Pour $p > p_c$,
$$\sigma \propto (p - p_c)^t \quad (\text{I-14})$$

Pour $p < p_c$,
$$\sigma = 0 \quad (\text{I-15})$$

où t est un exposant critique.

Dans le cas réel correspondant au mélange bon conducteur/mauvais conducteur, on a trois régimes de comportement de la conductivité (figure I.14) :

pour $p > p_c$,
$$\sigma \approx \sigma_1 (p_c - p)^{-t} \quad (\text{I-16})$$

pour $p = p_c$,
$$\sigma \approx \sigma_0 \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_0} \right)^u \quad (\text{I-17})$$

pour $p < p_c$,
$$\sigma \approx \sigma_0 (p - p_c)^s \quad (\text{I-18})$$

avec :

σ_0, σ_1 la conductivité du bon conducteur et du mauvais conducteur, respectivement,

p est la fraction volumique en bon conducteur,

s, t, u sont des exposants universels qui ne dépendent que de la dimensionnalité du milieu, ils sont liés par la loi d'échelle suivante [16] :

$$u = \frac{t}{s + t} \quad (\text{I-19})$$

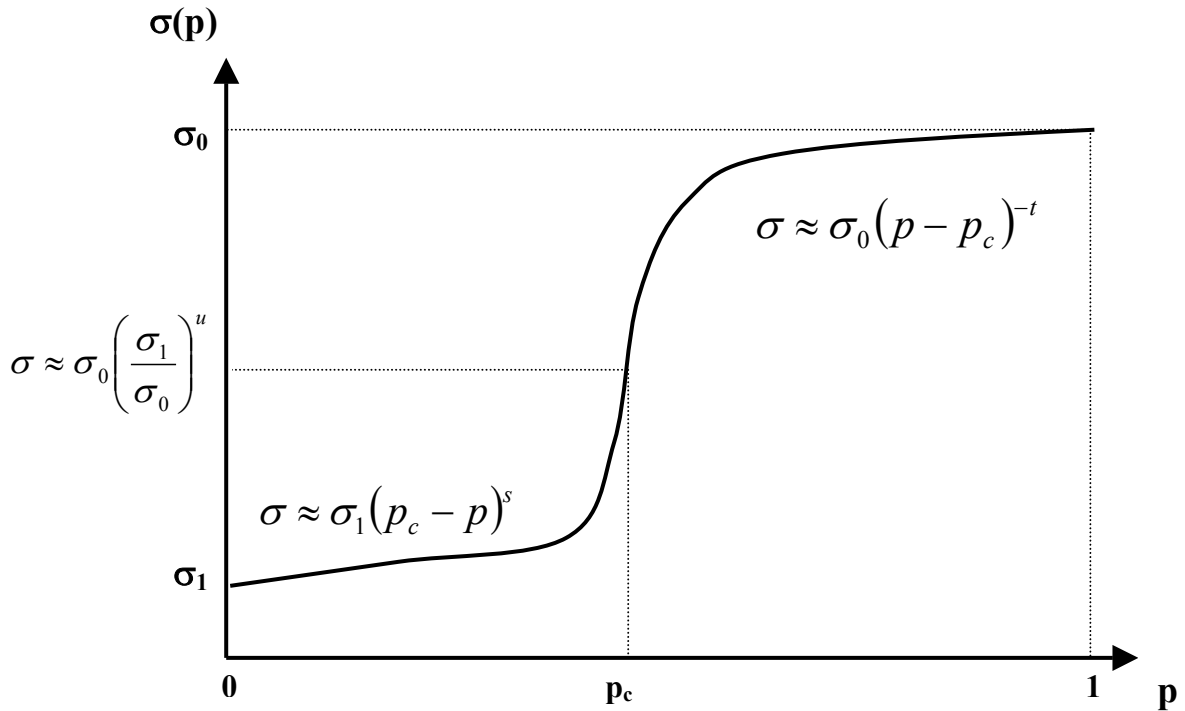


Figure I.14 : Variation de la conductivité électrique du mélange bon conducteur (σ_0) / mauvais conducteur (σ_1), en fonction de la fraction volumique de particules conductrices.

Ce type d'étude peut être conduit pour étudier les paramètres physiques de milieu. En particulier, la polarisation du milieu diverge également :

$$\mathbf{P}(p) \propto |p-p_c|^{-s} \quad (\text{I-20})$$

et

$$\varepsilon_e \propto \mathbf{P}(p) \quad (\text{I-21})$$

Pour un milieu tridimensionnel (3D), $t = 1,94$ et $s = 0,73$, valeurs aujourd'hui confirmées par de nombreuses expériences.

I. 5. 2. Théorie du milieu effectif

On peut considérer un matériau composite parfaitement caractérisé d'un point de vue dimensionnel par la longueur de corrélation ξ , la dimension d de l'échantillon considéré et la longueur d'onde λ utilisée pour sa caractérisation. Quand $\lambda \gg \xi$, la propagation dans un milieu hétérogène est analogue à celle dans un milieu homogène, et c'est dans ce cas seulement que le concept de milieu effectif prend tout son sens.

La fonction diélectrique ε_e du milieu est basée sur le calcul du champ polarisant chaque inclusion, et dépendra donc de la forme des inclusions. La plupart du temps cette forme n'étant pas connue, on s'en tient à des formes sphériques ou ellipsoïdales, les seules qui permettent un calcul du champ local.

L'hypothèse d'inclusions sphériques conduit à la formule de Maxwell-Garnett 1904-1906 [17] :

$$\frac{\varepsilon_e - \varepsilon_m}{\varepsilon_e + 2\varepsilon_m} = p \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m} \quad (\text{I-22})$$

avec :

ε_e la permittivité du milieu effectif,

ε_i la permittivité des inclusions,

ε_m la permittivité de la matrice.

Dans la formule (I-22), matrice et inclusions n'ont pas des rôles symétriques. En introduisant cette notion de symétrie dans le calcul, on obtient une théorie du milieu effectif généralisé (Gruggemen 1935 [18], Cohen 1973 [19]) :

$$p \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_e}{\varepsilon_a + A(\varepsilon_a - \varepsilon_e)} + (1-p) \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_e}{\varepsilon_e + A(\varepsilon_b - \varepsilon_e)} = 0 \quad (\text{I-23})$$

ε_a et ε_b sont les permittivités des deux phases. $A = 1/3$ pour des inclusions sphériques.

Dans ces théories de milieux effectifs, tous les milieux sont supposés de même nature (diélectrique ou conducteur- σ remplace alors ε dans les relations précédentes).

Pour les appliquer aux composites isolants/conducteurs, il faudra remplacer ε par la permittivité complexe ($\varepsilon' - j \sigma/\varepsilon_0\omega$). La confrontation expérience théorie est en général assez catastrophique !

I. 5. 3. Aspects phénoménologiques des propriétés électriques des polymères et des composites conducteurs

En résumant ce qui est connu actuellement des propriétés électriques (permittivité et conductivité) des polymères conducteurs :

⇒ **Conductivité d'un polymère conducteur** : La conductivité est due au déplacement de polarons et bipolarons. Son comportement statique (d.c.) sera représenté par une loi de sauts par effet tunnel entre des îlots conducteurs (CELT) [9]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^\alpha \right] \quad (\text{I-24})$$

avec : $\frac{1}{4} < \alpha < \frac{1}{2}$

En fonction de la fréquence [20] :

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^s \right] \quad (\text{I-25})$$

ω_0 étant paramètre dépendant de σ .

Lorsque σ_{dc} devient grand (> 100 S/m), la conductivité apparaît indépendante de la fréquence au moins jusqu'à 100 GHz.

⇒ **Permittivité d'un polymère conducteur** : Il y a peu de mesures de permittivité. Comme la conductivité est associée au déplacement des polarons ou bipolarons, il est vraisemblable que la permittivité est associée à la polarisation des polarons et bipolarons. On doit donc s'attendre à une permittivité élevée mais positive (contrairement aux métaux inorganiques). Les quelques mesures faites montrent en effet une corrélation entre permittivité et conductivité, les deux augmentent en même temps.

Les composites polymère conducteur/polymère isolant présentent les mêmes caractéristiques fréquentielles :

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^s \right] \quad (\text{I-26})$$

et une conductivité en continu qui peut être modélisée à partir de la théorie de percolation à cette réserve près que le seuil de percolation p_c ne peut être connu que par une mesure [21].

Dans le cas de ces composites, une relaxation de charge d'espace peut apparaître dans le domaine des MHz [22].

II. Exemple d'un polymère conducteur : la polyaniline

II. 1. Structure

Contrairement aux autres polymères conducteurs qui ne présentent qu'une seule possibilité de transition isolant-conducteur en fonction de leurs états d'oxydation, la polyaniline possède une seconde possibilité de transition isolant-conducteur en fonction de son état de protonation.

Il existe trois types de polyaniline (*figure I.15*): la leuco-éméraldine, l'éméraldine, et la pernigraniline.

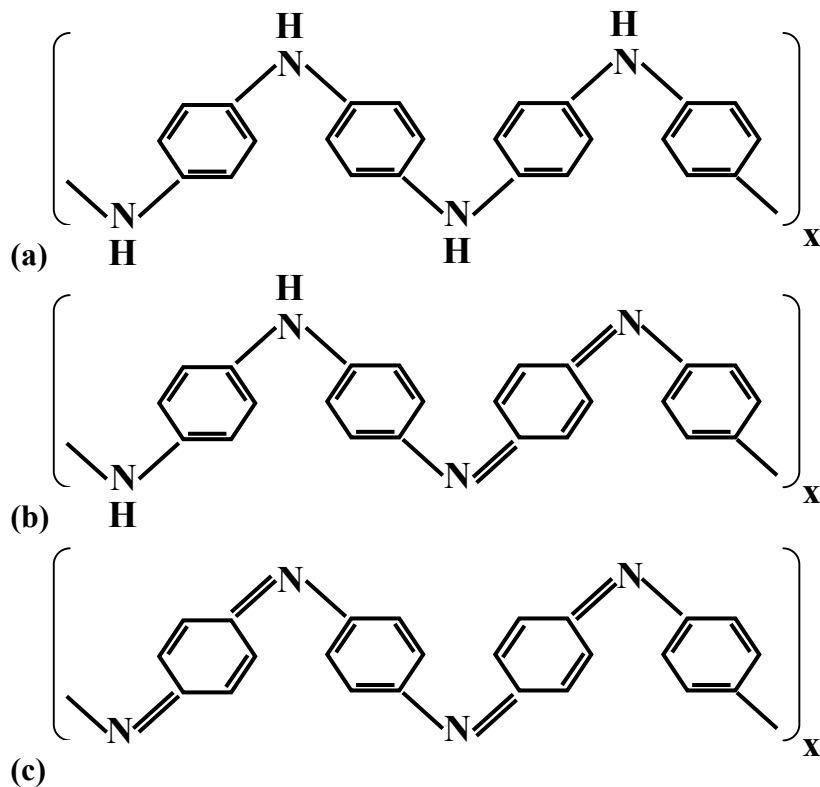


Figure I.15 : Les différentes formes de la polyaniline base ; (a) : la leuco-éméraldine, (b) : l'éméraldine, (c) : la pernigraniline.

La forme non dopée (isolante) de la polyaniline est souvent dite éméraldine base. Après dopage, on obtient des sels d'éméraldine. Toutes ces dénominations proviennent de la structure même de la polyaniline qui autorise plusieurs états réduits et oxydés (*figure I.16*) qui influent sur les performances de la conductivité [23].

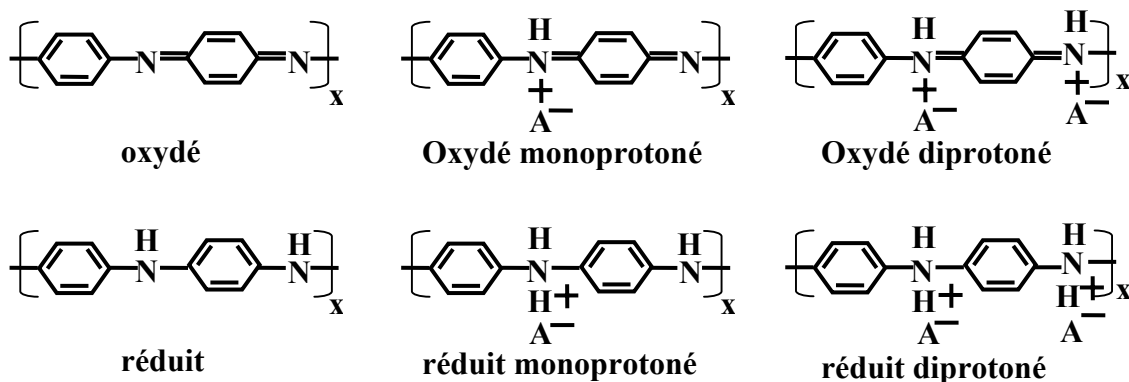


Figure I.16 : Les différentes configurations des motifs de la polyaniline.

L'éméraldine base dopée est la forme la plus conductrice de la polyaniline. Elle consiste en une suite égale de motifs réduits $[-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-N(H)-}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-N(H)-}]$ et oxydés $[-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-N}=(\text{C}_6\text{H}_4)=\text{N-}]$ (figure I.17). L'éméraldine dopée peut atteindre des niveaux de conduction assez élevés (régime de conduction métallique) lorsqu'elle est dopée au maximum ; le matériau est alors une suite égale d'unités réduites et d'unités oxydés diprotonées (figure I.18) : c'est la forme la plus communément utilisée.

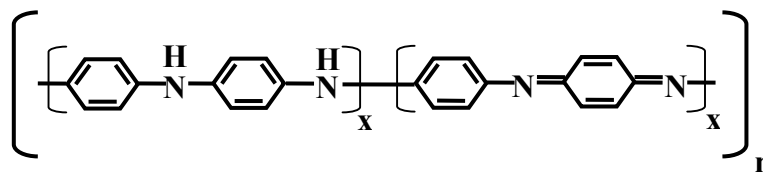


Figure I.17 : Eméraldine base (couleur bleu en solution).

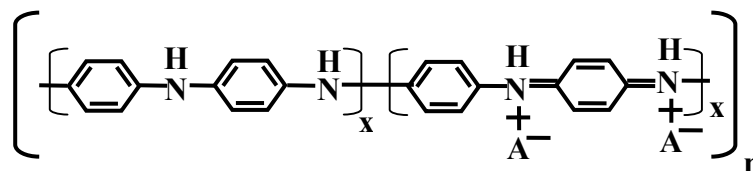


Figure I.18 : La polyaniline dopée (couleur verte en solution).

II. 2. Synthèse

Dans le cas des polymères conducteurs, la méthode de synthèse influe sur les propriétés du matériau en autorisant, par exemple, le contrôle de la conductivité, de la taille des séquences conjuguées ou de la régularité de l'enchaînement des unités constitutives. Les caractères rigide, insoluble et le plus souvent infusible sont des propriétés inhérentes aux polymères conducteurs conjugués. Ces limitations ont amené les chimistes à développer de nombreuses voies de synthèse afin d'améliorer la mise en œuvre de ces matériaux. Parmi ces différentes méthodes on distingue :

- les *méthodes directes* : la polymérisation par couplage oxydant du monomère (voie électrochimique ou chimique), la polymérisation par réaction de couplage (organométallique), catalysée ou non par un métal de transition ;
- les méthodes par lesquelles le polymère est obtenu via un *polymère précurseur*.

II. 2. 1. Mise en « solution » : Dispersion de polyaniline

Comme la plupart des polymères conducteurs, la polyaniline n'est pas soluble. Cette insolubilité est due essentiellement aux fortes interactions intramoléculaires au sein de la structure de la molécule. La conduction de type métallique dans ce matériau est basée sur le mécanisme de conduction par saut tridimensionnel de porteurs de charges le long de plusieurs molécules de polymères dans un îlot conducteur. La polyaniline a une tension de surface de l'ordre de 200 mN/m (sels) jusqu'à 2000 mN/m (métaux). Aucun solvant n'a une telle valeur de tension de surface (*tableau I.1*). On parle alors de dispersion au lieu de « mise en solution », la polyaniline forme donc un système colloïdal de particules d'environ 10 nm. Le « solvant » n'agit donc que pour disperser les agrégats en particules les plus fines possibles. Les chaînes de polymères restent intactes ainsi que leur longueur. Pour aider la dispersion, on peut utiliser des sonificateurs qui « cassent » par cavitation les agrégats de la solution. Un autre procédé consiste à utiliser un disperseur mécanique, assez proche d'un mixeur, qui tourne à plusieurs milliers de tours par minute. Les très importantes forces de cisaillement réduisent ainsi les agrégats de la « solution ».

solvant	morpholine	m-crésol	n-méthyl-2-pyrrolidone	p-xylène	eau
Tension de surface (mN/m)	23,5	32,5	25	28,5	72,9

Tableau I.1 : Tension de surface de quelques solvants.

II. 2. 2. Dopage direct d'une dispersion de polyaniline

Usage des solvants et des dopants organiques

Pour obtenir de meilleures propriétés électriques, il faudrait que la Pani soit directement dopée en solution pour que la protonation s'effectue sur chaque site de la chaîne. Contrairement aux solvants non organiques, les solvants organiques permettent d'obtenir des films de conductivités élevées, tout en ayant un processus d'élaboration simple.

On peut citer comme solvants organiques utilisés: le chloroforme, la NMP, le diméthylsulphoxide (DMSO), l'alcool benzyl, le phénoxy éthanol, le m-crésol, le p-crésol, le 2-fluorophénol, le 2-chlorophénol, le 3-éthylphénol, le 3-isopropylphénol, le 2-t-butylphénol et le 2-méthoxy-4-méthylphénol.

Les dopants organiques associés sont: l'acide camphorsulfonique (CSA), l'acide dodécylbenzène sulfonique (DBSA), l'acide sulfosalicylique, des di-esters d'acide phosphorique et l'acide sulfonique tosylène (TSA) [24].

Les divers corps mis en solutions donnent après dépôt des conductivités allant de 10 S.m⁻¹ pour le chloroforme à 400 S.m⁻¹ pour le m-crésol et selon le dopant choisi.

Olinga et Pron [25] ont utilisé un nouveau dopant : le di-octyl-phtalate fonctionnalisé par un groupement sulfonate (ou diesters d'acide 4-sulfophtalique) en association avec des solvants de type acides dichloroacétique ou difluoroacétique. Le dopant apporte une fonction plastifiante qui conduit à de bonnes caractéristiques mécaniques, très stable dans le temps. La solution est toujours déposée et séchée pour former un film dont la conductivité peut atteindre 10⁴ S.m⁻¹.

Cette méthode a été utilisée pour fabriquer nos films de Pani [26-27]. Les solutions de polyaniline (4% en masse) ont été préparées en utilisant les deux solvants organiques : acide dichloroacétique et acide formique. Le dopant utilisé est le DEHEPSA. Les solutions sont coulées sur des substrats de téflon ou de verre et placées dans une étuve portée à 40-60°C. Après évaporation quasi-totale des solvants, on obtient des films souples, résistants et faciles à détacher.

Jousseume [28] a utilisé un dopant similaire : le bis(2-ethylhexyl)hydrogène phosphate (DiOHP). Grâce à sa fonction acide et à ses deux groupes hydrophobes, le DiOHP peut solubiliser et plastifier la Pani tout en la protonant. Après dépôt et séchage, les propriétés mécaniques et électriques sont élevées. La Pani, mise en solution dans sa forme conductrice, peut-être à son tour solubilisée dans le m-crésol.

Polymérisation en milieu aqueux acide

Une autre solution consiste à polymériser directement l'aniline en présence d'acide dans un milieu aqueux [29] : c'est la polymérisation en dispersion. Elle a néanmoins besoin d'un stabilisateur : le poly(vinyl méthyl éther) PVME. Le PVME est dissous dans de l'eau distillée avec de l'acide chlorhydrique concentré, de l'aniline et du persulfate d'ammonium (APS). La réaction s'effectue à une température de 2°C avec une agitation. Les particules colloïdales sont séparées par centrifugation. Les poudres sont lavées à l'eau chaude, dans laquelle le PMVE ne se dissout pas, puis séchées sous vide à température ambiante. Les poudres sont ensuite pressées pour former des pastilles. Les avantages de cette méthode est qu'elle n'utilise pas de solvant toxiques, la Pani se dédope très peu en présence d'eau et est stable à la chaleur. Cependant, le procédé n'est pas simple et nécessite un contrôle parfait à chaque étape; la Pani résultante sous forme de poudre ne permet pas d'obtenir des films et la conductivité ne dépasse pas 500 S.m⁻¹ au maximum.

Polymérisation par électrochimie

La préparation électrochimique ou galvano-statique [30] permet la synthèse de la Pani dopée à partir d'une polymérisation électrochimique en milieu aqueux. Le système est composé de deux électrodes en platine plongées dans un bain contenant de l'aniline et de l'acide chlorhydrique ou d'autres acides dans l'eau déionisée. Une tension constante de 0,9 V est appliquée entre les deux électrodes. Le film de Pani dopée se forme sur l'anode et peut être ensuite décollé de l'électrode. Selon les électrolytes et le pH de la solution, la conductivité du film varie de 0,3 à 300 S.m⁻¹. Des poudres dopées peuvent être obtenues en appliquant une tension cyclique. Cette méthode délicate nécessite un contrôle précis du processus de synthèse par électrochimie. Toutefois, le dépôt ne s'effectue que sur l'électrode de platine et non sur un autre support ; de plus, les conductivités ne sont pas très élevées.

II. 2. 3. Dopage indirect : Protonation du film de polyaniline en milieu acide

La solution est déposée sur un substrat. Un dépôt uniforme est obtenu après évaporation des solvants. Le film de polyaniline obtenu est ensuite traité par un acide pour permettre sa protonation. Divers procédés, dont l'énumération non exhaustive suit ci-dessous, ont été utilisés avec succès dans la littérature avec des conductivités allant de 10⁻¹² S.m⁻¹ [31] à 10⁵ S.m⁻¹ [32].

La méthode la plus répandue est celle où la Pani en poudre est mise en solution dans sa forme non dopée, la plus « soluble », dans un solvant dit organique : la n-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) [33]. Cette « solubilité » est effective dans la limite de 20g de Pani par litre de NMP. La solution est ensuite déposée sur un support, par exemple le verre qui a une surface bien lisse, et est séchée à environ 50°C à l'air ambiant ou dans un four à vide. Le film résultant de polyaniline base est ensuite décollé dans l'eau distillée puis immergé dans une solution acide à un pH le plus bas possible afin d'effectuer le dopage. Toutefois, lorsque le film est pur, il est difficile de le décoller parce qu'il est fragile et cassant. Cet acide peut-être simplement de l'acide chlorhydrique ou sulfurique.

II. 2. 4. Etirement mécanique des films

Récemment, des travaux de recherches ont permis d'améliorer la conductivité des films en polyaniline sans pour autant développer de nouvelles méthodes de synthèse ou rechercher de nouveaux solvants et dopants [34]. Il s'agit d'aligner des chaînes du polymère conducteur soit par étirement, soit par la réalisation de fibres dans lesquelles les chaînes de polymère sont orientées dans le même sens. Ces techniques peuvent accroître de deux ordres de grandeurs la conductivité.

L'étirement mécanique est une technique qui consiste à augmenter la conductivité d'un échantillon dans un axe donné, ce qui le rend anisotrope. Elle consiste à déposer le polymère conducteur dopé encore en solution sur un support (par exemple en polyéthylène ou en polypropylène) et d'étirer celui-ci pendant la phase de l'évaporation de la solution de polymères sous des lampes infrarouges pour l'évaporation du solvant. Les films libres peuvent être aussi étirés. Le support ou le film à étirer est fixé aux deux extrémités dont une est mobile par l'intermédiaire d'une vis sans fin actionnée par un moteur à vitesse variable. La vitesse d'étirement est d'environ 1 cm/min pour une elongation finale de rapport 3. Après dopage, des conductivités de l'ordre de 10^4 S.m^{-1} pour un film de Pani ont été mesurées [34]. Cependant, l'étirement reste difficile à optimiser : vitesse d'étirement, vitesse d'évaporation du solvant, régulation de la température, gradient de température au niveau du support, viscosité du mélange et contrôle de l'alignement du plan qui doit rester bien horizontal pour une épaisseur constante du dépôt sur la surface du support.

Une autre technique d'alignement des chaînes de Pani est de fabriquer des fibres que l'on peut étirer plus facilement pour obtenir des conductivités jusqu'à 7000 S.m^{-1} avec un étirement de facteur 3 [34]. Cette technique est appelée « wet spinning ». La solution est poussée à travers une buse percée de trous de $150 \mu\text{m}$ (« spinneret ») dans un bain coagulant, par exemple l'acétone, pour former des fibres qui seront étirées. Le post-dopage est effectué par trempage dans l'acide. Toutefois, l'acide doit comporter de petites molécules pour pénétrer dans la fibre qui présente une grande densité, seule la peau de la fibre est correctement dopée. L'acide peut donc ressortir et la Pani se dédope.

Pomfret [32] a mis au point un procédé de « wet spinning » en une seule étape. La Pani injectée dans la buse est déjà dopée dans un mélange d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonique (AMPSA) et d'acide dichloroacétique (DCA) avec une viscosité adéquate. Les fibres dopées sont coagulées dans l'acétone et ont un diamètre de $220 \mu\text{m}$ avec une conductivité 7.10^3 à $1,3.10^4 \text{ S.m}^{-1}$. Après étirement à chaud (363 °K) de 500%, la conductivité s'élève à environ 2.10^5 S.m^{-1} . Le recuit thermique améliore les caractéristiques mécaniques de 20-40 MPa à 2 GPa (module de Young) : on obtient de très bons résultats au prix d'une technologie chère et difficile à mettre en oeuvre .

III. Applications potentielles des polymères conducteurs

De nos jours, les polymères conducteurs sont de bons candidats pour de nombreuses applications industrielles. Il est possible de classer ces applications potentielles selon la conductivité des polymères en trois domaines [35]:

- les « *métaux organiques* » qui privilégient la conductivité électronique, et visent le remplacement des métaux. Ces domaines d'application concernent notamment le blindage électromagnétique et l'absorption des ondes radar, la microlithographie, les écrans anti-corona des câbles H. T., les composites avec plastiques et minéraux, ...

Nous nous intéresserons dans les chapitres III et IV, aux propriétés de conduction électriques du polymère conducteur pour simuler et réaliser des antennes imprimées en polyaniline au lieu d'un métal (cuivre ou or).

- Les « *semi-conducteurs organiques* » qui utilisent essentiellement le caractère conjugué et l'existence d'un gap plus ou moins grand du polymère pour les propriétés dans le domaine de l'optoélectronique, et surtout de l'optique et de l'électroluminescence.

- les « *polymères électroactifs* » avec toutes les implications dans le stockage réversible de l'énergie (accumulateur), tous les systèmes d'électrocatalyse, de membrane et des capteurs, mais aussi d'autres applications biomédicales ...

Récemment, A. J. Heeger [4] a présenté une classification des applications industrielles des polymères conducteurs selon la méthode de génération de charge au sein de ces matériaux (*figure I.19*).

Conductivité électrique

Contrôle du potentiel électrochimique

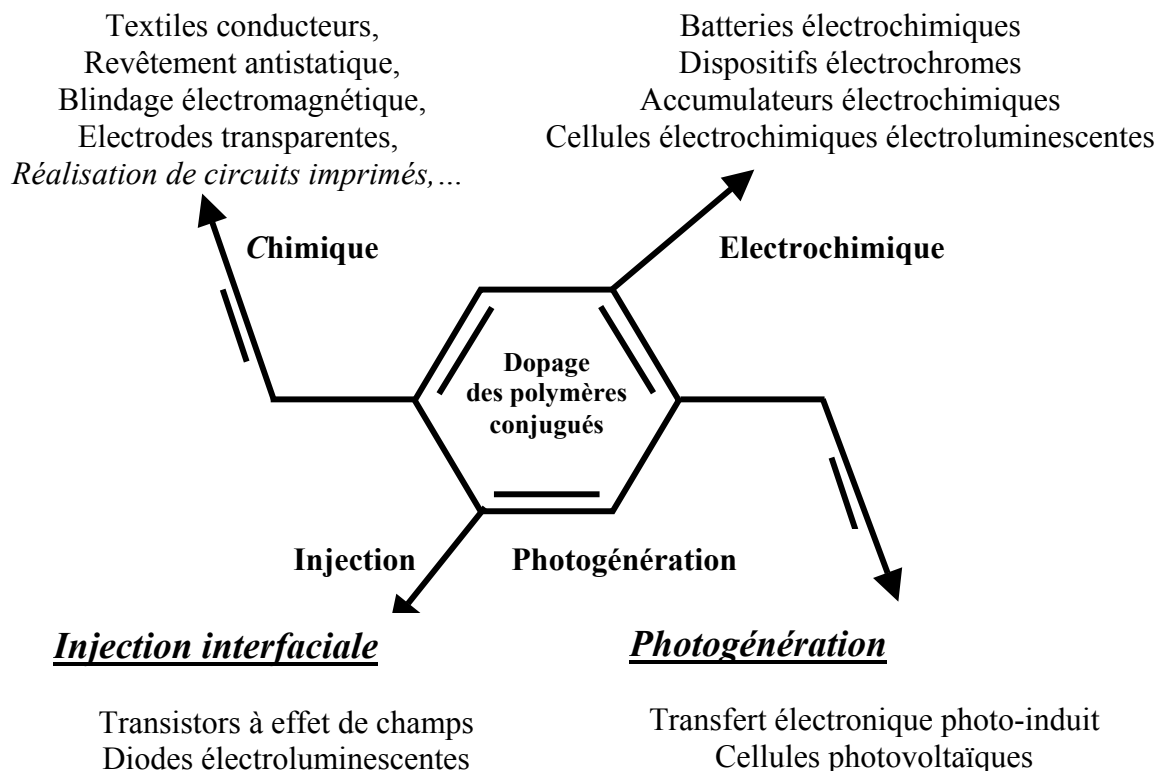


Figure I.19: Mécanismes de dopage des polymères conjugués et les applications associées.

Bibliographie du chapitre I

- [1] : C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y.W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gua, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* 39, 1098 (1977).
- [2] : A. J. Attias, *Technique de l'ingénieur, traité d'électronique*, E1 862-1.
- [3] : W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* 22 2099 (1980).
- [4] : A. J. HEEGER; *Synth. Met.* 125, 23 (2002).
- [5] : J. Brédas, IBM Research Report, *Sol. St. Phys.* , N° RJ 4411 47899 (1984).
- [6] : J. Brédas, B. Thémans, J. Fripiat, J. André, R. R. Chance, *Phys. Rev. B* 29, 6761 (1984).
- [7] : N. F. Mott, E. A. Davis, *Electron Processes in non-crystalline materials*, 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford, 1979.
- [8] : P. Cheng, B. Abeles, Y. Arie, *Phys. Rev; Lett.* 31, 44 (1973).
- [9] : L. Zuppiroli., M. N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, L. Forro, *Phys. Rev. B* 50, 5196 (1994).
- [10] : P. J. Philips, *Rep. Prog. Phys.* 53, 549 (1990).
- [11] : K. Ehinger, S. Roth, *Phil. Mag.* B 53, 301 (1986).
- [12] : C. O. Yoon, M. Reghu, D. Moses, A. J. Heeger, Y. Cao, T. A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, *Synth. Met.* 75, 229 (1995).
- [13] : J. P. Parneix, *GFP, Propriétés électriques des polymères et applications*, 9, 365 (1994).
- [14] : S. R. Broadbent, J. M. Hammersly, *Percolation processes, I. Crystals and mazes. Proc. Cambridge. Phil. Soc.* 53, 629 (1957).
- [15] : S. Kirkpatrick, *Review of modern physics* 45, 574 (1973).
- [16] : J. P. Straley, *Phys. Rev. B* 15, 5733 (1977).
- [17] : J. C. Maxwell Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 203, 385 (1904).
- [18] : D. A. G. Bruggman, *Ann. Phys. (Leipzig)* 24, 636 (1935).
- [19] : R. W. Cohen, G. D. Cody, M. D. Coutts, B. Abeles, *Phys. Rev. B* 8, 3689 (1973).
- [20] : J. Ulanski, M. Kryszewski, *Polish. J. Chem.* 69, 651 (1995).
- [21] : T. Colin, thèse de l'Université de bordeaux 1, 1997.
- [22] : A. Bel Hadj Mohamed, J. L. Miane, H. Zangar, *Polym. Int.* 50, 773 (2001).
- [23] : J. C. Chiang, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.* 13, 193 (1986).
- [24] : J. Anand, S. Palaniappan, D.N. Sathyanarayana, *Prog. Poly.Sci.* 23, 993 (1998).
- [25] : T. Olinga, A. Pron, J. P. Travers, 8^{ème} Journées Polymères Conducteurs, Aussois, France, septembre 1999.
- [26] : B. Dufour, P. Rannou, D. Djurado, P. Fedorko, A. Pron, 9^{ème} Journées Polymères Conducteurs, Angers, France, septembre 2001.
- [27] : T. Olinga, J. Fraysse, J. P. Travers, A. Dufresne A. Pron, *Macromolecules*, 33, 2107 (2000).
- [28] : V. Jousseau, M. Morsli, A. Bonnet, S. Lefrant ; *Symposium on Materials Physics and Devices for Molecular Electronics and Photonics*, Strasbourg, France, juin 1997.
- [29] : P. Barnerjee, M.L. Digar, S.N. Bhattacharyya, B.M. Mandal, *European Polymer Journal*, 30, 499 (1994).
- [30] : R. Roy, A. Bhattacharyya, S. K. Sen, S. Sen, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 165, 245 (1998).
- [31] : A. Andreatta, P. Smith; *Synth. Met.* 55-57, 1017 (1993).
- [32] : S. J. Pomfret, P.N. Adams, N.P. Comfort, A.P. Monkman, *Polymer*, 41, 2265 (1999).
- [33] : K.R. Cromack, M.E. Jozefowicz, J.M. Ginder, A.J. Epstein, R.P. McCall, G. Du., J.M. Leng, K. Kim, C. LI, Z.H. Wang; *Macromolecules* 24, 4157 (1991).
- [34] : N. Theophilou, A. MacDiarmid, D. Djurado, J. Fische, A. Epstein, *Springer Series in Solid-State Sciences*, 91, 29 (1989), *Electronic Properties of Conjugated Polymers III*.
- [35] : G. Bidan, *GFP*, vol. 9, *Propriétés électriques des polymères et applications*, 254, 137 (1994).

Chapitre II

CARACTERISATION HYPERFREQUENCE DE FILMS ET SOLUTIONS DE POLYANILINE

Introduction

I. Méthodes de caractérisation micro-ondes des matériaux

I. 1. Méthode de la cavité résonante

I.1.1. Historique

I.1.2. Principe

I. 1. 3. Théorie des faibles perturbations

I. 1. 4. Perturbation par un échantillon diélectrique : Mesure de permittivité

I. 1. 5. Perturbation par un échantillon conducteur : Mesure de conductivité

I. 2. Méthode de la cellule à effet de bout

I. 2. 1. Principe

I. 2. 2. Détermination de la permittivité

I. 2. 3. Mesure du coefficient de réflexion

I. 2. 4. Etalonnage de la sonde et mesure

I. 3. Méthode de réflexion / transmission

I. 3. 1. Mesure en guide d'onde

I. 3. 2. Mesure à l'aide d'une ligne triplaque

I. 4. Méthode en espace libre

I. 5. Méthodes de modélisations numériques

I. 6. Caractérisation des milieux hétérogènes

II. Détermination de la conductivité des films en polyaniline

II. 1. Conductivité statique

II. 2. Conductivité micro-ondes

II. 2. 1. Mesure en cavité à 3,94 GHz

II. 2. 2. Mesure en réflexion/transmission dans la bande X

II. 2. 3. Mesure de l'impédance de surface dans la bande X

II. 3. Etude d l'évolution de la conductivité micro-ondes au cours de la formation d'un film

II. 3. 1. Mesure sur des solutions : Bande 100 MHz – 5 GHz

II. 3. 2. Mesure sur des films : Bande 18 GHz – 110 GHz

Conclusion

Introduction

L'essor des micro-ondes a contribué au développement des méthodes de caractérisation des matériaux dans les domaines civils et militaires: radiocommunications, télévision, radionavigation, télécommunications spatiales, applications biomédicales, furtivité... Actuellement, les méthodes de caractérisation permettent de déterminer les propriétés électriques et magnétiques intrinsèques des matériaux sur une large bande de fréquence (de 50 MHz à 300 GHz environ). La gamme des matériaux caractérisés est devenue de plus en plus grande (matériau homogène ou non, isotrope ou non, liquide ou solide, épais ou mince, soumis à des contraintes mécaniques...).

Les méthodes de caractérisation sont multiples et diverses selon la nature du matériau à caractériser, la cellule de mesure utilisée, le modèle de dépouillement des données, le domaine d'application... Ces méthodes sont basées sur la détermination des caractéristiques intrinsèques du matériau: la permittivité diélectrique ϵ , la conductivité σ et la perméabilité magnétique μ .

D'une manière générale, la caractérisation des matériaux conduit à un problème inverse. Son principe consiste à prélever un échantillon, à le placer dans une cellule de mesure, et, à partir des paramètres S_{ij} caractérisant la cellule de mesure chargée, à remonter aux paramètres complexes ϵ_r , σ et μ_r , du matériau. Il s'agit donc de mesurer les quatre paramètres indépendants (S_{11} , S_{21} , S_{22} et S_{12}), et les exprimer en fonction des inconnues (ϵ , σ et μ), de façon explicite, ou implicite.

A l'exception de quelques cas particuliers, les équations reliant les paramètres mesurés et les grandeurs inconnues ne sont pas explicites, par conséquent elles sont difficiles à manipuler, et nécessitent parfois de résoudre un problème d'optimisation complexe.

Les méthodes hyperfréquences classiques (cavité résonante, guide d'onde, cellule à effet de bout...), adaptées à la détermination de la permittivité diélectrique et de la perméabilité magnétique des matériaux homogènes isotropes sont aujourd'hui connues, et ont fait l'objet d'un grand nombre de revues dans la littérature [1-4].

En ce qui concerne les matériaux anisotropes, ils sont caractérisés dans des cellules supportant des modes dont les champs ont une direction uniforme, au moins dans la région occupée par l'échantillon, de façon à se ramener à un cas isotrope. Les mesures en guides rectangulaires ou en espace libre sont souvent les plus adaptées à ce type de mesure.

Quant aux matériaux hétérogènes, ils peuvent être caractérisés par les mêmes cellules de mesure choisies pour les matériaux homogènes, mais à condition qu'ils soient homogénéisables, c'est-à-dire qu'ils puissent être représentés par des caractéristiques effectives ϵ_{eff} , σ_{eff} et μ_{eff} . Suivant la dimension et les propriétés de symétrie de l'échantillon, certaines cellules seront mieux adaptées que d'autres.

Dans ce chapitre, nous présentons dans une première partie les principales méthodes de caractérisation hyperfréquence (mesure en cavité, en ligne de transmission ou guide d'onde, et en espace libre) des matériaux homogènes et isotropes ainsi que leur domaine d'application. Nous développons, en particulier, les calculs théoriques des méthodes que nous avons utilisées pour caractériser la polyaniline. Ensuite, nous présentons l'extension de ces techniques classiques à la caractérisation de matériaux anisotropes ou hétérogènes.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présentons les résultats de mesures, de la conductivité et la permittivité, réalisées sur des solutions et des films en polyaniline, dans la bande 100 MHz - 110 GHz.

I. Méthodes de caractérisation micro-ondes des matériaux

La détermination des caractéristiques des matériaux dans le domaine qui s'étend du continu aux rayons X a fait l'objet de développement de méthodes de mesures différentes suivant la bande de fréquence. Dans la partie du spectre correspondant aux ondes métriques, centimétriques et millimétriques, les dispositifs utilisés ont d'abord été des structures résonnantes, ensuite des structures guidées (rectangulaires, coaxiales et plus récemment microruban).

Les mesures les plus anciennes ont été faites en cavités rectangulaires ou cylindriques résonnantes fermées : La variation de la fréquence de résonance, et du facteur de qualité, créée par l'introduction d'un petit échantillon diélectrique, a permis de remonter à la permittivité du matériau grâce à l'approximation des faibles perturbations [1,5].

La mesure de base en ondes stationnaires a été décrite par A. Von Hippel [1], d'abord pour des diélectriques, puis pour des matériaux magnétiques. Un échantillon est placé à l'extrémité d'une ligne de transmission devant un court circuit ou un circuit ouvert (court-circuit décalé de $\lambda/4$) : La mesure du taux d'ondes stationnaires et de la position des nœuds du champ électrique, permet de remonter aux caractéristiques ϵ_r et μ_r du matériau. Les pertes dans les parois de la ligne pour les échantillons à faibles pertes sont prises en compte, et la valeur corrigée est déduite d'abaques.

Les mesures en espace libre ont été proposées en 1948 [6], mais ont été abandonnées pendant plusieurs années, du fait de la difficulté à disposer de grands échantillons, et du manque de précision constaté à cette époque.

Le développement des analyseurs de réseau en 1965 a ouvert des perspectives nouvelles pour la caractérisation des matériaux : Les mesures ont été automatisées, les techniques de calibration se sont développées, permettant d'accroître la précision. Le développement des codes de calcul numérique a également permis d'étendre les champs d'application de ces méthodes.

Par ailleurs, la caractérisation hyperfréquence de matériaux anisotropes est un problème assez délicat. Elle peut être réalisée par les techniques de mesure classiques dans certains cas particuliers, mais souvent, la caractérisation des matériaux anisotropes exige la conception de nouvelles cellules de mesure. Le caractère tensoriel des caractéristiques ϵ et μ des matériaux anisotropes nécessite de revoir les techniques de mesure classiques. Les techniques les mieux adaptées à ce type de mesure sont les guides rectangulaires et les bancs focalisés.

Dans le cas particulier des milieux conducteurs que nous étudierons dans la suite de ce chapitre, la perméabilité sera toujours considérée comme égale à 1, et nos matériaux seront caractérisés par une permittivité équivalente regroupant la permittivité classique ϵ et la conductivité σ . Soit :

$$\epsilon^* = \epsilon_r - j \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \quad (\text{II-1})$$

ou

$$\varepsilon^* = \left(\varepsilon_r' - \frac{\sigma''}{\varepsilon_0 \omega} \right) - j \left(\varepsilon_r'' + \frac{\sigma'}{\varepsilon_0 \omega} \right) \quad (\text{II-2})$$

I. 1. Méthode de la cavité résonante

I.1.1. Historique

Les premières applications de la technique de perturbation pour la détermination de ε furent développées par G. Birnbaum et J. Frameau (1949) qui ont utilisé un échantillon cylindrique placé dans une cavité rectangulaire fonctionnant dans le mode TE_{106} . Des résultats en ε' et ε'' pour des liquides et solides, à faibles pertes, ont été obtenus [7].

En 1960, l'utilisation d'une cavité cylindrique en mode TM_{010} a permis d'avoir des coefficients de qualité plus élevés [8]. Des mesures sur un cylindre de $BaTiO_3$ (échantillon cristallin) placé suivant l'axe de la cavité ont été réalisées.

Plus tard (1972), cette technique a été utilisée aussi pour mesurer la conductivité d'un conducteur ionique (β -alumine) [9]. Dans ce cas, de petites ouvertures peuvent être aménagées sur les parois de la cavité et permettent ainsi d'introduire l'échantillon et son support [10].

I. Eldumiati et al. (1979) ont développé une cavité dite accordable caractérisée par la présence d'un champ électrique intense en certaines zones, ce qui permet de déterminer des faibles conductivités grâce à une forte interaction entre le champ et l'échantillon [11]. Les dimensions variables de cette cavité ont permis à A. Kaczkowski et A. Milewski (1980) de mesurer une large gamme de permittivité (de 2 à 300) [12].

Dans le cas des échantillons diélectriques anisotropes, J. L. Miane (1985) a établi les relations qui nous permettent de déterminer le tenseur de permittivité [13] de monocristaux placés dans des cavités cylindriques ou rectangulaires.

L'investigation des matériaux à fortes conductivités, caractérisés par une faible profondeur de pénétration, a été réalisée en plaçant l'échantillon en un maximum de champ magnétique, ce qui entraîne un courant sur sa surface conductrice qui se traduit par des pertes par effet Joule et par suite à une variation de facteur de qualité [14].

I.1.2. Principe

La méthode des petites perturbations consiste à placer le matériau dans une cavité résonante et à remonter aux valeurs de ε_r et μ_r à partir de la variation de la fréquence de résonance et du facteur de qualité de la cavité (*figure II.1*). Elle s'applique essentiellement à des matériaux à faibles pertes donc peu conducteurs, mais on peut aussi l'adapter à la mesure de conductivités élevées.

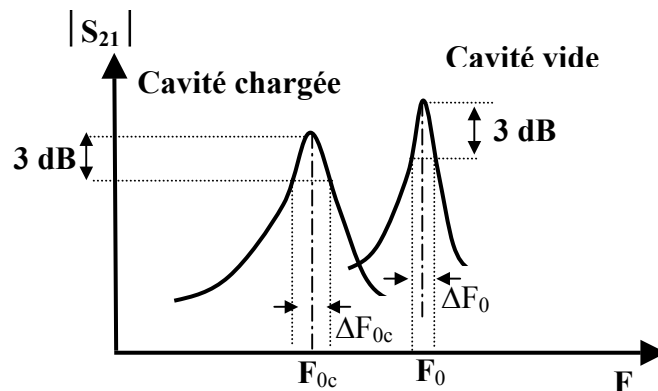


Figure II.1 : Réponse en transmission d'une cavité résonnante.

Les méthodes en cavité, adaptées aux matériaux à faibles pertes, présentent l'avantage d'être précises (environ 1%). Cependant, la caractérisation des matériaux sur une large bande micro-ondes (100 MHz – 100 GHz) requiert l'usinage d'une série de cavités de dimensions variant de quelques mètres à quelques millimètres ainsi que des échantillons de tailles spécifiques, d'où la limitation de cette technique à une bande plus petite (de 2 GHz à 50 GHz). De plus, cette méthode ne permet pas l'accès à ϵ_r et μ_r à la fois, et ne donne de résultats qu'à la fréquence de résonance de la cavité.

I. 1. 3. Théorie des faibles perturbations

La méthode des faibles perturbations permet la détermination de ϵ_r et μ_r grâce aux variations des paramètres définissant la résonance d'une cavité (F_0 et Q_0) lorsqu'un échantillon est placé dans celle-ci. Ensuite, l'inversion des formules de perturbation permet de remonter aux caractéristiques diélectriques ou magnétiques de l'échantillon perturbateur.

La détermination analytique de ϵ_r et μ_r n'est possible qu'en se plaçant dans l'approximation des faibles perturbations. Un certain nombre d'hypothèses sont alors introduites [15], ce qui limite la validité de cette méthode.

Les approximations de calculs posées par G. Boudouris en 1964 permettent de simplifier les équations théoriques souvent complexes, et d'avoir des formules pratiques plus simples. Elles peuvent être formulées ainsi :

- a) L'énergie électromagnétique additionnelle δW , emmagasinée dans l'échantillon est petite par rapport à l'énergie totale W dans la cavité.
- b) Le champ micro-onde non perturbé est uniforme dans la région où l'échantillon sera placé.
- c) La perturbation des champs $\delta \vec{E}$ et $\delta \vec{H}$ est faible par rapport aux champs non perturbés \vec{E} et \vec{H} .
- d) La profondeur de pénétration est très supérieure aux dimensions transverses de l'échantillon.

Equation générale de perturbation

L'introduction d'un échantillon dans la cavité modifie la répartition du champ électromagnétique et provoque une variation de la pulsation complexe de la structure résonante :

$$\omega = \omega_0 \left(1 + j \frac{1}{2Q}\right) \quad (\text{II-3})$$

ω_0 , (ω) est la pulsation de résonance de la cavité vide (chargée),
Q est le facteur de qualité de la cavité.

La résolution des équation de Maxwell, dans l'approximation d'une faible modification du champ électromagnétique, abouti à l'équation générale de perturbation :

$$\frac{\delta\omega}{\omega_0} = - \frac{\iiint_{V_e} (\vec{E}^* \cdot \vec{P}_e + \vec{B}^* \cdot \vec{M}) dv}{\iiint_{V_c} (\vec{E}^* \cdot \vec{D} + \vec{H}^* \cdot \vec{B}) dv} \quad (\text{II-4})$$

\vec{E} et \vec{B} : champs électrique et magnétique non perturbés dans la cavité.

\vec{D} et \vec{H} : induction électrique et magnétique dans la cavité, $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}$, $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ (* champs conjugués).

\vec{P}_e et \vec{M} : polarisation électrique et aimantation magnétique dans l'échantillon.

V_c et V_e : volumes de la cavité et de l'échantillon.

■ Dans le cas où l'échantillon est placé dans une région où le champ électrique est maximum et le champ magnétique est nul, l'équation (II-4), devient :

$$\frac{\delta\omega}{\omega_0} = - \frac{1}{2} \frac{\iiint_{V_e} \vec{E}^* \cdot \vec{P}_e dv}{\iiint_{V_c} \vec{E}^* \cdot \vec{D} dv} \quad (\text{II-5})$$

avec

$$\vec{P}_e = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \vec{E}_1 \quad (\text{II-6})$$

\vec{E}_1 est le champ électrique à l'intérieur de l'échantillon. Pour un échantillon de forme ellipsoïdale ayant un axe parallèle au champ dans la cavité vide :

$$\vec{E}_1 = \frac{\vec{E}_0}{1 + N(\epsilon_r - 1)} \quad (\text{II-7})$$

où N représente le coefficient de dépolarisation [16]. En remplaçant \vec{P}_e par sa valeur, l'équation (II-5) donne :

$$\frac{\delta\omega}{\omega_0} = -\alpha_0 \frac{(\epsilon_r - 1)}{1 + N(\epsilon_r - 1)} V_e \quad (\text{II-8})$$

où α_0 représente le coefficient de remplissage.

■ Si on place l'échantillon dans une région où le champ magnétique est maximum et le champ électrique est nul, nous obtenons :

$$\frac{\delta\omega}{\omega_0} = -\alpha_0 \frac{(\mu_r - 1)}{1 + N(\mu_r - 1)} V_e \quad (\text{II-9})$$

où N représente le coefficient de démagnétisation.

Le coefficient de remplissage

Le coefficient de remplissage est défini par la relation suivante :

$$\alpha_0 = \frac{\varepsilon_0 E_0^2}{\iiint_{V_c} \vec{E}^* \cdot \vec{D} dv} \quad (\text{II-10})$$

\vec{E}_0 étant le champ dans lequel est placé l'échantillon.

La valeur de ce coefficient peut être connue si l'on connaît la structure du mode résonnant dans le cas général. Elle est aussi obtenue par des mesures sur un échantillon étalon dont on connaît les caractéristiques.

Pour une cavité parallélépipédique fonctionnant dans le mode TE_{10p} :

$$\alpha_0 = \frac{2}{V_c} \quad (\text{II-11})$$

et pour une cavité cylindrique opérant dans le mode TE_{10p}, nous avons :

$$\alpha_0 = \frac{2.09}{V_c} \quad (\text{II-12})$$

I. 1. 4. Perturbation par un échantillon diélectrique : Mesure de permittivité

Dans le cas d'une cavité contenant un échantillon placé dans une région où, pour le mode considéré, le champ électrique est maximum et par suite le champ magnétique est nul, l'équation de perturbation (II-4) s'écrit :

$$\frac{F_1 - F_0}{F_0} + j\Delta\left(\frac{1}{2Q}\right) = (\varepsilon_r - 1) \frac{\alpha_0 V_e}{1 + N(\varepsilon_r - 1)} \quad (\text{II-13})$$

avec :

$$\frac{\Delta F}{F} = \frac{F_0 - F_1}{F_0} = \frac{(\varepsilon' - 1)[1 + N(\varepsilon' - 1)] - N\varepsilon''^2}{[1 + N(\varepsilon' - 1)]^2 + N^2\varepsilon''^2} \alpha_0 V_e \quad (\text{II-14})$$

$$\Delta\left(\frac{1}{2Q}\right) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0} \right) = \frac{\varepsilon''}{[1 + N(\varepsilon' - 1)]^2 + N^2\varepsilon''^2} \alpha_0 V_e \quad (\text{II-15})$$

Q₀, (Q₁) : facteur de qualité dans le mode considéré de la cavité vide (avec échantillon),
F₀, (F₁) : fréquence de résonance dans le mode considéré de la cavité vide (avec l'échantillon),
ε_r : constante diélectrique complexe relative de l'échantillon, ε_r = ε' - jε'',
V_e : volume de l'échantillon.

La valeur de la constante diélectrique peut être déduite des mesures de F₀, F₁, Q₀ et Q₁

I. 1. 5. Perturbation par un échantillon conducteur : Mesure de conductivité

Dans le cas où l'échantillon à caractériser est très conducteur, la profondeur de pénétration de l'onde hyperfréquence dans l'échantillon est faible. Par conséquent, les courants électriques situés à la surface de l'échantillon perturbent la répartition du champ électromagnétique dans la cavité, et les mesures ne sont plus possibles. Pour cela, les mesures en cavité d'un matériau très conducteur sont effectuées en plaçant le matériau en un maximum de champ magnétique.

L'échantillon est placé dans un ventre de champ magnétique \vec{H} , au centre d'une cavité fonctionnant dans le mode H_{012} [17].

La surface de l'échantillon étant conductrice, il apparaît une densité de courant en surface définie par :

$$\vec{J}_s = \vec{H} \times \vec{n} \quad (\text{II-16})$$

\vec{n} étant la normale à la surface.

Le champ micro-onde induit une densité de courant parallèle à la surface ; il en résulte des pertes par effet Joule dans le milieu conducteur.

Ces pertes sont définies par :

$$W_j = \frac{1}{2} \iiint_{V_e} \frac{|\vec{J}|^2}{\sigma} dv \quad (\text{II-17})$$

En introduisant la profondeur de pénétration δ , l'expression de la densité de courant surfacique s'écrit :

$$\vec{J}(x, y, z) = \vec{J}_0 e^{-\frac{1+j}{\delta}x} \quad (\text{II-18})$$

\vec{J}_0 étant la densité de courant volumique à la surface du film. \vec{J}_0 est obtenu à partir du vecteur densité de courant surfacique \vec{J}_s en intégrant \vec{J} le long de la direction x, ce qui donne la

$$\text{relation : } \vec{J}_s = \frac{\delta}{(1+j)} \vec{J}_0.$$

La profondeur de pénétration δ de l'onde dans le film est définie ainsi :

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \mu_r \omega \sigma}} \quad (\text{II-19})$$

μ_r , σ et ω représentent respectivement la perméabilité relative de l'échantillon, la conductivité du milieu et la pulsation de l'onde.

En substituant les équations (II-18) et (II-19) dans la relation (II-17), nous obtenons :

$$W_j = \frac{1}{2\delta\sigma} \iint_S |\vec{H}_{//}|^2 ds \quad (\text{II-20})$$

avec $\vec{H}_{//}$ la composante tangentielle du champ magnétique à la surface du film.

Les pertes par effet Joule dans l'échantillon vont augmenter la puissance dissipée dans la cavité, si bien que le coefficient de qualité va devenir Q_1 , tel que :

$$\Delta\left(\frac{1}{Q}\right) = \frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0} = \frac{1}{\omega_0} \frac{W_j}{W_T} \quad (\text{II-21})$$

W_T s'exprime en fonction des champs existants dans la cavité non perturbée :

$$W_T = \frac{\mu_0}{2} \iiint_{V_c} |\vec{H}|^2 dv \quad (\text{II-22})$$

Dans ces conditions, la variation du coefficient de qualité s'écrit :

$$\Delta\left(\frac{1}{Q}\right) = \left(\frac{\mu_r}{2\mu_0\omega_0\sigma}\right)^{1/2} \frac{\iint_S |\vec{H}_{//}|^2 ds}{\iiint_V |\vec{H}|^2 dV} \quad (\text{II-23})$$

d'où :

$$\sigma^{1/2} = \left(\frac{\mu_r}{2\mu_0\omega_0}\right)^{1/2} \frac{1}{\Delta\left(\frac{1}{Q}\right)} \frac{\iint_S |\vec{H}_{//}|^2 ds}{\iiint_V |\vec{H}|^2 dv} \quad (\text{II-24})$$

Le calcul des intégrales dépend de la forme de l'échantillon et du mode résonant de la cavité.

I. 2. Méthode de la cellule à effet de bout

I. 2. 1. Principe

La méthode de la cellule à effet de bout consiste à déterminer les propriétés diélectriques (conductivité et permittivité) des matériaux en mesurant le coefficient de réflexion ρ à l'interface coaxial/matériau dans la bande de fréquence allant de 100 MHz à 12 GHz. Le schéma équivalent de la cellule à effet de bout se compose d'une capacité C_0 placée à l'extrémité d'une ligne d'impédance caractéristique Z_0 [18-19] (*figure II.2*).

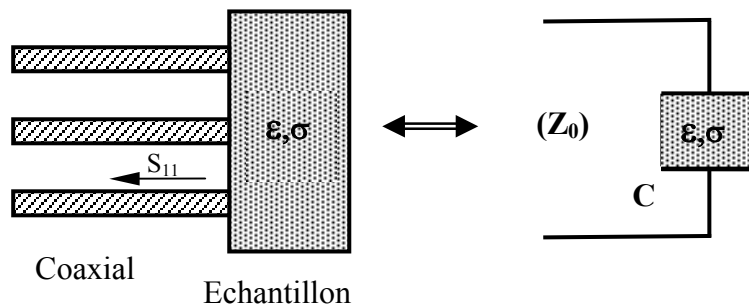


Figure II.2 : Schéma électrique équivalent.

L'expérience d'abord, puis des modélisations numériques ont montré que l'interface coaxial/échantillon a un comportement capacitif, l'onde électromagnétique transmise dans l'échantillon est une onde évanescence qui ne se propage pas tant que la fréquence reste assez faible, ce qui limite l'usage de ces cellules à effet de bout vers les hautes fréquences. La *figure II.3* donne une image de la répartition des champs obtenue par calcul numérique [20].

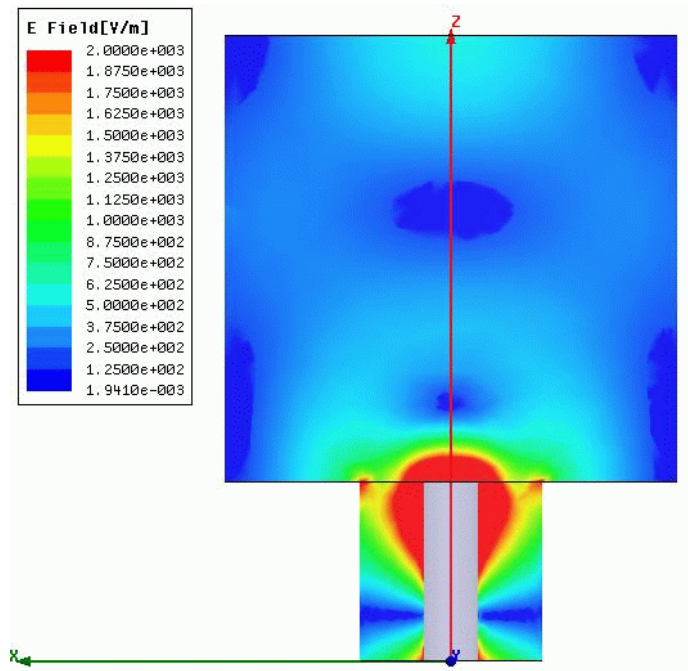


Figure II.3 : Répartition du champ à l'extrémité de la sonde [20].

Le coefficient de réflexion ρ est directement lié à l'admittance $Y = G + jB$ du schéma électrique :

$$\rho = |\rho|e^{j\phi} = \frac{Y_0 - Y}{Y_0 + Y} \quad (\text{II-25})$$

où $|\rho|$ est le module du coefficient de réflexion, ϕ sa phase, Y_0 l'admittance caractéristique du coaxial. L'impédance caractéristique de la ligne étant : $Z_0 = 1/Y_0 = 50 \Omega$.

ρ peut être mesuré à l'aide d'un analyseur de réseau et Y calculé à l'aide du schéma équivalent. Un des intérêts de cette méthode c'est d'être large bande.

I. 2. 2. Détermination de la permittivité : Mesure à des fréquences $F < F_{\max}$

Tant que la fréquence est inférieure à F_{\max} , des études précédentes [21] ont montré que dans ce cas, la capacité équivalente C_0 ne dépendait pas de la fréquence mais uniquement de la constante diélectrique du milieu dans lequel la sonde est placée.

Les meilleurs résultats sont obtenus quand nous supposons une dépendance de la forme suivante :

$$C_0 = C_1 \varepsilon^b \quad (\text{II-26})$$

Ainsi, l'admittance d'entrée de la sonde, pour des fréquences inférieures à F_{\max} , est :

$$Y = j\omega C_1 \varepsilon^b \quad (\text{II-27})$$

F_{\max} représente la fréquence maximale pour laquelle le schéma équivalent reste encore valable. Elle dépend du diamètre du coaxial utilisé. L'expérience nous a donné :

$F_{\max} = 5 \text{ GHz}$, pour une sonde de diamètre 3,5 mm (standard type SMA),

$F_{\max} = 10 \text{ GHz}$, pour une sonde diamètre 2,5 mm (standard type K).

La limite est définie par le fait que à $F > F_{\max}$, le coaxial commence à rayonner et son admittance devient $Y = G + j\omega C_1 \varepsilon^b$.

Le schéma électrique équivalent de la sonde (*figure II.4*) sera donnée par :

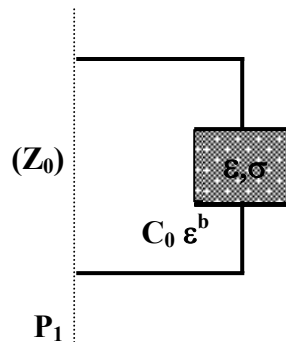


Figure II.4: Schéma électrique équivalent de la sonde pour des fréquences inférieures à F_{max} .

Ce schéma ne dépend pas de l'épaisseur de l'échantillon lorsque celle-ci est supérieure à la profondeur de pénétration de l'onde évanescente (soit ~ 2 mm pour un standard type SMA (3,5 mm), ~ 1 mm pour un standard type K (2 mm)).

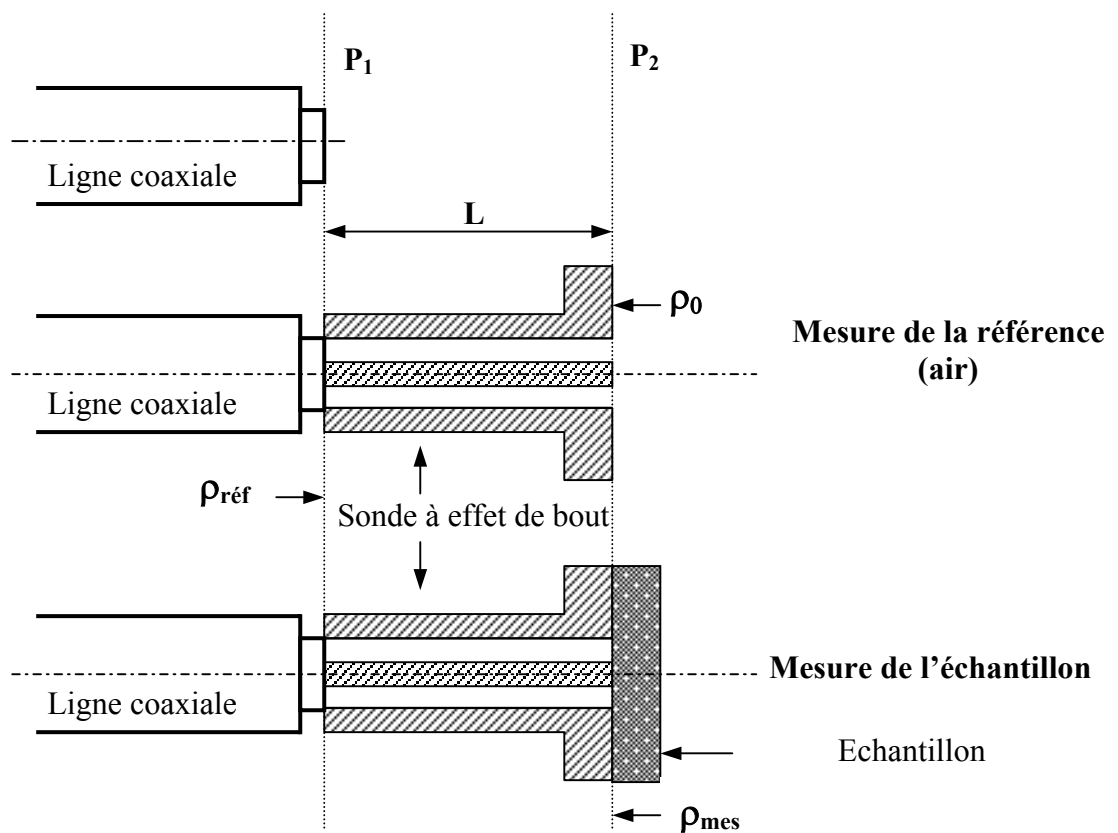


Figure II.5 : Définitions des coefficients de réflexion de référence et mesuré.

Le coefficient de réflexion à l'extrémité libre de la sonde (dans le plan P₂ (*figure II.5*)) est donné par la relation :

$$\rho_0 = \frac{Y_0 - Y}{Y_0 + Y} = \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0} \quad (\text{II-28})$$

En tenant compte des expressions de l'impédance Z et de la capacité C₀ données par les relations (II-27) et (II-28), respectivement, nous avons :

$$\rho_0 = \frac{1 - jC_0 \omega \varepsilon^b Z_0}{1 + jC_0 \omega \varepsilon^b Z_0} \quad (\text{II-29})$$

Le coefficient de réflexion de référence ρ_{réf} dans le plan de référence P₁ est alors :

$$\rho_{réf} = \rho_0 e^{j \frac{4\pi L}{\lambda}} = \frac{1 - jC_0 \omega \varepsilon^b Z_0}{1 + jC_0 \omega \varepsilon^b Z_0} e^{j \frac{4\pi L}{\lambda}} \quad (\text{II-30})$$

L étant la longueur de la sonde et λ la longueur d'onde dans celle-ci.

D'autre part, le coefficient de réflexion mesuré ρ_{mes} sans l'échantillon est :

$$\rho_{mes} = \frac{1 - jC_0 \omega Z_0}{1 + jC_0 \omega Z_0} e^{j \frac{4\pi L}{\lambda}} \quad (\text{II-31})$$

Ces deux mesures permettent d'éliminer le terme de report $e^{j \frac{4\pi L}{\lambda}}$, le coefficient de réflexion ρ_{éch} de l'échantillon à caractériser est le rapport du coefficient de réflexion mesuré ρ_{mes} à celui de la référence. Il sera donné par la relation :

$$\rho_{éch} = \frac{\rho_{mes}}{\rho_{réf}} = \frac{1 - jC_0 \omega \varepsilon^b Z_0}{1 + jC_0 \omega \varepsilon^b Z_0} \frac{1 + jC_0 \omega Z_0}{1 - jC_0 \omega \varepsilon Z_0} \quad (\text{II-32})$$

La mesure du coefficient de réflexion ρ_{éch} en module et en phase ($\left| \frac{\rho_{mes}}{\rho_r} \right|$, (Φ_{mes} - Φ₀)) nous permet de déterminer les propriétés électriques du matériau à caractériser. En effet, à l'aide d'un logiciel de calcul, on peut déterminer la permittivité (ε = ε' - j ε'') et la conductivité (σ = σ' - j σ'') de l'échantillon, par une méthode de gradient.

I. 2. 3. Mesure du coefficient de réflexion

La calibration de l'analyseur se fait dans un plan qui n'est pas le plan de l'interface, il faudra donc ramener la mesure dans le plan de l'interface pour obtenir une valeur correcte. Ce report peut être fait en utilisant la cellule ouverte dans l'air. La mise en place d'un filtrage temporel dans le protocole expérimental permet d'éliminer les réflexions dues à la désadaptation de la connexion et d'augmenter la précision des mesures.

La procédure de calibration de la sonde se fait en trois étapes (*figure II.5*):

Etape 1 : Calibrage de l'analyseur de réseau dans le plan P₁ en utilisant les procédures usuelles (SOLT ou calibrage électronique).

Etape 2 : La sonde est reliée à l'analyseur et une mesure du coefficient de réflexion de l'air est mémorisée. Cette mesure est utilisée pour prendre en compte la longueur de la sonde.

Un filtrage temporel est utilisé pour éliminer les réflexions parasites dues au connecteur et ainsi augmenter la précision des résultats. Le spectre fréquentiel présente des oscillations dues aux réflexions parasites au niveau de l'interface câble/coaxial. Par transformée de Fourier du signal fréquentiel, on passe dans le domaine temporel où on remarque un grand pic représentant la réflexion à l'extrémité de la sonde et d'autres pics plus petits résultant de réflexions partielles de l'onde au niveau de la connexion. Pour éliminer ces petits pics parasites, on délimite la zone à filtrer par une fonction créneau puis on repasse dans le domaine fréquentiel.

Etape 3 : La sonde est alors placée au contact de l'échantillon, et le coefficient de réflexion mesuré est ρ_{mes} .

L'analyseur de réseau nous donne directement $\rho_{\text{éch}} = \rho_{\text{mes}} / \rho_{\text{réf}}$, nous éliminons le terme dû à la propagation dans la sonde, et nous obtenons ainsi deux mesures ρ_1 / ρ_0 et $\Phi_1 - \Phi_0$ qui nous permettent de déterminer la valeur de la capacité C_0 du circuit équivalent ou la constante diélectrique du milieu. A l'aide des matériaux et liquides étalons cités au **tableau II.1**, nous calculons les paramètres C_0 et b du circuit équivalent pour une gamme de fréquence allant de 100 MHz à F_{max} .

Les matériaux d'étalonnage sont choisis de telle sorte que le facteur de pertes diélectriques soit négligeable. La définition de matériaux absorbants de référence pose de nombreux problèmes. L'expérience nous a montré que l'étalonnage fait avec des matériaux sans pertes est correct pour des mesures sur des matériaux à pertes.

I. 2. 4. Etalonnage de la sonde et mesure

Cette procédure consiste à déterminer expérimentalement C_0 en employant des milieux diélectriques de permittivités connues.

Milieux solides		Milieux liquides	
Solides	Permittivités	Liquides	Permittivités
Téflon	2	Cylohexane	2
Plexiglas	2,9	Chlorobenzène	5,1
RIM	3,4	Dichloroéthane	10,5
Alumine	9,6	Acétone	21
Diélectrique TEKELEC	37	Nitrobenzène	32
K70	70	Eau	78

Tableau II.1: Matériaux solides et liquides ($T = 20^\circ\text{C}$) utilisés pour l'étalonnage des sondes (RIM, K70 et diélectrique TEKELEC : matériaux commerciaux).

La **figure II.6** représente les courbes d'étalonnages des deux sondes 3,5 mm, adaptées aux milieux liquides et solides, respectivement, obtenues en mesurant la capacité C_0 de matériaux étalons.

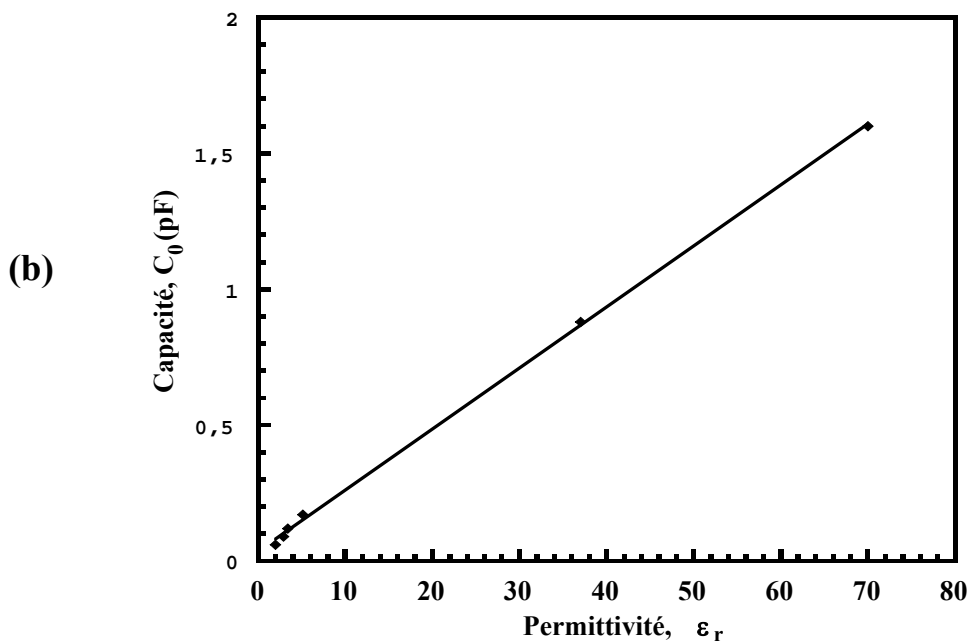
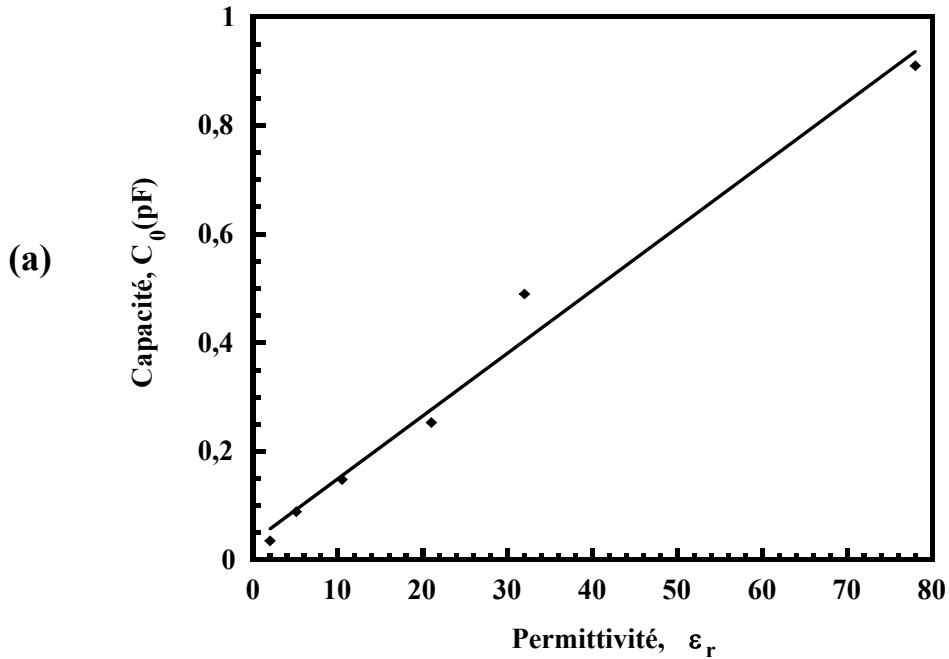


Figure II.6 : Etalonnage de la sonde 3,5 mm ; (a) : pour les milieux liquides ;
(b) : pour les milieux solides.

Les paramètres des deux sondes utilisées pour les mesures sur des milieux liquides et solides sont respectivement :

$$C_0 = 1,24 \epsilon^{0,968} \quad \text{et} \quad C_0 = 3,38 \epsilon^{0,908}$$

En tenant compte des erreurs de mesure sur le module et la phase du coefficient de réflexion, nous estimons que, avec la sonde utilisée, C_0 et b sont obtenus avec une précision de quelques %. Avec une sonde étalonnée, la même procédure permet, connaissant C_0 et b , de calculer ϵ' et ϵ'' (ou σ) avec une précision de 5 % (vérifié expérimentalement).

I. 3. Méthode de réflexion / transmission

I. 3. 1. Mesure en guide d'onde

Cette technique consiste à remplir complètement la section droite d'une ligne de transmission ou d'un guide d'onde par le matériau à caractériser (*figure II.7*). La détermination des propriétés électriques et magnétiques est effectuée sur la bande de fréquence où se propage le mode fondamental seul. Celle-ci dépend de la géométrie de la ligne, et s'étend pour une ligne coaxiale, du continu jusqu'à la fréquence de coupure du premier mode d'ordre supérieur.

Pour un guide rectangulaire, le début de la bande de fréquence est limité par la fréquence de coupure du mode fondamental. Pour couvrir la bande 1,7-18 GHz, six tailles de guides sont nécessaires. Pour des fréquences plus basses, les dimensions des guides deviennent rapidement prohibitives (par exemple, la dimension du grand côté du guide fonctionnant en bande 350-530 MHz vaut 53,34 cm). Alors qu'une seule ligne coaxiale (ligne APC7 de diamètre extérieur 7 mm) suffit pour caractériser toute la bande.

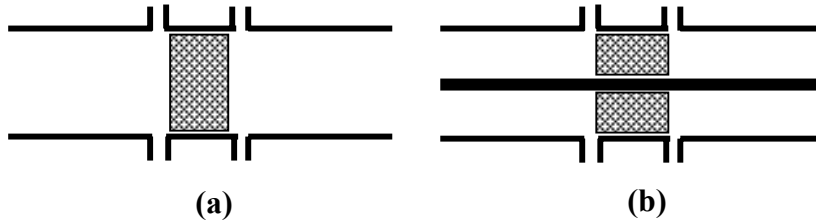


Figure II.7 : Cellules de mesures en réflexion / transmission ;
(a) : guide rectangulaire, (b) : ligne coaxiale.

Plusieurs auteurs [22-23] ont établi les équations liant les paramètres électriques mesurés S_{ij} et les caractéristiques des matériaux.

$$S_{21} = \frac{(1 - \rho^2)t}{1 - \rho^2 t^2} \quad (\text{II-33}) \quad ; \quad S_{11} = \frac{(1 - t^2)\rho}{1 - \rho^2 t^2} \quad (\text{II-34})$$

$$\epsilon_r = \frac{\left(\frac{-\ln(t) c}{j2\pi e f} \right)^2 - \left(\frac{f_c}{c} \right)^2}{\mu} \quad (\text{II-35})$$

$$\mu_r = \frac{1 + \rho}{1 - \rho} \frac{j \ln(t)}{2\pi e} \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{f}{c} \right)^2 - \left(\frac{f_c}{c} \right)^2}} \quad (\text{II-36})$$

où f est la fréquence, f_c la fréquence de coupure du mode TE_{10} , c la vitesse de la lumière, e l'épaisseur de l'échantillon, ρ le coefficient de réflexion à l'interface air/échantillon pour un matériau supposé d'épaisseur infini, t représente le terme de propagation entre les faces avant et arrière de l'échantillon :

$$\rho = \frac{\sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon} - 1}}{\sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon} + 1}} \quad (\text{II-37}) \quad ; \quad t = \exp\left(-j \frac{\omega}{c} \sqrt{\mu\varepsilon}\right) \quad (\text{II-38})$$

On peut également réaliser des mesures en déplaçant un court-circuit mobile derrière l'échantillon (méthode de Deschamp) [24]. Dans ce cas, le coefficient de réflexion décrit un cercle en fonction de la distance d . On peut remonter aux caractéristiques ε' et ε'' à partir du centre et du rayon du cercle.

Lorsque l'échantillon à caractériser est fragile, il est placé sur un support dont la permittivité est connue. S'il est liquide, il est confiné entre deux couches de matériaux. On tient alors compte de cette configuration multicouche lors du dépouillement des mesures.

L'exploitation analytique des paramètres S_{ij} mesurés suppose que seul le mode fondamental se propage dans la cellule de mesure et dans l'échantillon. Ceci exige un contact parfait entre les parois de la cellule et l'échantillon. Lorsque ces précautions ne sont pas prises, de grandes incertitudes sur les grandeurs mesurées sont observées. Plusieurs méthodes sont alors proposées pour améliorer la précision de mesure et pour s'affranchir les problèmes liés aux lames d'air [25].

Cas des milieux anisotropes

La technique de mesure en réflexion/transmission peut être adaptée à la caractérisation des matériaux anisotropes. Le matériau anisotrope est placé dans un guide rectangulaire, de façon à ce que l'un des axes principaux coïncide avec les axes Ox ou Oy du guide. Les tenseurs de permittivité et de perméabilité s'écrivent dans un repère orthonormé $Oxyz$, sous la forme suivante (l'axe Ox étant parallèle au grand côté du guide) :

$$\mu_r = \begin{bmatrix} \mu_x & 0 & 0 \\ 0 & \mu_y & 0 \\ 0 & 0 & \mu_z \end{bmatrix} \quad (\text{II-39}) \quad ; \quad \varepsilon_r = \begin{bmatrix} \varepsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z \end{bmatrix} \quad (\text{II-40})$$

Les équations (II-35) et (II-36) peuvent être généralisées et conduisent à (voir [26]) :

- pour un échantillon placé dans un maximum de champ magnétique ;

$$\mu_x = \frac{1 + \rho}{1 - \rho} \frac{j \ln(t)}{2\pi e} \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{f}{c}\right)^2 - \left(\frac{f_c}{c}\right)^2}} \quad (\text{II-41})$$

- pour un échantillon placé dans un maximum de champ électrique ;

$$\varepsilon_y = \frac{\left(\frac{-\ln(t)}{j2\pi e} \frac{c}{f}\right)^2 - \frac{\mu_x}{\mu_z} \left(\frac{f_c}{c}\right)^2}{\mu_x} \quad (\text{II-42})$$

Nous présentons comme exemple, la caractérisation d'un matériau uniaxe, supposé homogène ou homogénéisable (exemple : matériau à fibres orientées, ou monocristal) [27]. On découpe l'échantillon 1 (respectivement 2) de sorte que la direction des fibres soit parallèle (respectivement perpendiculaire) au petit côté du guide (*figure II.8*).

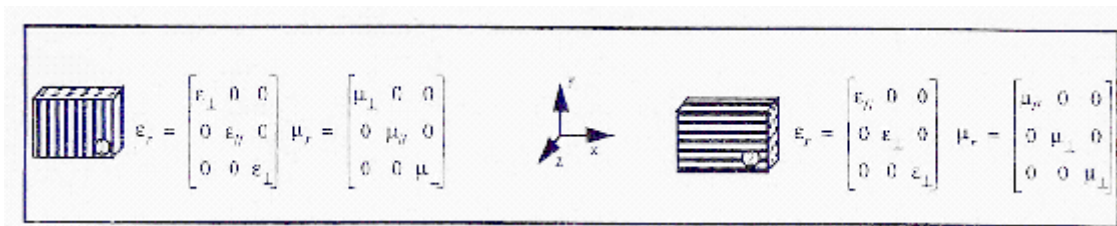


Figure II.8 : Echantillons nécessaires pour la caractérisation d'un matériau à fibres.

D'après les équations (II-41) et (II-42), la mesure de l'échantillon 1 donne accès à μ_{\perp} et à ε_{\parallel} , et celle de l'échantillon 2 donne accès à μ_{\parallel} et à ε_{\perp} . Des mesures effectuées sur un monocristal de LiNbO_3 , ont données des valeurs de ε_{\parallel} et ε_{\perp} voisines des valeurs publiées [27].

Cette procédure se généralise facilement au cas de matériaux biaxes : dans ce cas, une mesure de trois échantillons taillés suivant les axes principaux du matériau est nécessaire.

La méthode de caractérisation des matériaux anisotropes biaxes en guide rectangulaire permet d'avoir accès aux trois termes complexes des tenseurs ε et μ , supposés diagonaux. Cependant, elle exige une connaissance parfaite des axes principaux du matériau. De plus, elle est limitée à la bande de fréquence où se propage le mode fondamental TE_{10} du guide rectangulaire

I. 3. 2. Mesure à l'aide d'une ligne triplaque

La ligne triplaque [28-29] est une nouvelle technique qui a été conçue pour pallier à certaines déficiences dans les cellules de mesures classiques (bande de fréquence assez étroite, mesures limitées à des orientations préférentielles des champs). Son intérêt réside dans l'extraction immédiate de la permittivité complexe ε^* et de la perméabilité complexe μ^* du matériau diélectrique étudié. Cependant, cette technique présente quelques inconvénients : Mise au point expérimentale plus difficile (présence quasi inévitable de gaps d'air) et calibration plus complexe.

Le principe de la méthode est basée sur la mesure fréquentielle en transmission et en réflexion de la ligne triplaque à l'aide d'un analyseur de réseau vectoriel. La structure triplaque est présentée dans la figures II.9.



Figure II.9 : Géométrie de la ligne triplaque.

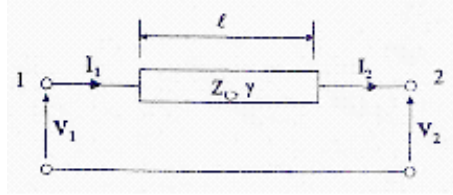


Figure II.10 : Modèle de la ligne de transmission.

Le modèle de la ligne de transmission est souvent appliqué pour étudier la ligne triplaquée (**figure II.10**). A partir des paramètres S_{ij} mesurés, à l'aide de l'impédance de normalisation Z_n ($Z_n = 50 \Omega$), nous calculons la constante de propagation γ et l'impédance caractéristique Z_c de la ligne de longueur ℓ (chargée par le matériau) à l'aide des équations (II-43) et (II-44) :

$$Z = Z_n \sqrt{\frac{(1 + S_{11})(1 + S_{22}) - S_{12}S_{21}}{(1 - S_{11})(1 - S_{22}) - S_{12}S_{21}}} \quad (\text{II-43})$$

$$\gamma \cdot \ell = \cosh^{-1} \left(\frac{(1 + S_{11})(1 - S_{22}) + S_{12}S_{21}}{2S_{21}} \right) \quad (\text{II-44})$$

En désignant par Z_0 et β_0 respectivement l'impédance caractéristique et la constante de propagation de la ligne diélectrique (dispositif vide), la procédure usuelle consiste alors à déduire la permittivité électrique relative ϵ_r et la perméabilité magnétique μ_r du matériau sous test à partir des relations (II-45) et (II-46). Les résultats donnés par ces relations supposent que le mode de propagation est TEM. Dans ce cas, la relation (II-47) est vérifiée mais seulement pour un milieu non magnétique.

$$\frac{\beta}{\beta_0} = \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \quad (\text{II-45}) \quad ; \quad \frac{Z}{Z_0} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \quad (\text{II-46}) \quad ; \quad \frac{\beta}{\beta_0} = \frac{Z_0}{Z} (= -\sqrt{\epsilon_r}) \quad (\text{II-47})$$

I. 4. Méthode en espace libre

La caractérisation en espace libre des matériaux est une technique qui présente plusieurs avantages : Les mesures peuvent être étendues aux ondes millimétriques, où les dimensions des cellules et des échantillons seraient trop faibles en espace guidé. De plus, elle permet de réaliser des mesures non destructives et sans contact en fonction de l'angle d'incidence et de la polarisation. Par ailleurs, c'est la seule technique qui permet d'effectuer des mesures en polarisation directe et croisée simultanément, sur le même échantillon. En revanche, elle nécessite de s'affranchir de l'environnement pour éviter toute perturbation extérieure sur les mesures.

Le principe de la méthode consiste à éclairer l'échantillon (plaque plane), par une onde plane monochromatique sous une incidence et dans une polarisation donnée. Le modèle de la réflexion/transmission à travers une lame à faces planes parallèles sera utilisé, pour exprimer ϵ_r et μ_r en fonction de S_{21} et S_{11} .

Expérimentalement, les mesures peuvent être réalisées en utilisant les systèmes non focalisés (chambre anéchoïques), ou les bancs à éclairage focalisé à l'aide de lentilles ou miroirs convergents [30].

La focalisation de l'onde au niveau de l'échantillon, permet d'éviter les problèmes liés à la diffraction par les bords de celui-ci et d'éviter l'emploi d'absorbants pour atténuer les échos indésirables.

Des lentilles placées directement à la sortie des antennes, ou des réflecteurs ellipsoïdaux peuvent être utilisés pour assurer la focalisation de l'onde. Le cornet est placé au premier foyer de l'ellipsoïde et l'échantillon au second. Pour des mesures en transmission, les deux réflecteurs sont placés de sorte que les deux foyers coïncident avec le cornet et l'échantillon. En revanche, les systèmes focalisés ne permettent de mesurer les matériaux que sous forme de plaques planes. De plus, ces dispositifs sont perturbés par l'environnement extérieur, et par les réflexions multiples parasites entre cornets et réflecteurs.

I. 5. Méthodes de modélisations numériques

Dans le cas de configurations expérimentales complexes (cavités résonantes ou structures planaires), les équations liant les grandeurs mesurées S_{ij} aux paramètres électriques et magnétiques ϵ_r et μ_r sont difficiles à résoudre analytiquement, une modélisation du problème s'avère nécessaire.

Une description des méthodes numériques permettant d'analyser les circuits dans le domaine microonde et millimétrique a été faite par T. Itoh [31]. On distingue deux types de méthodes de modélisation employées pour la caractérisation micro-ondes de matériaux, les méthodes semi-analytiques comme l'approche spectrale pour modéliser les lignes planaires [32], et les méthodes numériques comme la méthode des différences finies (FDTD) [33], ou des éléments finis (FEM) [34].

Dans la méthode des éléments finis (FEM), le domaine d'étude est maillé en tétraèdres (3D). N est le nombre total d'arrêtes. La solution approchée dans chaque élément est déterminée par N composantes scalaires, qui sont les circulations du champ électrique sur les arêtes. Cette méthode de modélisation est de plus en plus utilisée grâce à la puissance toujours croissante des ordinateurs.

Cette méthode constitue l'appui mathématique utilisé par le logiciel HFSS (High Frequency Structure Simulator), qui est l'un des plus performants logiciels de simulation en hyperfréquence. Nous avons utilisé ce logiciel pour étudier la répartition du champ électromagnétique à l'extrémité d'une cellule à effet de bout (*figure II.5*) [20], et pour simuler les caractéristiques de rayonnement des antennes plaquées (voir chapitre III).

I. 6. Caractérisation des milieux hétérogènes

Les propriétés électriques d'un matériau hétérogène peuvent être déterminées en hyperfréquences en établissant un modèle de matériau homogène équivalent à partir des paramètres microscopiques des matériaux qui le forment ou en effectuant la mesure des paramètres intrinsèques de ces matériaux. Dans tous les cas, le modèle théorique choisi doit être validé par les résultats de mesures.

L'établissement d'un modèle basé sur une approche microscopique est un problème complexe. En effet, il est souvent difficile de préciser la géométrie des différents constituants (dimensions et formes des inclusions) ainsi que leurs propriétés électriques (conductivité, permittivité). De plus, l'insertion des inclusions dans la matrice hôte peut conduire à la formation d'agrégats, ce qui a pour effet d'introduire des erreurs dans le modèle.

Les méthodes de mesures des matériaux hétérogènes ne sont qu'une extension des méthodes de mesure des matériaux homogènes. Par ailleurs, il faut toujours effectuer les mesures sur un échantillon représentatif en supposant que le matériau hétérogène peut être homogénéisable. Ce qui impose que la taille des inclusions soit petite devant la longueur d'onde, et devant les dimensions de l'échantillon utilisé ou de la cellule de mesure.

On peut alors définir une permittivité effective ϵ_{eff} et une perméabilité effective μ_{eff} qui sont fonctions des permittivités et perméabilités des différents constituants ainsi que de leurs taille, forme, géométrie, concentration ... (lois de mélange (cf. Ch. I. § I. 5.)). Les mesures seront d'autant plus fiables qu'elles seront effectuées sur de grands échantillons. Les mesures des S_{ij} seront exploitées comme dans le cas de matériaux homogènes. On obtiendra donc une permittivité effective ou une perméabilité effective du matériau.

II. Détermination de la conductivité des films en polyaniline

II. 1. Conductivité statique

Nous avons utilisé la technique des quatre fils [35] pour déterminer la conductivité statique de films en polyaniline (*figure II.11*).

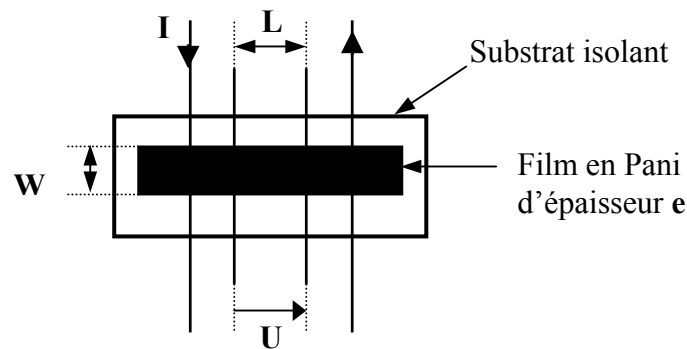


Figure II.11 : Mesure de la conductivité statique à l'aide de la technique des quatre fils.

Le film à mesurer est posé sur un substrat isolant (verre ou plexiglas). Quatre fils conducteurs parallèles sont placés sur la surface supérieure du film. Une plaque isolante et mobile permet d'assurer le contact entre les fils et la face supérieure du film.

Le principe de la méthode consiste à :

- injecter un courant I à travers les deux fils extérieurs,
- mesurer la différence de potentiel U entre les deux fils intérieurs,
- déterminer la résistance R du matériau (en supposant uniforme la densité de courant dans le film), à partir de la relation :

$$R = \frac{U}{I} \quad (\text{II-48})$$

- déduire la conductivité statique σ_{dc} à l'aide de la formule :

$$\sigma_{dc} = \frac{L}{RWe} \quad (\text{II-49})$$

Nous avons effectué les mesures sur un film de Pani de largeur $W = 5$ mm et d'épaisseur $e = 100$ μm . La distance L entre les deux fils extérieur est $L = 5$ mm. La caractéristique U - I est représentée sur la *figure II.12*.

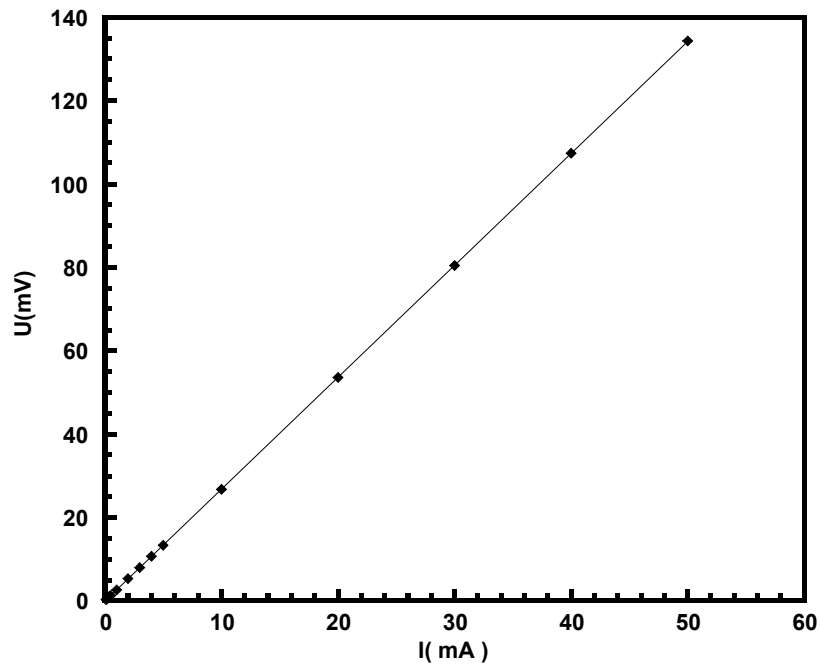


Figure II.12 : Caractéristique U-I d'un film de Pani.

La *figure II.12* montre un comportement ohmique du film en Pani pour des courants injectés variant de 0,1 à 50 mA. Les mesures ont été réalisées sur quatre films de mêmes dimensions. La valeur moyenne de la conductivité mesurée est alors :

$$\sigma_{dc} = 6000 \pm 300 \text{ S/m}$$

II. 2. Conductivité micro-ondes

II. 2. 1. Mesure en cavité à 3,94 GHz

La détermination de la conductivité dynamique des films en Pani dans la bande S a été effectuée en utilisant une cavité résonante rectangulaire liée à un analyseur de réseau vectoriel HP 8510B (voir *figure II.13*).

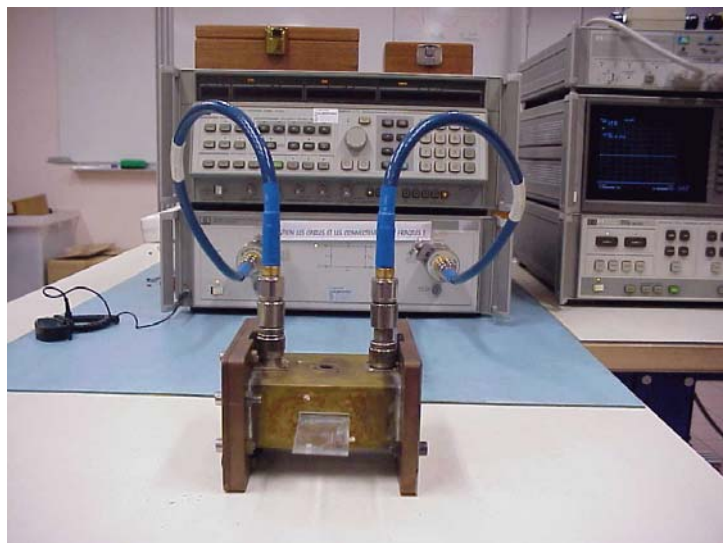


Figure II.13 : Dispositif expérimental de mesure en cavité.

La fréquence de résonance de la cavité vide est de 3,94 GHz, ses dimensions sont données dans le tableau suivant :

Dimensions de la cavité (mm)	Bande S
Largeur, a	43
Longueur, b	86
Hauteur, c	125

Tableau II.2 : Dimensions de la cavité.

Le mode TE₀₁₂ est le mode dominant dans la cavité utilisée. La **figure II.14** donne la configuration du champ électromagnétique dans le mode considéré.

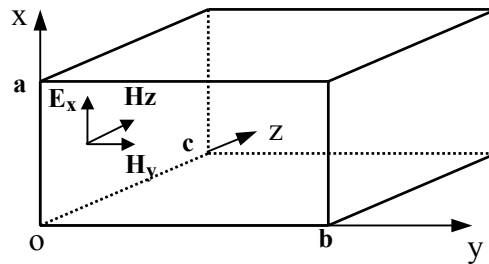


Figure II.14 : Configuration du champ électromagnétique à l'intérieur de la cavité.

Les composantes du champ électromagnétique à l'intérieur de la cavité dans le mode TE₀₁₂ sont données par les relations :

$$H_x = 0 \quad (\text{II-50})$$

$$H_y = 2j \frac{2b}{c} H_m \sin\left(\frac{\pi}{b} y\right) \cos\left(\frac{2\pi}{c} z\right) \quad (\text{II-51})$$

$$H_z = -2j H_m \cos\left(\frac{\pi}{b} y\right) \sin\left(\frac{2\pi}{c} z\right) \quad (\text{II-52})$$

H_m étant défini par la relation : $H_m = \frac{\lambda_0 H_0}{b}$; avec H₀ l'amplitude du champs magnétique et λ₀ la longueur d'onde dans la cavité vide.

Pour pouvoir expliciter analytiquement l'expression de la conductivité donnée par la relation (II-24), nous sommes amené à faire les deux approximations suivantes :

- l'épaisseur e du film en Pani est supérieure à la profondeur de pénétration δ de l'onde,
- la largeur du film est négligeable devant la longueur d'onde λ, de façon à ne pas perturber le champ électrique,
- le champ magnétique peut être considéré comme uniforme pour un petit échantillon placé au centre de la cavité.

Dans ces conditions, nous pouvons évaluer les quantités $\iint_{S_e} |\vec{H}_{//}|^2 ds$ et $\iiint_{V_e} |\vec{H}|^2 dv$ intervenant dans la formule (II-24) donnant l'expression de la conductivité dynamique.

Sachant qu'au centre de la cavité, les composantes du champ magnétique se simplifient ainsi :

$$H_x = H_z = 0 \quad (\text{II-53})$$

$$H_y = -4j \frac{b}{c} H_m \quad (\text{II-54})$$

On aura :

$$\iint_S |\vec{H}_{//}|^2 ds = 32 \frac{b^2}{c^2} H_m^2 S \quad (\text{II-55})$$

$$\iiint_V |\vec{H}|^2 dv = abc \frac{4b^2 + c^2}{c^2} H_m^2 \quad (\text{II-56})$$

S est la surface de l'échantillon.

Finalement, l'expression de la conductivité sera donnée par la relation :

$$\sigma^{1/2} = 16 \left(\frac{2}{\mu_0 \omega} \right)^{1/2} \frac{b^2}{(4b^2 + c^2) abc} \frac{S}{\Delta \left(\frac{1}{Q} \right)} \quad (\text{II-57})$$

La détermination des facteurs de qualité Q_0 et Q_c correspondant à la cavité vide et chargée respectivement, permet de calculer la variation $\Delta \left(\frac{1}{Q} \right)$ et de déduire la valeur de la conductivité σ .

Les mesures ont été effectuées sur des films de Pani rectangulaires d'épaisseur 100 μm . Le film à caractériser est placé à l'aide d'un support en plexiglas, au centre de la cavité, dans un maximum du champ magnétique (**figures II.16** et **II.17**).

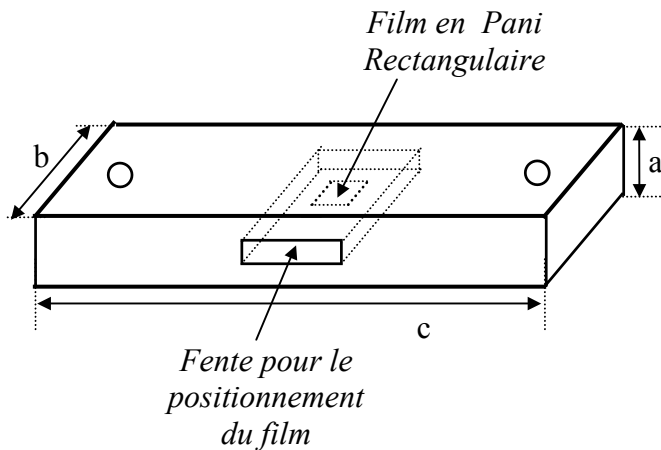


Figure II.15 : Schéma montrant l'emplacement du film, dans un maximum de champ magnétique, au centre de la cavité.

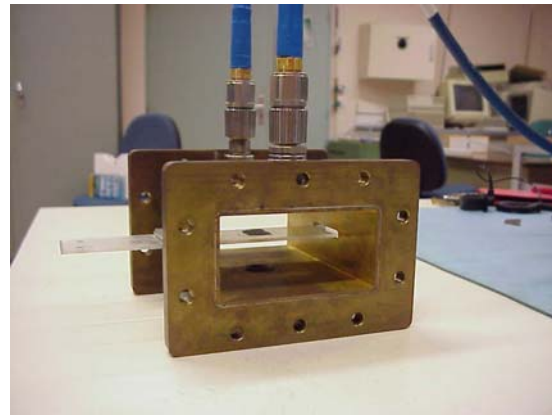


Figure II.16 : Photo de la cavité résonante: le film est posé sur le porte-échantillon et placé au centre de la cavité (les deux faces latérales de la cavité ont été enlevées pour montrer l'emplacement du film).

Pour assurer la reproductibilité des résultats, des mesures ont été effectuées sur 4 films de Pani de même épaisseur et de dimensions différentes. Les résultats de mesures sont regroupés dans le **tableau II.3**.

Films	Longueur, L (mm)	Largeur, W (mm)	Surface, S (mm ²)	Conductivité, σ (S/m)	Profondeur de pénétration, δ (μ m)
Echantillon 1	20	10	200	5995	103
Echantillon 2	10	9	90	5623	108
Echantillon 3	15	5	75	5287	110
Echantillon 4	13	9	117	5333	110

Tableau II.3 : Valeurs mesurées de la conductivité et de la profondeur de pénétration des films en Pani à 3,94 GHz.

Les valeurs moyennes de la conductivité et de la profondeur de pénétration sont respectivement :

$$\sigma_{ac} = 5560 \pm 350 \text{ S/m} \quad \text{et} \quad \delta = 107 \pm 3 \mu\text{m}$$

Dans ce cas de mesure, la condition, épaisseur e du film en Pani est supérieure à la profondeur de pénétration δ de l'onde ($e > \delta$), n'est pas parfaitement vérifiée.

II. 2. 2. Mesure en réflexion-transmission dans la bande X

Nous avons déterminé les propriétés électriques des films en Pani sur la bande X (8 – 12 GHz) à l'aide de mesure en réflexion/transmission. Le principe de la méthode consiste à mesurer les coefficients de réflexion S_{11} et de transmission S_{21} d'un film de Pani qui remplit complètement la section droite d'un guide rectangulaire (**figures II.17 et II.18**). Ensuite, nous déduisons à l'aide d'un calcul numérique, les parties réelles de la conductivité et de la

permittivité. Nous supposons que seul le mode fondamental TE_{10} de l'onde électromagnétique se propage dans le guide.

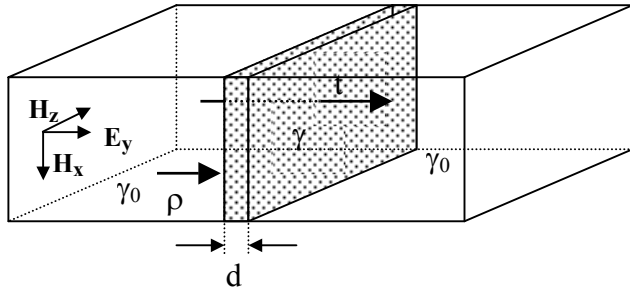


Figure II.17: Emplacement du film en Pani dans le guide rectangulaire.

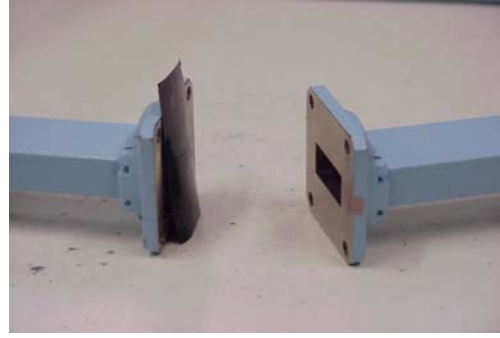


Figure II.18 : Photo montrant la position du film dans le guide rectangulaire.

Le coefficient de réflexion S_{11} de la structure est défini comme étant le rapport du champ réfléchi E_r sur le champ incident E_i , il sera donné par la relation :

$$S_{11} = \frac{\rho(1 - e^{-2\gamma d})}{1 - \rho^2 e^{-2\gamma d}} \quad (\text{II-58})$$

r est le coefficient de réflexion à l'interface air/film, γ la constante de propagation dans le film et d l'épaisseur du film.

Le coefficient de transmission S_{21} à travers le film est défini comme étant le rapport du champ transmis E_t sur le champ incident E_i , En tenant compte des réflexions multiples dans le film, il peut être donné par la relation :

$$S_{21} = \frac{(1 - \rho^2)e^{-\gamma d}}{1 - \rho^2 e^{-2\gamma d}} \quad (\text{II-59})$$

En tenant compte du caractère métallique du film, la profondeur de pénétration δ du champ électromagnétique dans le matériau est plus petite que l'épaisseur d du film, on peut supposer alors que le terme $e^{-\gamma d}$ est négligeable ($e^{-\gamma d} \ll 1$). Dans ces conditions, les équations (II-58) et (II-59) se simplifient ainsi :

$$S_{11} \approx \rho \quad (\text{II-60})$$

$$S_{21} \approx (1 - \rho^2)e^{-\gamma d} \quad (\text{II-61})$$

D'autre part, le coefficient de réflexion S_{11} à l'interface air/film est donné par :

$$\rho = \frac{\gamma_0 - \gamma}{\gamma_0 + \gamma} \quad (\text{II-62})$$

γ_0 est la constante de propagation dans l'air.

Pour un guide rectangulaire rempli d'air, la constante de propagation γ_0 est égale à :

$$\gamma_0 = j \frac{2\pi}{\lambda_0} \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_c}\right)^2} \quad (\text{II-63})$$

Pour un guide rectangulaire chargé par un matériau de permittivité complexe:

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon' - j \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \quad (\text{II-64})$$

la constante de propagation γ est :

$$\gamma = j \frac{2\pi}{\lambda_g} = j \frac{2\pi}{\lambda_0} \sqrt{\epsilon' - j \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_c} \right)^2} \quad (\text{II-65})$$

λ_g est la longueur d'onde dans le guide chargé par le matériau, λ_0 est la longueur d'onde dans le guide vide et λ_c est la longueur d'onde de coupure du mode TE₁₀.

Le dispositif expérimental permettant la mesure en réflexion/transmission est présenté dans la *figure II.19* :



Figure II.19 : Dispositif expérimental de mesure en réflexion/transmission.

Le film à caractériser est placé à l'intérieur du guide rectangulaire de manière à ce qu'il remplisse complètement la section droite de celui-ci. Le guide d'onde étant relié à l'analyseur de réseau HP 8510B à travers deux câbles coaxiaux d'impédances 50 Ω . Deux adaptateurs sont utilisés pour assurer la transition guide/câble.

La procédure de mesure comporte deux étapes :

- Calibrer l'analyseur de réseau sur la bande 8 –12 GHz par l'utilisation de trois charges étalons (charge adaptée de 50 Ω , court-circuit et circuit-ouvert),
- Placer un court-circuit à la place du film de Pani, effectuer la mesure puis mémoriser la valeur de $(S_{11})_{cc}$. Ensuite, placer le film, mesurer le coefficient $(S_{11})_{mes}$ et faire le rapport $(S_{11})_{mes} / (S_{11})_{cc}$. Grâce à cette opération, le plan de calibration situé à l'interface coaxial/adaptateur est reporté au plan de mesure (interface air/film), qui est le plan de référence pour le coefficient de réflexion mesuré.

A partir des équations (II-60) et (II-61), il est possible de déterminer les modules des coefficients S_{11} et S_{21} , leurs valeurs seront données directement par l'analyseur de réseau en dB, soient :

$$|S_{11}^{dB}| = 20 \log |\rho| \quad (\text{II-66})$$

$$|S_{21}^{dB}| = 20 \log |(1 - \rho^2) e^{-\alpha d}| \quad (\text{II-67})$$

α étant la partie réelle de la constante de propagation γ dans le guide.

Les valeurs mesurées des modules de S_{11} et S_{21} sont présentées dans le **tableau II.4**. Nous avons remarqué une légère fluctuation de ces valeurs mesurées, des valeurs moyennes sont alors calculées et présentés au **tableau II.4**.

F(GHz)	S_{11} (dB)	S_{21} (dB)
8	-0,158	-30,4
9	-0,166	-30,2
10	-0,170	-30,0
11	-0,175	-29,9
12	-0,181	-29,7

Tableau II.4 : Valeurs mesurées des modules de S_{11} et S_{21} dans la bande X.

La permittivité ϵ et la conductivité σ seront donc déduites de ces mesures par inversion numérique.

Afin de déterminer les valeurs de la conductivité σ et de la permittivité ϵ' , un calcul numérique a été fait permettant de tracer l'abaque $(S_{11}, S_{21}) = f(\epsilon', \sigma)$ à la fréquence 10 GHz (voir **figure II.20**) et pour des films de Pani d'épaisseur 100 μm .

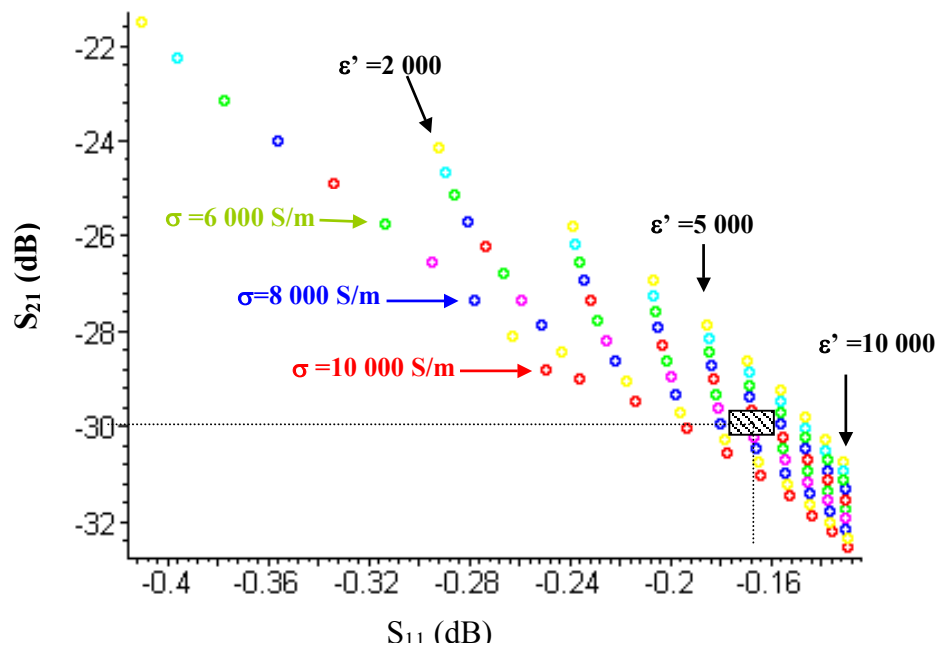


Figure II.20: Abaque $(S_{11}, S_{21}) = f(\epsilon', \sigma)$ déterminée par un calcul numérique à $F = 10$ GHz.

Les calculs ont été effectués en prenant des valeurs discrètes de ϵ' et σ dans la gamme de valeurs ($10^3 - 10^4$). Pour chaque couple (ϵ', σ) , nous avons calculé les quantités $|S_{11}|$ et $|S_{21}|$ à partir des équation (II-66) et (II-67).

Pour déterminer les valeurs de σ et ε' du film, il suffit de placer les valeurs de S_{11} et S_{21} mesurées dans l'abaque. A la fréquence 10 GHz, la valeur moyenne du coefficient de réflexion est de $-0,17 \text{ dB} \pm 0,02 \text{ dB}$ et celle du coefficient de transmission est de $-30 \text{ dB} \pm 0,5 \text{ dB}$.

Comme le montrent les équations **(II-58)-(II-67)**, la précision sur les valeurs de σ et ε' dépend des erreurs de mesure sur S_{11} et S_{21} .

En reportant les valeurs mesurées de S_{11} et S_{21} sur l'abaque (S_{11} et S_{21}) = $f(\varepsilon', \sigma)$, il est possible de déduire les valeurs de σ et ε' de nos films de Pani. Soit :

$$\sigma_{ac} = 6000 \pm 600 \text{ S/m} \quad \text{et} \quad \varepsilon' = 6000 \pm 500.$$

II. 2. 3. Mesure de l'impédance de surface dans la bande X

La conductivité dynamique des films conducteurs de polyaniline peut être déterminée par la méthode de l'impédance de surface. Il s'agit de mesurer le coefficient de réflexion S_{11} à l'interface coaxial/film par la technique de la cellule à effet de bout. La détermination de l'impédance de surface du film permet de déduire les propriétés électriques du film à partir du schéma équivalent de la cellule **[18]**.

L'impédance de surface est souvent utilisée pour décrire le comportement électromagnétique d'un matériau conducteur. Elle est donnée par la relation :

$$Z_s = (1 + j) \sqrt{\frac{\pi \mu_0 F}{\sigma}} \quad \text{(II-68)}$$

D'autre part, le coefficient de réflexion mesuré à l'interface coaxial/film est relié à l'impédance de surface par la relation :

$$S_{11} = |S_{11}| e^{j\varphi} = \frac{Z_s - Z_0}{Z_s + Z_0} \quad \text{(II-69)}$$

avec:

Z_0 l'impédance caractéristique de la ligne coaxiale ($Z_0 = 50 \Omega$).

En posant $X = \sqrt{\frac{\pi \mu_0 F}{\sigma}}$ (ce qui suppose $\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \gg \varepsilon'$) et $A = |S_{11}|^2$, nous aurons :

$$Z_s = (1 + j)X \quad \text{(II-70)}$$

et

$$S_{11} = \frac{(X - Z_0) + jX}{(X + Z_0) + jX} \quad \text{(II-71)}$$

Soit :

$$|S_{11}|^2 = \frac{(X - Z_0)^2 + X^2}{(X + Z_0)^2 + X^2} = A \quad \text{(II-72)}$$

Enfin, la résolution de l'équation:

$$2(1 - A)X^2 + 2Z_0(1 + A)X + (1 - A)Z_0^2 = 0 \quad \text{(II-73)}$$

permet de déduire l'expression de la conductivité σ :

$$\sigma = 4\pi\mu_0 F \frac{(1-A)^2}{Z_0^2 \left((1+A) - \sqrt{-A^2 + 6A - 1} \right)^2} \quad (\text{II-74})$$

Cette expression suppose que $\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \gg \varepsilon'$, ce qui n'est pas toujours vérifié pour les polymères conducteurs. Il faut alors reprendre l'expression complète de Z_S :

$$Z_S = (1+j) \frac{1}{\sigma \delta} \quad (\text{II-75})$$

avec cette fois-ci :

$$\delta = \frac{1}{\alpha} \quad (\text{II-76}) \quad ; \quad \alpha = \text{Re} \left[\sqrt{-\omega^2 \varepsilon_0 \mu_0 \varepsilon} \right] \quad (\text{II-77})$$

Les **figures II.21** et **II.22** montrent l'évolution de $|S_{11}|$ avec σ et ε' . L'inversion numérique de $S_{11} = \frac{Z_S - Z_0}{Z_S + Z_0}$ avec Z_S défini comme ci-dessus, donne les valeurs de ε' et σ à partir de la mesure de S_{11} .

La précision est mauvaise, en particulier sur la phase de S_{11} . En effet cette phase à une valeur voisine de 180° et les défauts non compensés par l'étalonnage de la sonde conduisent à des erreurs de l'ordre de $0,5$ à 1° sur l'argument φ .

On peut déduire les parties réelles et imaginaires de la permittivité et de la conductivité complexes en mesurant le module $|S_{11}|$ et la phase φ du coefficient de réflexion en hyperfréquence.

A 10 GHz, la valeur du coefficient de réflexion mesuré, en module et en phase est :

$$|S_{11}| = -1,01 \pm 0,02 \text{ dB} \quad \text{et} \quad \varphi = (-177 \pm 0,5)^\circ$$

D'autre part, les parties réelles de la conductivité et de la permittivité complexes ont été calculées numériquement. Les **figures II.21** et **II.22** représentent l'évolution de la conductivité et la permittivité des films de Pani, en fonction du module de S_{11} , pour trois valeurs de la phase φ .

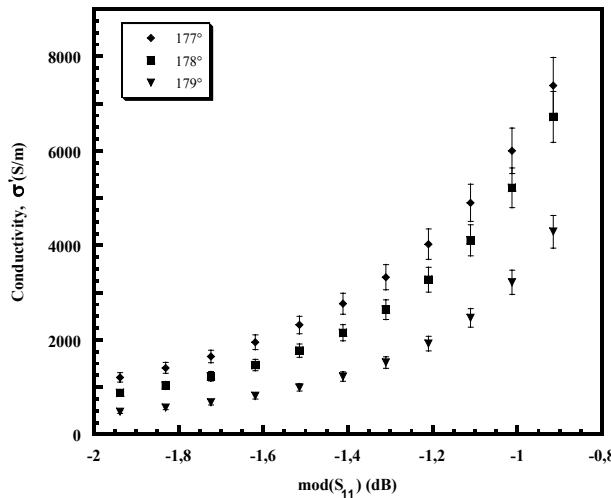


Figure II.21: Evolution de σ' en fonction du module de S_{11} , pour trois valeurs de la phase ($F = 10 \text{ GHz}$).

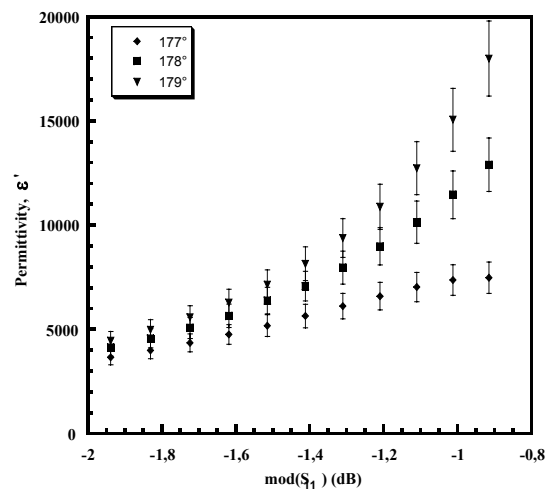


Figure II.22: Evolution de ε' en fonction du module de S_{11} , pour trois valeurs de la phase ($F = 10 \text{ GHz}$).

Les **figures II.22 et II.23** montrent une variation plus accentuée de σ' et ε' pour les fortes valeurs de $|S_{11}|$ et pour des phases proches de 180° , c'est à dire pour des milieux assez conducteurs. Cette variation rapide entraîne des erreurs non négligeables ($\approx 10\%$) sur les valeurs déterminées de σ' et ε' . Ainsi, les valeurs déterminées de σ' et ε' à 10 GHz, pour un film de polyaniline de $100\ \mu\text{m}$ d'épaisseur sont :

$$\sigma' = (6000 \pm 500) \text{ S/m} \quad \text{et} \quad \varepsilon' = 7360 \pm 1000.$$

Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues par les autres méthodes.

II. 3. Etude de l'évolution de la conductivité micro-ondes au cours de la formation d'un film

En microélectronique, l'utilisation efficace de la Pani nécessite la détermination de ses propriétés électriques du continu aux ondes millimétriques.

La conductivité des polymères conducteurs dépend de plusieurs paramètres : dopant, solvant, conditions de fabrication (temps d'évaporation...). Nous présentons ici, l'étude de l'effet du solvant sur les propriétés électriques du matériau ainsi que les conditions de fabrication d'un film. La dispersion de polyaniline dans l'acide dichloroacétique conduit à des milieux très visqueux à température ambiante, qui deviennent rapidement très fluides dès que la température augmente (50°). Ces dispersions sont de ce fait difficiles à manipuler. Nous avons donc étudié l'effet des solvants sur la viscosité des dispersions et leur conductivité.

Dans ce contexte, nous avons suivi l'évolution de la conductivité micro-ondes de la polyaniline au cours de la fabrication d'un film. L'étude a été réalisée d'abord sur une dispersion puis sur un film. Dans les deux cas, la conductivité est mesurée en fonction du temps d'évaporation des solvants.

Nous avons mesuré la conductivité de la polyaniline en dispersion à l'aide de la technique de la sonde à effet de bout sur la bande 100 MHz-5 GHz. Compte tenu de la faible précision de cette technique de mesure pour des films de conductivité de l'ordre de 1000 S/m ainsi que la difficulté de réaliser de bon contacts avec la surface fragile du film au cours de sa fabrication, nous avons utilisé la méthode de la réflexion / transmission sur la bande millimétrique (18-110 GHz) pour déterminer la conductivité de ces films.

II. 3. 1. Mesure sur des solutions : Bande 100 MHz – 5 GHz

Trois solutions (S_1, S_2 et S_3) de polyaniline sont préparées en utilisant deux solvants différents : l'acide dichloroacétique et l'acide formique. Le **tableau II.5** indique les solvants utilisés.

	Solvant 1 : Acidedichloroacétique	Solvant 2 : Acide Formique	% en masse de Pani
Solution S_1	100 %	0 %	5 %
Solution S_2	94 %	6 %	6 %
Solution S_3	80 %	20 %	4 %

Tableau II.5: Composition en solvants des solutions S_1, S_2 et S_3 .

Nous avons utilisé la méthode de la sonde à effet de bout pour mesurer la conductivité des solutions de polyaniline sur la bande 100 MHz – 5 GHz. Les mesures sont effectuées en utilisant un analyseur de réseau vectoriel HP 8510 C à l'aide d'une sonde à effet de bout de 3,5 mm de diamètre.

La mesure est faite dans un milieu liquide qui va s'épaissir en fonction de la durée de séchage. Après 25 h, la solution obtenue est très visqueuse mais pas encore solidifiée. Chacune des 3 dispersions de Pani est de masse 75 g (soit environ 4 g de Pani) et est portée à une température de séchage égale à 60°C.

La **figure II.23** représente la variation de la conductivité micro-ondes à 5 GHz en fonction du temps d'évaporation, pour 3 solutions différentes de Pani.

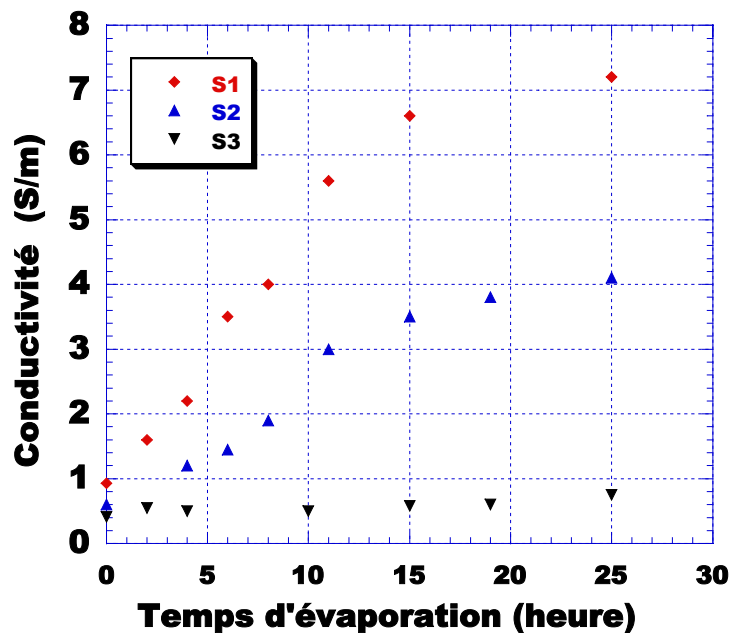


Figure II.23 : Evolution de la conductivité de 3 dispersions de polyaniline en fonction du temps d'évaporation des solvants, $F = 5$ GHz.

Nous remarquons d'après la **figure II.23**, que la conductivité augmente au cours de l'évaporation des solvants. En fait, le milieu peut être modélisé par des amas conducteurs de tailles très petites dispersés dans une matrice isolante formée par le solvant. Chaque amas conducteur est formé par des chaînes de polymères conducteurs organisées en fibrilles plus ou moins ordonnées. Le transport de charge est alors une superposition de conductivité intra-chaîne, interchaîne et inter-fibres. L'évaporation du solvant favorise le rapprochement de ces amas conducteurs et facilite le saut des porteurs de charges (polarons, bipolarons) d'un amas à un autre.

Pour une solution initiale de 75 g, nous avons enregistré un temps d'évaporation de 25 h à 60 °C, pour obtenir une solution très visqueuse et contenant encore un peu de solvant. Compte tenu de la faible précision de la sonde à effet de bout lors de la caractérisation des films de conductivités assez élevées ($\sigma > 1000$ S/m), et le contact difficile à réaliser avec les surfaces non rigides des films, il est impossible de continuer la caractérisation de nos films avec la méthode de la sonde à effet de bout. Une autre méthode de caractérisation s'avère donc nécessaire.

II. 3. 2. Mesure sur des films de polyaniline : Bande 18 – 110 GHz

Chaque solution de Pani est coulée sur un substrat de verre et placée dans une étuve portée à 60°C. Dès que la solution devient suffisamment visqueuse pour ne plus couler (environ 35 min pour une solution de 5 g de Pani), des mesures de transmission peuvent être faites, afin de suivre l'évolution de la conductivité du film au cours de sa fabrication. Le film de polyaniline déposé sur un substrat de verre a une épaisseur de quelques dizaine de microns.

Des mesures en réflexion/transmission sont effectuées sur une large gamme de fréquence. Les mesures en réflexion donnent des coefficients de réflexions trop proche de 1, et par conséquent l'exploitation de ces valeurs ne permet pas une détermination précise de la conductivité et de la permittivité. Seules les mesures en transmission permettent d'accéder aux propriétés électriques du film.

La *figure II.24a*. décrit le montage utilisé pour caractériser en espace libre les films en polyaniline. Les mesures en transmission sont effectuées à l'aide d'un analyseur de réseaux vectoriel Abmm. Trois bancs de mesure doivent être utilisés pour pouvoir couvrir toute la bande 30-110 GHz (30-50 GHz, 50-70 GHz, 70-110 GHz). L'emploi de cornets corrugués permet d'avoir des ondes quasi-planes et peu divergentes entre les deux cornets.

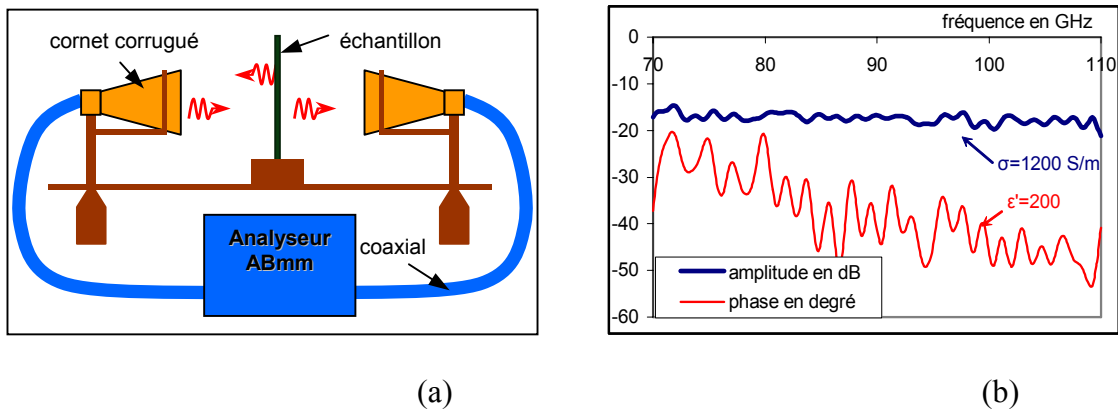


Figure II.24 : (a) : Schéma du montage ; (b) : Coefficient de transmission d'un film en polyaniline.

La mesure est faite sur la gamme 75 – 110 GHz, et nous avons vérifié, sur plusieurs films de polyaniline, que les coefficients de réflexion S_{11} et de transmission S_{21} varient très faiblement sur toute la bande 18 – 110 GHz. Par conséquent, la conductivité ne dépend pratiquement pas de la fréquence sur toute la bande 18 - 110 GHz.

L'épaisseur des films est de l'ordre de 35 μm , et le temps de séchage avant la première mesure est de 35 min pour une masse totale de l'échantillon de 5 g.

Les équations ci-dessous nous donnent la transmission et la réflexion en amplitude complexe d'une plaque dans le vide.

$$\rho_1 = \frac{1-n}{1+n} \quad (\text{II-78}) \quad ; \quad n^2 = \varepsilon' - j \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \quad (\text{II-79})$$

$$\rho = \frac{(1-a^{2n})}{1-\rho_1^2 a^{2n}} r_1 \quad (\text{II-80}) \quad ; \quad t = \frac{(1-\rho_1^2) a^n}{1-\rho_1^2 a^{2n}} \quad (\text{II-81})$$

$$a = \exp\left(-j \frac{e\omega}{c}\right) \quad (\text{II-82})$$

n étant l'indice du matériau, ρ_1 le coefficient de réflexion de la première interface, ρ le coefficient de réflexion total, e l'épaisseur du film, t le coefficient de transmission total, ω la pulsation de l'onde hyperfréquence et c la célérité de la lumière.

A partir des équations (II-78)-(II-82), on peut déduire les paramètres électriques (permittivité et conductivité) du film. Le coefficient de transmission mesuré en amplitude et en phase nous permet d'extraire la conductivité σ et la partie réelle de la permittivité ε' du film.

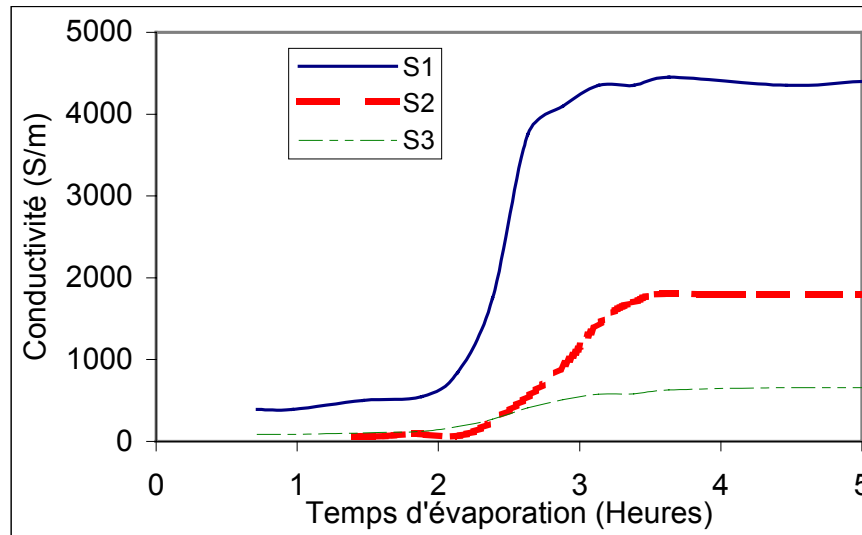


Figure II.25 : Evolution de la conductivité d'un film en polyaniline en fonction du temps d'évaporation des solvants sur la bande 18 – 110 GHz.

La variation de la conductivité des films en Pani en fonction du temps d'évaporation des solvants est présentée dans la **figure II.25**. L'augmentation de la conductivité au cours de l'évaporation des solvants est due à la formation progressive d'un réseau interpénétré de fibres conductrices en Pani. Nous remarquons que pour un temps d'évaporation supérieur à une valeur seuil ($t \approx 2$ h 15 min), la conductivité augmente rapidement pour atteindre une valeur constante lorsque la quasi-totalité des solvants est évaporée. Ce fait peut être attribué à un phénomène de percolation qui se produit dans le matériau. En effet, le milieu est formé initialement par des îlots conducteurs séparés par un milieu isolant formé par le solvant. Au fur et à mesure que le solvant s'évapore, ces îlots se rapprochent et à partir d'une certaine concentration en Pani qui correspond à un temps d'évaporation de l'ordre de 2 h 15 min, des chemins conducteurs s'établissent dans les films entre ces différents îlots conducteurs, et la conductivité augmente rapidement. C'est un phénomène de percolation.

D'autre part, comme le montre les **figures II.23 et II.25**, la conductivité du film en Pani diminue quand on ajoute de l'acide formique. Ces mesures montrent l'importance du solvant- déjà mis en évidence dans plusieurs études [36]- sur la conductivité des films. Une forte viscosité traduisant une interaction entre composants de la dispersion, le solvant même s'il n'est plus présent dans le film, a permis une organisation particulière du polymère favorisant la conductivité.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté quelques techniques de caractérisation en hyperfréquence afin de déterminer les propriétés électriques de films et de solutions de polyaniline.

L'objectif de cette étude est de prouver le caractère « métallique » de ces films permettant de réaliser de circuits imprimés en microélectronique à partir de dispersions de polyaniline.

Les résultats de mesures effectuées sur des films d'épaisseur 100 μm montrent un caractère conducteur de ces films de polyaniline [37]. Une conductivité de l'ordre de 6000 S/m a été obtenue en statique et dans le domaine des micro-ondes. Ce comportement indépendant de la fréquence confirme le caractère « métallique » des films. Ainsi, les niveaux de conductivité atteints sont suffisants pour pouvoir étudier et réaliser une structure passive en hyperfréquence telle qu'une antenne imprimée.

La fabrication de films en polyaniline en utilisant l'acide dichloroacétique comme solvant organique permet d'atteindre cet objectif, mais la viscosité élevée des solutions n'est pas bien adaptée à la technique sérigraphie. L'utilisation d'un mélange de solvants formé par l'acide dichloroacétique et l'acide formique permet de palier à cette déficience en partie.

Enfin, la caractérisation hyperfréquence d'un film en polyaniline au cours de sa fabrication a été faite par deux techniques de mesure complémentaires sur une large bande de fréquence [38]. La technique de la cellule à effet de bout est adaptée à des mesures sur des solutions de conductivités inférieures à 100 S/m et sur une bande de fréquence variant de 100 MHz à quelques GHz. Par contre, la caractérisation par mesure de la transmission en espace libre permet d'accéder à des fréquences plus élevées (18 à 100 GHz) et de caractériser des films plus conducteurs ($\sigma > 1000$ S/m).

Bibliographie du chapitre II

- [1] : A. Von Hippel, New Ed., Artech House, Boston, London, 1995.
- [2] : M. N. Afsaar, J. R. Birch, R. N. Clarke, Proceeding of the IEEE, **74**, 183 (1986).
- [3] : J. A. Carpenter, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **189**, 477 (1991).
- [4] : G. Mazé-Merceur, Centre d'Etude Scientifique et Techniques d'Aquitaine, Edition N° 1, février 1999.
- [5] : Y. M. Chen, J. Q. Liu, J. Comput. Phys. **53**, 429 (1984).
- [6] : Redheffer, MIT Rad. Lab. **11**, 591 (1948).
- [7] : G. Birnbaum and J. Franeau, J. Appl. Phys. **20**, 817 (1949).
- [8] : E. Nakumar and J. Frameau, J. Phys. Society of Japan **15**, 1955 (1960).
- [10] : E. F. Labuda, R. C. Lecraw, Rev. Sci. Instrum. **32**, 391 (1961).
- [9] : A. S. Barker, J. A. Ditzenberzer and J. P. Remeika, Phys. Rev. B **14**, 4254 (1976).
- [10] : I. Eldumiati and G. I. Haddad, IEEE Trans. Microwave Théory Tech., **20**, 126 (1972).
- [12] : H. Kaczowski and A. Milewski, IEEE Trans. Microwave Théory Tech. **9**, 545 (1980).
- [13] : J. L. Miane, A. Filhol, M. Ameida and I. B. Johannsen, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **136**, 317 (1985).
- [14] : J. G. Linhart, I. M. Templeton and R. Dunomiur, British J. Appl. Phys. **7**, 36 (1956).
- [15] : G. Boudouris, Ann. Telecom. **63**, 1934 (1964).
- [16] : J. A. Osborn, Physical Review, **67**, 351 (1945).
- [17] : L.P. Lighthart, IEEE Trans. **31**, 249 (1983).
- [18] : M. A. Stuchly and S. S. Stuchly, IEEE Trans. on instr. and meas. **29**, 176 (1980).
- [19] : T. P. Marsland and S. Evans, IEEE Proceedings **134**, 341 (1975).
- [20] : J. L. Miane, H. Rmili et F. Bonnaudin, 8^{ième} Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux, La rochelle, 31 Mars – 2 Avril 2004.
- [21] : M. Ech-Chaoui, Thèse d'état, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fes (1993).
- [22] : A. M. Nicholson and G. F. Ross, IEEE Trans. Instrum. Meas. **17**, 395 (1968).
- [23] : W. W. Weir, IEEE **62**, 33 (1974).
- [24] : H. Ghanem, G. Roussy et J. M. Thiebault, L'onde électrique **68**, (1988).
- [25] : J. Backer-Jarvis, E. J. Vanzura and W. A. Kissick, IEEE Trans. Microwave Theory Tech., **38** (1990).
- [26] : G. Mazé-Merceur, J. L. Bonnefoy, Journées SEE sur la caractérisation Micro-onde de Matériaux, JCOMM'92, Arcachon, 7-9 Octobre 1992.
- [27] : G. Kocavcs, M. Anhorn, H. E. Engan, G. Visinti, C. C. W. Ruppel, IEEE Ultrasonic Symposium, 1990.
- [28] : W. Barry, IEEE Trans. on MTT **34**, 80 (1986).
- [29] : P. Queffelec, P. Gelin, IEEE Trans. on MTT **44**, (1986).
- [30] : D. K. Ghodgaondar, V. V. Varadan and V. K. Varadan, IEEE Trans. Microwave Theory Tech. **39**, 387 (1990).
- [31] : T. Itoh, John Wiley and Sons, 1989.
- [32] : S. Tedjini, Thèse de docteur d'état, INPG, 8 Novembre 1985.
- [33] : A. Taflove, Artech House, Boston, London 1995.
- [34] : A. Bossavit and I. Mayergoyz, IEEE Trans. Magn., **25**, 2816 (1989).
- [35] : L. B. Coleman, Rev. Sci. Instrum. **46**, 1125 (1975).
- [36] : P. Rannou, B. Dufour, J. P. Travers and A. Pron, Synthetic Metals **119**, 441 (2001).
- [37] : H. Rmili, J.L Minae, H. Zangar and T. Olinga, The European Journal of Applied Physics (EPJ-AP), article accepté le 08 juin 2004.
- [38] : H. Rmili, L. Oyhenart, J. L. Miane, V. Vigneras, T. Olinga, H. Zangar, J. P. Parneix, 8^{ième} Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux, La rochelle, 31 Mars – 2 Avril 2004.

Chapitre III

LES ANTENNES PLAQUÉES EN POLYANILINE: THÉORIE ET MODÉLISATION PAR HFSS

Introduction

I. Les antennes plaquées

I. 1. Géométrie

I. 2. Méthodes d'excitation

I. 2. 1. Antennes à alimentation directe

I. 2. 2. Antennes à alimentation sans contact

I. 3. Antennes réseaux

I. 4. Analyse théorique

II. Simulations réalisées

II. 1. Antenne à alimentation directe par microruban

II. 1. 1. Modélisation par HFSS

II. 1. 2. Effet de la conductivité

II. 1. 3. Effet de la permittivité

II. 1. 4. Effet de la profondeur de pénétration

II. 2. Antenne à ligne enterrée

II. 2. 1. Modélisation par HFSS

II. 2. 2. Caractéristiques du rayonnement

Conclusion

Introduction

L'invention du concept de « structure rayonnante imprimée » a été attribué à plusieurs auteurs dans les années 60 avec les premiers travaux publiés par Deschamps [1], Greig et Engleman [2], et Lewin [3], parmi d'autres. Il faut attendre 1970 pour voir les premières réalisations avec Howell [4] et Munson [5], ainsi que l'apparition des premiers modèles d'équations.

Les antennes imprimées associées à leurs réseaux d'alimentation et leurs circuits actifs contribuent au développement de nouvelles applications civiles et militaires telles que : les communications et les radars (portables, missiles, satellites, bateaux...). Les principaux avantages de ces aériens relativement aux antennes classiques (cornet, dipôle filaire...) sont :

- faible poids,
- possibilité de réalisation en grande série et faible coût,
- faible épaisseur et encombrement,
- faculté de se conformer à des surfaces courbes (ailes et carlingues d'avion, missiles...).

Ces antennes possèdent également des inconvénients, inhérents à leur fonctionnement propre :

- faible bande passante (1 à 5 %),
- faible puissance admissible,
- forte influence de la qualité du substrat diélectrique sur les performances,
- l'alimentation et les ondes de surface parasites créent un rayonnement parasite.

Différentes techniques ont été développées afin d'améliorer les performances intrinsèques de ces éléments, principalement l'adaptation et l'élargissement des bandes passantes.

Nous présentons dans ce chapitre, la modélisation et la réalisation des antennes plaquées en remplaçant le résonateur métallique (cuivre, argent, or) par un polymère conducteur, la polyaniline précisément. Une simulation de l'effet des paramètres électriques du film en polyaniline (conductivité σ , permittivité ϵ) ainsi que son épaisseur e , sur les performances de l'antenne s'avère donc nécessaire avant la réalisation de la structure.

Nous présentons dans la première partie de ce chapitre, la géométrie de base des antennes plaquées, le dispositif d'alimentation et une analyse théorique basée sur le modèle de la ligne de transmission qui permet un pré-dimensionnement des antennes. Dans la deuxième partie, nous présentons les résultats de simulations réalisées pour une antenne à alimentation directe par microruban ainsi qu'une antenne à ligne enterrée.

Pour la structure à alimentation directe, le gain, la bande passante, le coefficient de réflexion, les diagrammes de rayonnements dans les plan E et H ainsi que la répartition de la densité de courant à la surface du patch sont présentés pour les trois paramètres du film en Pani (conductivité σ , permittivité ϵ , épaisseur e). Pour l'antenne à ligne enterrée, les simulations ont été réalisées essentiellement pour des patches ayant les mêmes propriétés (σ , ϵ et e) que les films en Pani caractérisés expérimentalement dans le domaine des microondes (voir chapitre II). Enfin, des simulations sur des patches en cuivre ont été effectuées pour une comparaison avec les patches en Pani.

I. Les antennes plaquées

I. 1. Géométrie

Une antenne plaquée est constituée d'un plan de masse et d'un substrat diélectrique, dont la surface porte un ou plusieurs éléments métallisés (*figure III.1*), appelés en anglais « patch ». Ces patches rayonnants sont de différentes formes (cercle, triangle, rectangle...) et peuvent être alimentés par divers procédés permettant d'obtenir un diagramme de rayonnement en polarisation linéaire ou circulaire

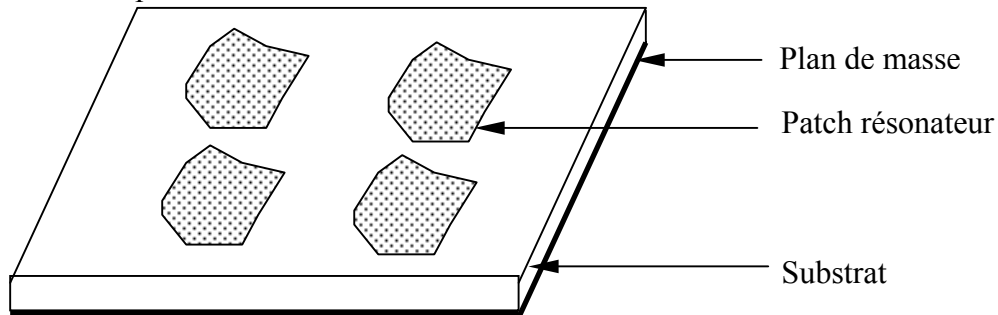


Figure III.1. Schéma de principe d'une antenne plaquée.

Le substrat diélectrique doit être de permittivité faible afin de faciliter le rayonnement de l'énergie électromagnétique stockée dans la cavité comprise entre le patch et le plan de masse. Les substrats les plus utilisés sont des composites à base de téflon ($2 \leq \epsilon_r \leq 3$ et $\text{tg}\delta = 10^{-3}$), du polypropylène ($\epsilon_r = 2,18$ et $\text{tg}\delta = 3 \cdot 10^{-4}$) et des mousses synthétiques ($\epsilon_r = 1,03$ et $\text{tg}\delta = 10^{-3}$). Des substrats céramiques (alumine ou LTCC (low temperature co-fired ceramic)) sont aussi utilisés. Les métallisations sont réalisées souvent avec de très bons conducteurs : le cuivre ($\sigma = 5,7 \cdot 10^7$ S/m), l'argent ($\sigma = 6,2 \cdot 10^7$ S/m) et l'or ($\sigma = 4,1 \cdot 10^7$ S/m).

I. 2. Méthodes d'excitation

I. 2. 1. Antennes à alimentation directe

Alimentation par ligne microruban

L'alimentation par une ligne microruban (*figure III.2*) est réalisée par connexion directe de la ligne à l'un des côtés du patch. Le point de jonction est situé au niveau de l'axe de symétrie du patch ou décalé par rapport à celui-ci pour une meilleure adaptation d'impédance. L'adaptation peut aussi être réalisée par une alimentation axiale avec encoche.

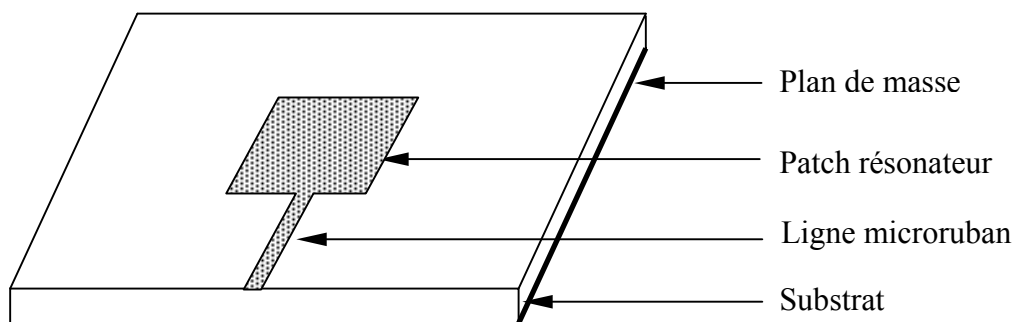


Figure III.2 : Antenne à alimentation directe par ligne microruban.

Les principaux inconvénients de cette structure simple sont :

- les couplages parasites dû la réalisation de la ligne de transmission et du résonateur sur le même substrat, et qui diminuent les performances de l'antenne au-delà de quelques GHz [6],
- la nécessité d'ajouter un transformateur d'impédance pour obtenir l'adaptation entre la ligne d'alimentation et le résonateur.

Alimentation par ligne coaxiale

L'alimentation peut être effectuée aussi par connexion directe à une ligne coaxiale (*figure III.3*). Le conducteur central du coaxial est alors connecté en un point situé sur l'axe de symétrie de l'élément rayonnant, plus ou moins près du bord, afin d'adapter l'impédance. Le conducteur extérieur est relié au plan de masse.

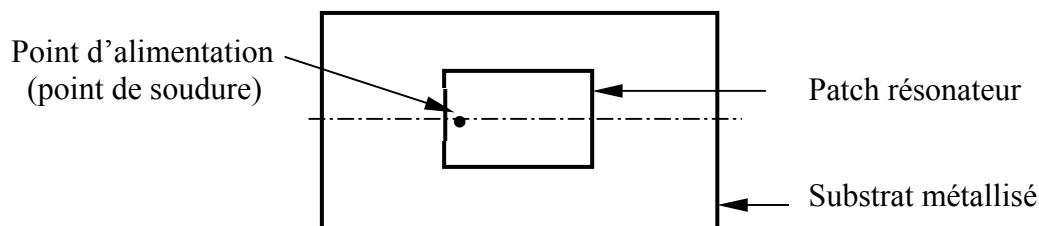


Figure III.3 : Antenne à alimentation directe par une ligne coaxiale.

L'inconvénient majeur de cette technique est qu'elle ne peut être utilisée qu'avec des substrats polymères (ou air) ou des plaques métalliques soudées (technique peu coûteuse mais peu performante).

Alimentation par connexion directe à un ligne coaxiale (via-hole)

L'alimentation via-hole est une alimentation mixte par lignes microruban et coaxiale. Elle a été développée pour une structure bicouche (*figure III.4*). Le résonateur est réalisé sur un substrat de faible permittivité ($\epsilon_r < 4$), pour obtenir un bon rayonnement, et d'une grande épaisseur, pour augmenter la bande passante de l'antenne [7].

Le microruban d'alimentation est imprimé sur un substrat de faible épaisseur et de forte permittivité ($\epsilon_r > 10$), pour minimiser les pertes par rayonnement. Le circuit d'alimentation et le patch rayonnant sont situés de part et d'autre d'un plan de masse commun, ce qui évite tout couplage parasite entre eux. Une tige métallique (court-circuit) reliant le patch et le microruban assure le transfert de l'énergie électromagnétique et l'excitation de la structure.

Ce type d'alimentation permet d'améliorer nettement les performances de l'antenne, toutefois quelques inconvénients apparaissent. En effet, le bon positionnement du court-circuit et du trou ainsi que le bon alignement des substrats constituent un handicap pour la réalisation de l'antenne. De plus, les effets inductifs dû à la connexion, et qui apparaissent à hautes fréquences, empêchent la bonne adaptation de la structure.

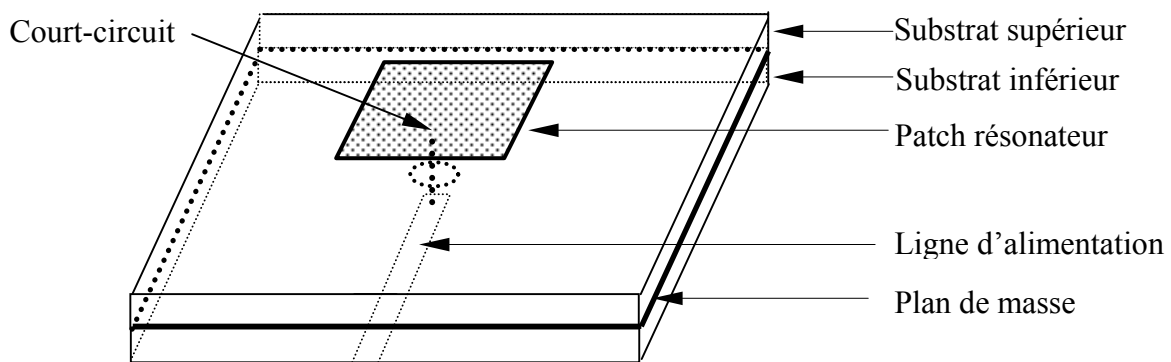


Figure III.4 : Alimentation par connexion à une ligne microruban située de l'autre côté du plan de masse : alimentation via-hole.

I. 2. 2. Antennes à alimentation sans contact

Antenne à ligne enterrée

Une antenne plaquée peut être aussi alimentée par couplage électromagnétique de la ligne microruban à l'élément rayonnant. Dans ce cas, le résonateur et la ligne d'alimentation sont situés du même côté du plan de masse (*figure III.5*). L'antenne est formée de deux substrats, avec une ligne microruban sur le substrat inférieur qui se termine en circuit ouvert sous le patch imprimé sur le substrat supérieur [8].

Le couplage électromagnétique a l'avantage de permettre la réalisation du patch rayonnant sur un substrat relativement épais, afin d'améliorer la bande passante, pendant que la ligne d'alimentation est imprimée sur un substrat plus mince, afin de réduire les rayonnements et les couplages parasites.

Par ailleurs, la fabrication de l'antenne nécessite un bon alignement entre les substrats, mais les soudures sont éliminées.

L'adaptation à l'entrée de l'antenne dépend de la longueur de la ligne d'alimentation et le rapport largeur du patch/largeur de la ligne. Elle peut être améliorée en utilisant des transformateurs quart d'onde ou en utilisant des « stubs » sur la ligne d'alimentation. Des bandes passantes de 13 % ont été obtenues [9].

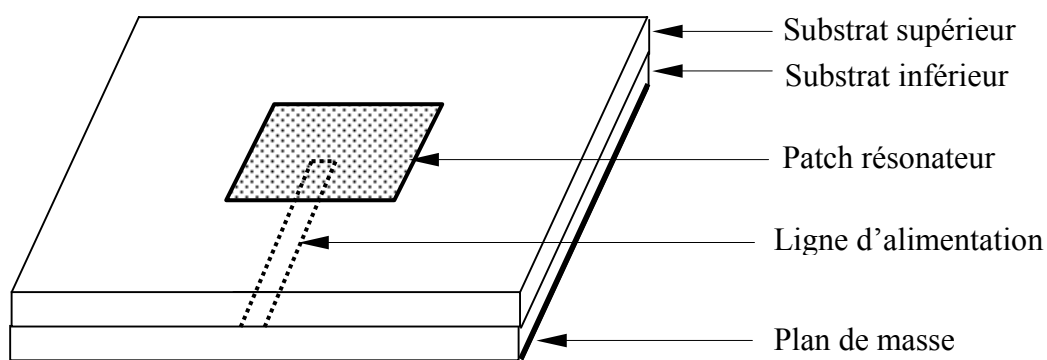


Figure III.5: Alimentation par couplage électromagnétique à une ligne microruban (antenne à ligne enterrée).

Antenne à couplage par fente

L'antenne à couplage par fente est formée d'un plan de masse commun qui sépare la ligne microruban, imprimée sur le dessous de substrat inférieur, du patch résonateur situé au dessus du substrat supérieur (*figure III.6*). Le couplage électromagnétique entre la ligne microruban et le patch se fait par l'intermédiaire d'une fente usinée dans le plan de masse [10].

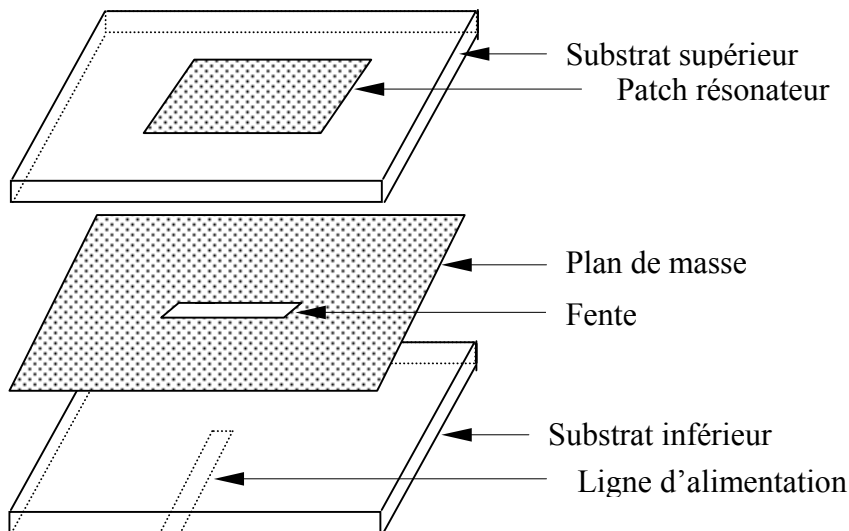


Figure III.6 : Antenne à couplage par fente.

Dans cette configuration le substrat inférieur, qui sert à l'alimentation de la structure, est mince et de forte permittivité diélectrique alors que le substrat supérieur, qui porte l'élément rayonnant, est épais et de faible permittivité diélectrique. Le plan de masse sert à améliorer la pureté de la polarisation en éliminant les rayonnements parasites de l'alimentation interférant avec le rayonnement de l'antenne. Une telle alimentation est particulièrement appropriée aux dispositifs intégrant une antenne réseau, située à la partie supérieure et les circuits passifs (déphaseurs) et actifs (amplificateurs), situés à la partie inférieure.

I. 3. Antennes réseaux

Les performances des antennes plaquées, notamment le gain et la directivité, peuvent être améliorées en intégrant plusieurs patchs résonateurs sur un même substrat pour former une antenne réseau (*figure III.7*) [11].

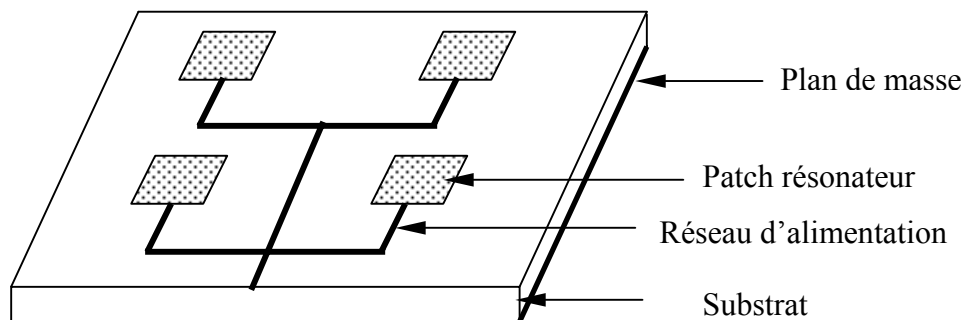


Figure III.7 : Antenne réseau à alimentation directe.

Les antennes réseaux ont suscités beaucoup d'intérêt depuis une vingtaine d'années pour diverses raisons :

- la possibilité d'obtenir des gains très importants (30 à 40 dB) et des polarisations rectilignes ou circulaires ;
- les faibles dimensions des éléments rayonnants et leur simplicité de réalisation ;
- la possibilité d'imprimer les éléments rayonnants sur des surfaces planes ou conformes, facilement intégrable, par exemple, au fuselage d'un avion ou d'une fusée ;
- la possibilité de disposer les éléments rayonnants et le dispositif d'alimentation de part et d'autre d'un plan de masse commun, en une structure compacte, légère et peu coûteuse.

Cependant, les antennes réseaux présentent quelques imperfections dues essentiellement aux raisons suivantes :

- les pertes de l'énergie électromagnétique dans les lignes de transmission reliant les différents résonateurs influent sur l'efficacité de l'antenne ;
- la bande passante de l'antenne, tout comme celle d'un résonateur isolé, est faible ;
- le couplage mutuel entre les résonateurs est atténué en maintenant une distance suffisamment grande entre les résonateurs ce qui entraîne une surface d'antenne importante.

I. 4. Analyse théorique

Plusieurs modèles théoriques ont été développés afin d'analyser les structures rayonnantes. Les plus connus sont le modèle de la cavité, de l'équation intégrale et de la ligne de transmission. Ces trois modèles sont basés sur des approximations différentes mais aboutissent à des formules similaires des caractéristiques de l'antenne avec des précisions différentes. Nous présentons ici le modèle le plus simple, celui de la ligne de transmission [12]:

Modèle de la ligne de transmission

Une ligne microruban est une structure formée d'un conducteur métallique mince et étroit (ruban) déposé sur la face supérieure d'un substrat diélectrique dont la face inférieure est métallisée (*figure III.8*). Les paramètres caractérisant la ligne sont :

- la permittivité relative du substrat ϵ_r . L'utilisation d'un substrat diélectrique de forte permittivité a pour effet de concentrer le champ électromagnétique dans le substrat, réduisant ainsi le rayonnement ;
- l'épaisseur h du substrat ;
- la largeur w du microruban ;
- l'épaisseur t du ruban.

L'impédance caractéristique Z_c de la ligne dépend de w et h .

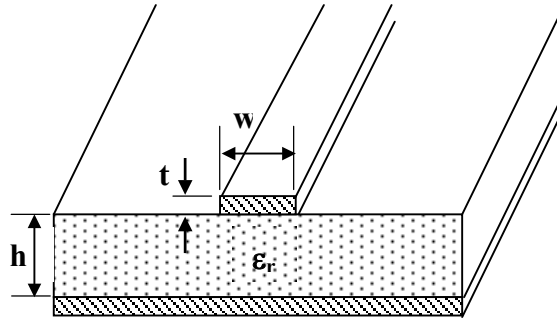


Figure III.8 : Paramètres d'une ligne microruban.

La propagation du champ électromagnétique dans un milieu diélectrique homogène et isotrope compris entre deux conducteurs infinis, se fait en mode TEM ($E_z = H_z = 0$). Dans le cas d'une structure microruban, les composantes longitudinales E_z et H_z ne sont pas nulles, mais leurs amplitudes sont nettement plus petites que celles des champs transverses E_t et H_t . De plus, les lignes des champs subissent des réfractions à l'interface air-substrat (figure III.9). Le mode se propageant n'est plus rigoureusement TEM, il est alors dit quasi-TEM.

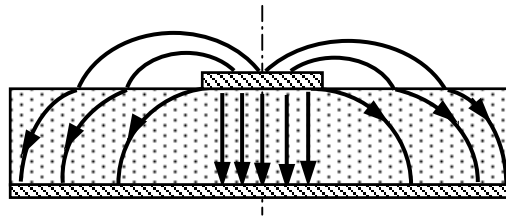


Figure III.9 : lignes du champ électrique dans une ligne microruban.

La propagation dans ces structures est caractérisée par une permittivité effective ϵ_e et une impédance caractéristique Z_c . Les formules de Schneider [13] et de Hammerstad [14] donnent des expressions approchées de ϵ_e et Z_c avec une précision de l'ordre de 1% :

$$\text{pour } \frac{w}{h} \leq 1, \quad \epsilon_e \cong \frac{\epsilon_r + 1}{2} + \frac{\epsilon_r - 1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{1 + 12 \frac{h}{w}}} + 0,04 \left(1 - \frac{w}{h} \right)^2 \right) \quad (\text{III-1})$$

$$Z_c \cong \frac{Z_0}{2\pi\sqrt{\epsilon_e}} \ln \left(\frac{8h}{w} + \frac{w}{4h} \right) \quad (\text{III-2})$$

$$\text{pour } \frac{w}{h} \geq 1, \quad \epsilon_e \cong \frac{\epsilon_r + 1}{2} + \frac{\epsilon_r - 1}{2\sqrt{1 + 12 \frac{h}{w}}} \quad (\text{III-3})$$

$$Z_c \cong \frac{Z_0}{\sqrt{\epsilon_e}} \left(\frac{w}{h} + 1,393 + 0,667 \ln \left(\frac{w}{h} + 1,444 \right) \right)^{-1} \quad (\text{III-4})$$

D'autre part, l'épaisseur e du patch conducteur modifie légèrement la répartition des champs et les caractéristiques ϵ_e et Z_c de la ligne microruban. Pour tenir compte de cet effet, on introduit dans les relations de Schneider une largeur équivalente du ruban w_e , qui est légèrement plus grande que sa largeur réelle w [15] :

$$\text{pour } w > \frac{h}{2\pi}, \quad w_e = w + \frac{b}{\pi} \left(1 + \ln \left(\frac{2h}{e} \right) \right) \quad (\text{III-5})$$

$$\text{pour } \frac{h}{2\pi} > w > 2e, \quad w_e = w + \frac{b}{\pi} \left(1 + \ln \left(\frac{2\pi w}{e} \right) \right) \quad (\text{III-6})$$

Dans le modèle de la ligne de transmission (**figure III.10**), une antenne patch rectangulaire peut être modélisée par deux fentes rayonnantes de longueur L et de largeur h (l'épaisseur du substrat).

- La ligne d'alimentation est représentée par une ligne de transmission d'admittance Y_e .
- L'antenne patch est modélisée par une ligne de transmission d'admittance caractéristique Y_c et de longueur $L = \lambda/2$.
- Les deux fentes parallèles (de longueur W et de largeur h) sont représentées par les admittances $Y_1 = G_1 + jB_1$ et $Y_2 = G_2 + jB_2$.

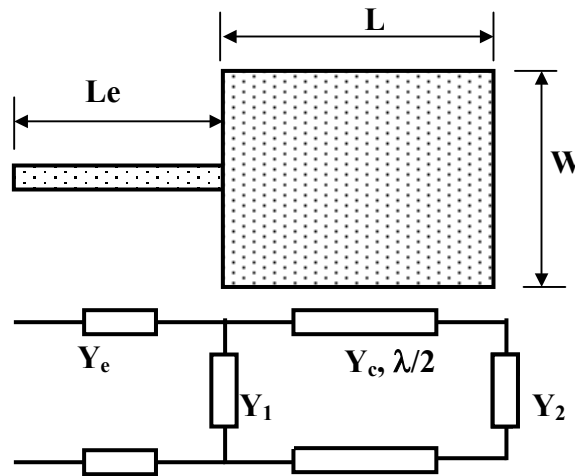


Figure III.10 : Modèle de la ligne de transmission.

La théorie des lignes [12] donne les expressions des admittances Y_1 et Y_2 des deux fentes, l'admittance caractéristique Y_c du patch ainsi que la fréquence de résonance f_0 du résonateur. Soient :

$$Y_1 = Y_2 = G + jB = \frac{k_0 w}{2Z_0} (1 + j(1 - 0,636 \ln(k_0 h))) \quad (\text{III-7})$$

$$Y_0 = \frac{w \sqrt{\epsilon_r}}{h Z_0} \quad (\text{III-8})$$

$$f_r = \frac{c}{2L\sqrt{\varepsilon_e}} \quad \text{(III-9)}$$

avec $Z_0 = 120\pi \Omega$, l'impédance de l'air et k_0 le vecteur d'onde dans l'air.

Les modèles « semi analytiques » sont utilisés dans la mesure où ils nous permettent de préparer la modélisation : Pour une fréquence de fonctionnement définie, ils donnent un pré-dimensionnement de l'antenne, et des indications sur les moyens à mettre en œuvre pour l'adapter. Ils ne permettent pas de prévoir – sinon de façon très approximative – les gains et les diagrammes de rayonnement.

II. Simulations réalisées

Nous avons simulé les antennes imprimées à base de polyaniline à l'aide du logiciel Ansoft-HFSS (High Frequency Structure Simulator) [16]. Il s'agit d'un puissant logiciel de simulation qui permet de représenter la distribution des champs et de calculer les paramètres S_{ij} des structures hyperfréquences passives.

La technique de simulation utilisée afin de calculer le champ électromagnétique tridimensionnel à l'intérieur d'une structure est basée sur la méthode des éléments finis (FEM) [17]. Le principe de la méthode utilisée consiste à diviser l'espace d'étude en un grand nombre de petites régions (tétraèdres), puis à calculer localement le champ électromagnétique dans chaque élément.

Les champs locaux \vec{E} et \vec{H} sont calculés dans chaque tétraèdre à partir des équations suivantes :

$$\vec{\nabla} \wedge \frac{1}{\mu_r} \vec{\nabla} \wedge \vec{E}(\vec{r}) - k_0^2 \varepsilon_r \vec{E}(\vec{r}) = \vec{0} \quad \text{(III-10)}$$

$$\vec{H}(\vec{r}) = -\frac{1}{j\omega\mu_r} \vec{\nabla} \wedge \vec{E}(\vec{r}) \quad \text{(III-11)}$$

ε_r et μ_r sont respectivement la permittivité et la perméabilité relative,

$k_0 = 2\pi f \sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}$ est le vecteur d'onde dans le vide,

$\omega = 2\pi f$ est la pulsation angulaire de la fréquence d'excitation f .

HFSS utilise une méthode d'interpolation combinée avec un processus itératif dans lequel un maillage est créé et automatiquement redéfini dans les régions critiques. Le simulateur génère une solution basée sur le maillage initial prédéfini. Ensuite, Il affine le maillage dans les régions où il existe une haute densité d'erreurs, et génère une nouvelle solution.

Le calcul des paramètres S_{ij} de la structure hyperfréquence suit les étapes suivantes :

- division de la structure en un nombre fini d'éléments ;
- excitation de chaque port de la structure avec une onde se propageant le long d'une structure guide d'onde uniforme ou d'une ligne de transmission qui possède la même section que le port ;
- calcul de la configuration totale du champ électromagnétique à l'intérieur de la structure ;

- calcul des matrices S_{ij} généralisées à partir des puissances réfléchie et transmise.

II. 1. Antenne à alimentation directe par microruban

II. 1. 1. Modélisation par HFSS

Au début de notre travail, nous avons choisi de simuler une structure simple pour étudier l'effet des paramètres électriques et de l'épaisseur du patch rayonnant sur les performances de l'antenne. Ces performances (gain, bande passante) seront améliorées par la suite (voir Ch. IV) avec une antenne à ligne enterrée. Les valeurs des paramètres de simulation (conductivité, permittivité et épaisseur du patch en Pani) sont choisies comparables aux valeurs expérimentales déterminées après caractérisation hyperfréquence des films en Pani (voir Ch. II).

Le schéma de l'antenne selon HFSS est présenté dans la *figure III.11* et sa configuration spatiale est présentée dans la *figure III.12*.

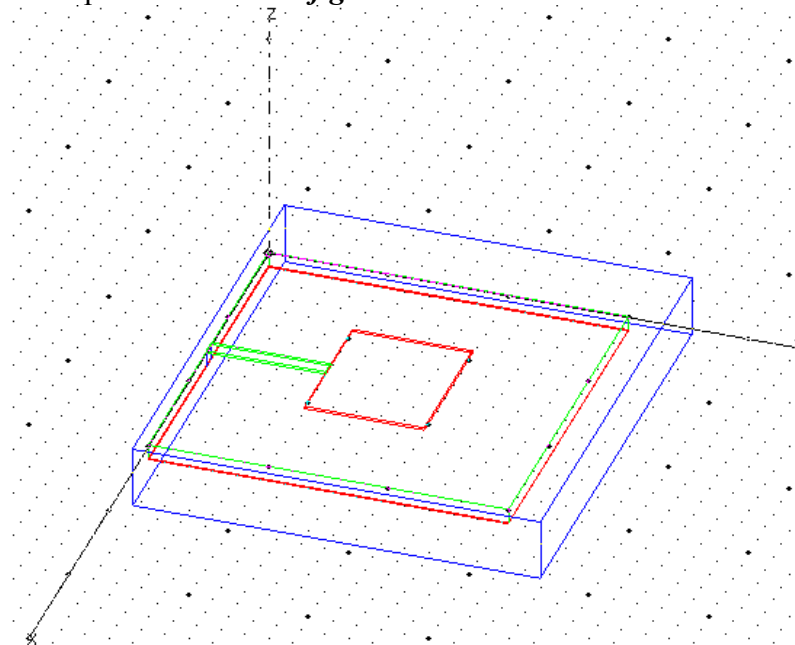


Figure III.11: Schéma de l'antenne selon HFSS.

L'antenne est placée dans un espace parallélépipédique maillé. Le champ est calculé dans tout cet espace en tenant compte des conditions aux limites absorbantes sur la surface extérieure.

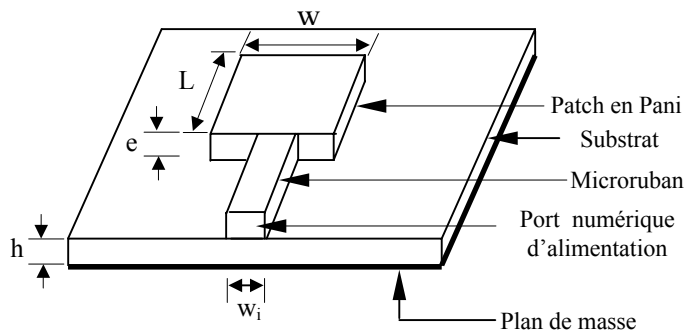


Figure III.12 : Schéma de l'antenne, W : largeur ; L : longueur ; e : épaisseur du patch en Pani ; h : épaisseur du substrat ; W_i : largeur de la ligne d'alimentation.

Les dimensions W et L du patch en Pani sont 6 mm et 5 mm, respectivement. Elles ont été optimisées à l'aide du logiciel HFSS-Ansoft [16] pour avoir un coefficient de réflexion minimum à l'entrée de l'antenne au voisinage de 9 GHz. L'épaisseur e du patch, sa conductivité σ et sa permittivité ε' seront des paramètres que nous ferons varier. La largeur de microruban d'alimentation, permettant d'avoir une impédance d'entrée de 50Ω est de 0,635 mm. Sa longueur est fixée de façon à ce que le patch soit au centre de la surface du substrat.

Le substrat en alumine est modélisé par une couche diélectrique d'épaisseur 0,635 mm, la partie réelle de la permittivité est 9,6 et l'angle de perte δ (défini par $\tan \delta \approx \delta$, $\delta \approx \varepsilon''/\varepsilon'$) est égal à 0,001. Le plan de masse et le ruban d'alimentation sont modélisés par deux minces couches de cuivre d'épaisseurs 50 μm et 100 μm , respectivement. Leur conductivité est fixée à $5,7 \cdot 10^7$ S/m. La surface du substrat ainsi que du plan de masse est de $15 \times 15 \text{ mm}^2$.

Les **tableaux III.1** et **III.2** récapitulent les propriétés de l'antenne simulée.

Matériaux	Paramètres
Plan de masse / Microruban: cuivre (Cu)	$\sigma = 5,7 \cdot 10^7$ S/m
Substrat: alumine	$\varepsilon_r = 9,6$ $\tan \delta = 10^{-3}$
Patch: polyaniline (Pani)	$\sigma = 10^3 \cdot 10^5$ S/m $\varepsilon' = 10^3 \cdot 10^5$

Tableau III.1: Propriétés des matériaux.

Élément	Aire (mm×mm)	Épaisseur (mm)
Substrat	15×15	0,635
Plan de masse	15×15	0,05
Microruban, $w_i \times l_i$	$7,5 \times 0,635$	0,1
Patch, $W \times L$	6×5	0,1

Tableau III.2: Paramètres de l'antenne.

Le port numérique permettant de générer l'onde incidente a été défini comme étant la section verticale à l'entrée du micro-ruban d'alimentation (voir **figure III.12**). Il a été paramétré afin de faire propager le mode désiré dans le guide. L'antenne simulée est placée à l'intérieur d'un domaine possédant des conditions aux limites absorbantes. Ces conditions numériques permettent d'éviter toute réflexion des ondes générées sur les bords du domaine défini comme étant du vide. Le coefficient de réflexion est calculé au niveau du plan de création de l'onde incidente (paramètre S_{11}) et donc en entrée du guide d'alimentation de l'antenne.

Les calculs sont effectués sur un ordinateur PC à 600 MHz possédant 512 Mo de RAM. Le temps de calcul est d'environ 10 minutes.

II. 1. 2. Effet de la conductivité

La théorie des antennes imprimées prévoit que l'énergie électromagnétique est rayonnée seulement à travers les bords de la 'cavité' délimitée par le patch et le plan de masse. Ce qui signifie que le patch résonateur doit être suffisamment conducteur pour éviter

le rayonnement à travers sa surface. D'où l'intérêt d'étudier l'effet de la conductivité du patch sur les paramètres de l'antenne.

Coefficient de réflexion

La **figure III.13**, présente la variation du coefficient de réflexion S_{11} à l'entrée de l'antenne en fonction de la fréquence F , pour des patches d'épaisseur $e = 100 \mu\text{m}$, de permittivité 6000 et de conductivités variables.

Pour les films en Pani, possédant des conductivités variant de 6000 à 10000 S/m, nous trouvons des coefficients S_{11} variant de -10 à -12 dB. Ces valeurs de S_{11} sont acceptables. Par contre pour $\sigma = 1000$ S/m, la résonance disparaît. Par ailleurs, Il apparaît dans la **figure III.13**, que le coefficient S_{11} de l'antenne s'améliore pour des patch en Pani de conductivités plus élevées. Le meilleur coefficient S_{11} est atteint pour une conductivité comparable à celle des métaux.

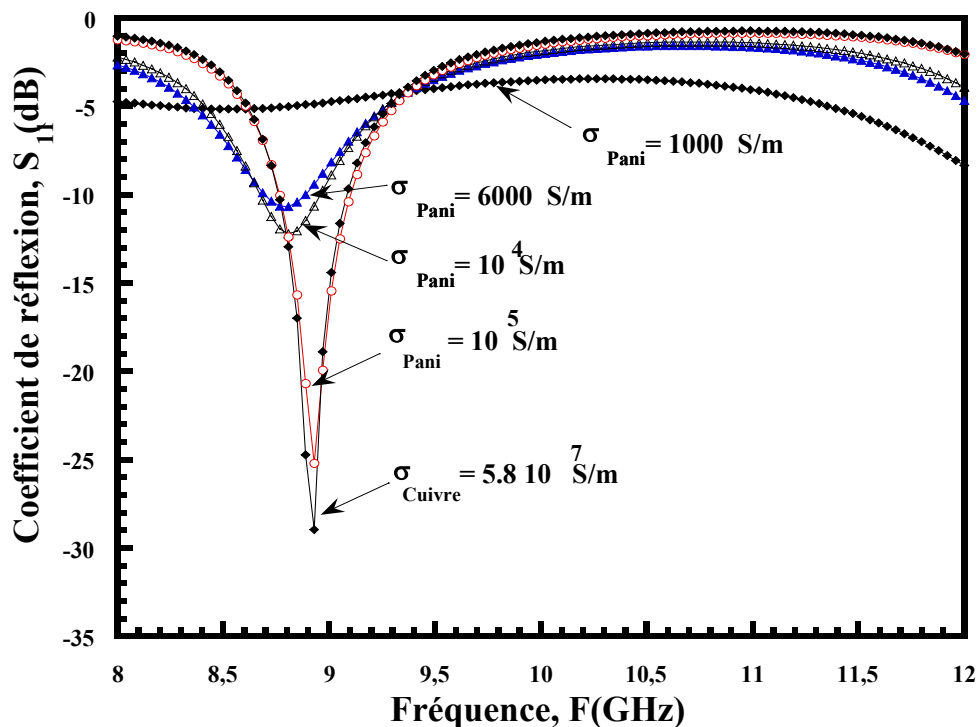


Figure III.13: Evolution du coefficient de réflexion en fonction de la fréquence, pour différents patches en Pani ($\epsilon' = 6000$) de conductivités différentes, et pour un patch en cuivre.

Diagrammes de rayonnement

Les **figures III.14** et **III.15** présentent, respectivement, les diagrammes de rayonnement dans les plans H et E. Elles montrent un faible effet de la conductivité sur la forme du diagramme de rayonnement de l'antenne.

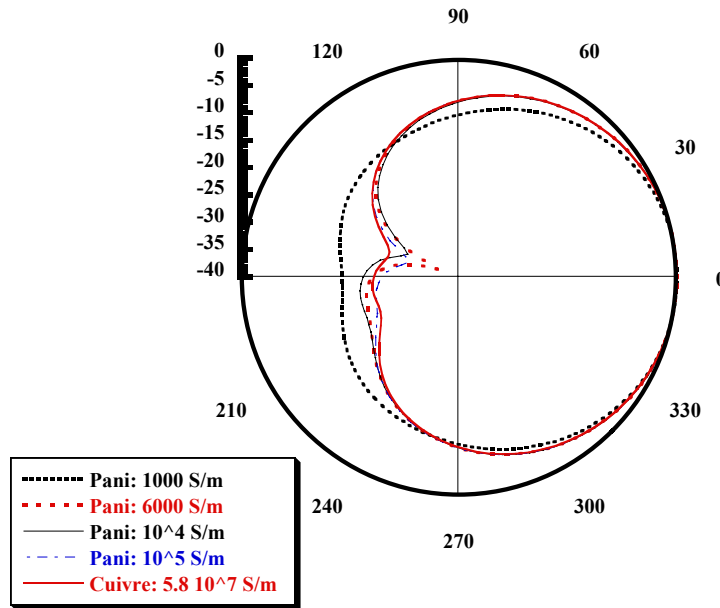


Figure III.14: Diagramme de rayonnement suivant le plan H, pour des patches en Pani ($\epsilon' = 6000$, $e = 100\mu\text{m}$) de conductivités différentes, et pour un patch en cuivre.

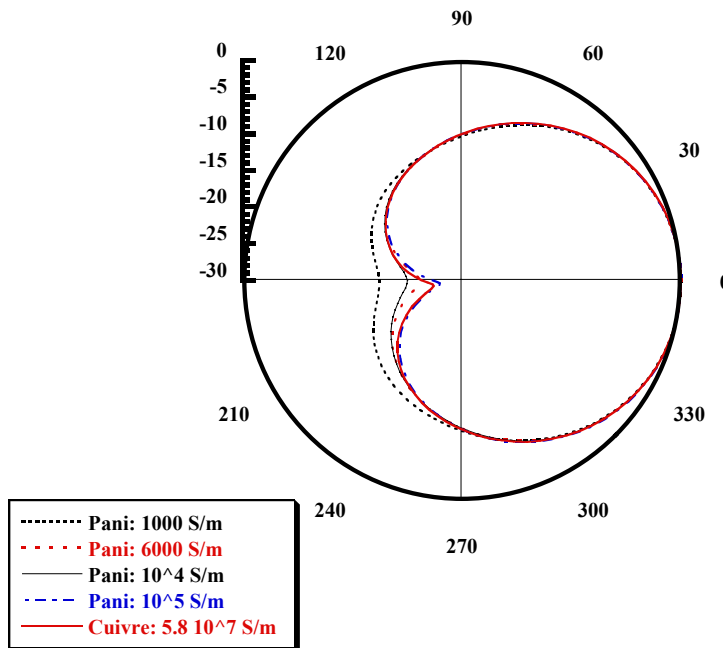


Figure III.15: Diagramme de rayonnement suivant le plan E, pour des patches en Pani ($\epsilon' = 6000$, $e = 100\mu\text{m}$) de conductivités différentes, et pour un patch en cuivre.

Répartition de la densité de courant surfacique

La densité de courant surfacique \mathbf{J}_S à la fréquence de résonance (pour une puissance incidente de 1mW et à la même phase), à la surface du ruban d'alimentation en cuivre ainsi que des patches en Pani et en cuivre est donnée dans la **Figure III.16**. Cette figure montre une densité \mathbf{J}_S maximale concentrée aux voisinages des bords des deux patches, ce qui explique le rayonnement prévu par la théorie, à ces endroits. D'autre part, on remarque que la densité de

courant J_s répartie à la surface du patch en Pani est plus importante que celle du patch en cuivre.

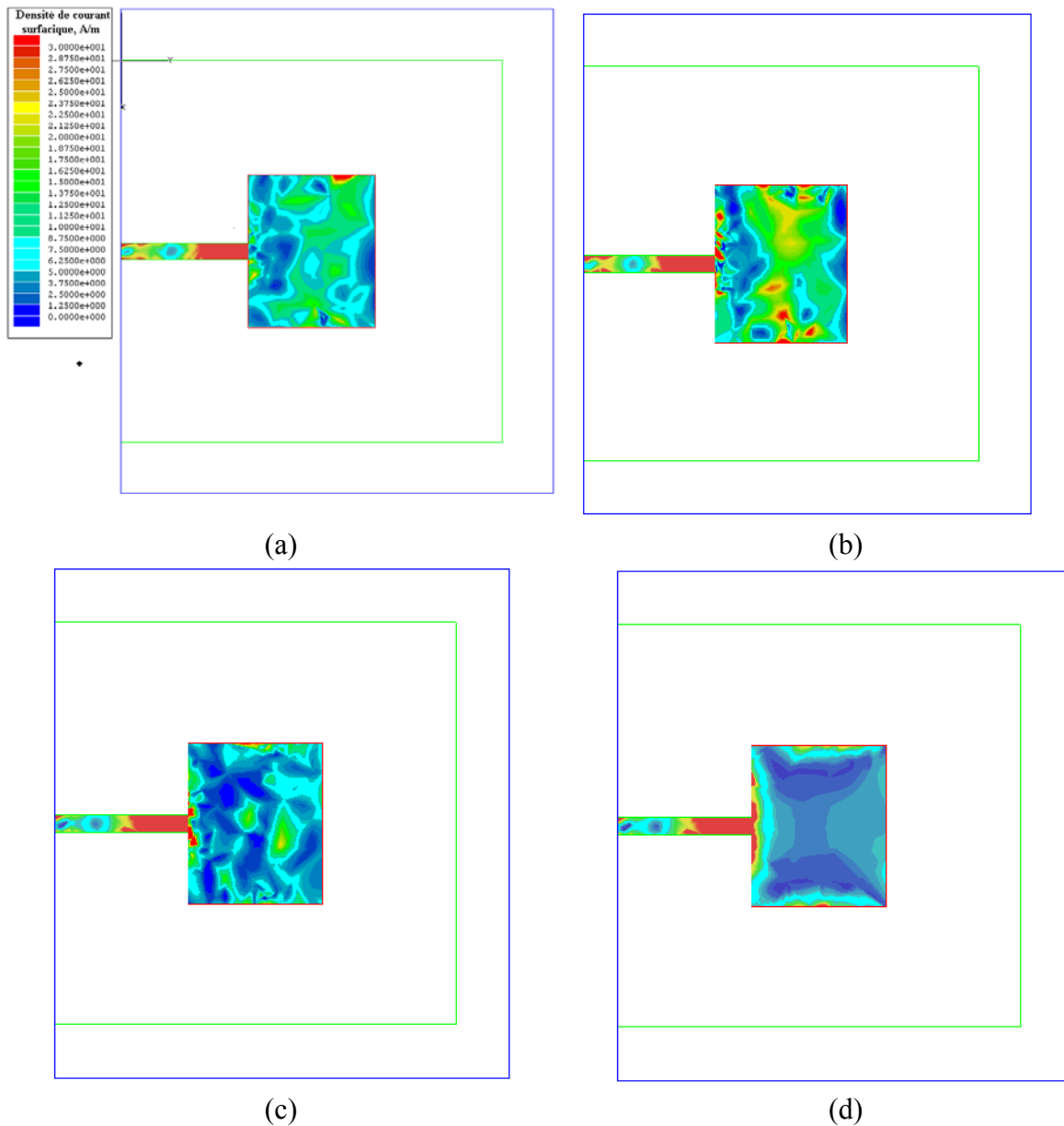


Figure III.16: Répartition de la densité de courant surfacique à la surface des patches en polyaniline et en cuivre : (a) patch en Pani, $\sigma = 6000 \text{ S/m}$, (b): patch en Pani, $\sigma = 10^4 \text{ S/m}$, (c) patch en Pani, $\sigma = 10^5 \text{ S/m}$, (d): patch en cuivre, $\sigma = 5 \cdot 10^7 \text{ S/m}$.

Caractéristiques du rayonnement

Paramètre	Patch en Polyaniline			Patch en Cuivre
Conductivité, σ (S/m)	6000	10^4	10^5	$5,7 \cdot 10^7$
Fréquence de résonance, F_r (GHz)	8,80	8,82	8,94	8,93
Coefficient de réflexion, S_{11} (dB)	-10,7	-12,2	-25,3	-29
Bande passante ($ S_{11} \geq -10 \text{ dB}$), B_p	2,16 %	3,45 %	3,85 %	3,75 %
Gain, G (dB)	3,82	4,16	4,97	5,34

Tableau III.3 : Performances simulées des antennes patches en polyaniline et en cuivre.

Le **tableau III.3** regroupe les performances des antennes imprimées en Pani et en cuivre. Il montre une amélioration du coefficient de réflexion S_{11} de l'antenne pour des conductivités du film en Pani de plus en plus élevées (pour $\sigma = 6000$ S/m, $S_{11} = -10,7$ dB et pour $\sigma = 10^5$ S/m, $S_{11} = -25,3$ dB). Le tableau III.3 montre aussi une augmentation régulière du gain G de l'antenne pour des patch en Pani plus conducteur (pour $\sigma = 6000$ S/m, $G = 3,82$ dB et pour $\sigma = 10^5$ S/m, $G = 4,97$ dB).

D'autre part, bien que la conductivité du cuivre ($\sigma = 5,7 \cdot 10^7$ S/m) soit plus de 500 fois plus grande que celle de Pani ($\sigma = 10^5$ S/m), le gain de l'antenne patch en cuivre est supérieur à celle en Pani de 0,37 dB seulement. Ceci permet de conclure que les performances de l'antenne ayant la conductivité du patch la plus élevée ($\sigma = 10^5$ S/m) sont comparables à celle du cuivre.

Par ailleurs, pour des conductivités supérieures à 6000 S/m, on peut réaliser des patches rayonnants avec une adaptation acceptable à l'entrée de l'antenne ($S_{11} < -10$ dB).

II. 1. 3. Effet de la permittivité

La permittivité mesurée de nos films en Pani est de l'ordre de 6000. Nous avons étudié et présenté dans la **figure III.17** la variation du coefficient de réflexion à l'entrée de l'antenne en fonction de la fréquence, pour des permittivités de valeurs différentes. Ce qui permet de mettre en évidence l'effet de la permittivité des films en Pani.

La **figure III.17** montre que pour des films en Pani de permittivité variant de 1000 à 10 000, nous avons pratiquement le même coefficient de réflexion. Ce dernier s'améliore pour des permittivités plus élevées ($\epsilon' = 10^5$). Cette amélioration du coefficient S_{11} est due à la réduction de la profondeur de pénétration de l'onde dans les films en Pani. En effet, ces films en polymère ont un caractère de plus en plus métallique pour des fortes valeurs de la permittivité.

D'autre part, de même que pour la conductivité, nous avons vérifié que les diagrammes de rayonnement de l'antenne ne dépendent pratiquement pas de la permittivité du film.

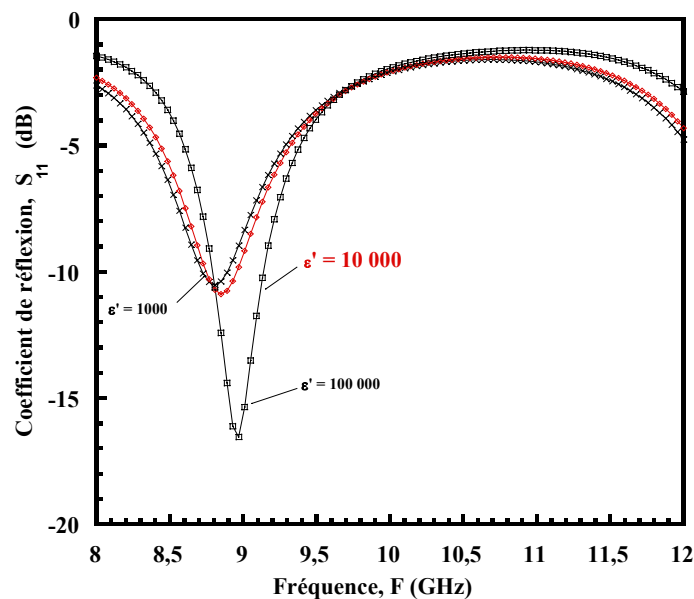


Figure III.17: Evolution du coefficient de réflexion S_{11} , en fonction de la fréquence, pour trois patchs en Pani ($\sigma = 6000$ S/m, $e = 100$ μ m) de permittivités différentes.

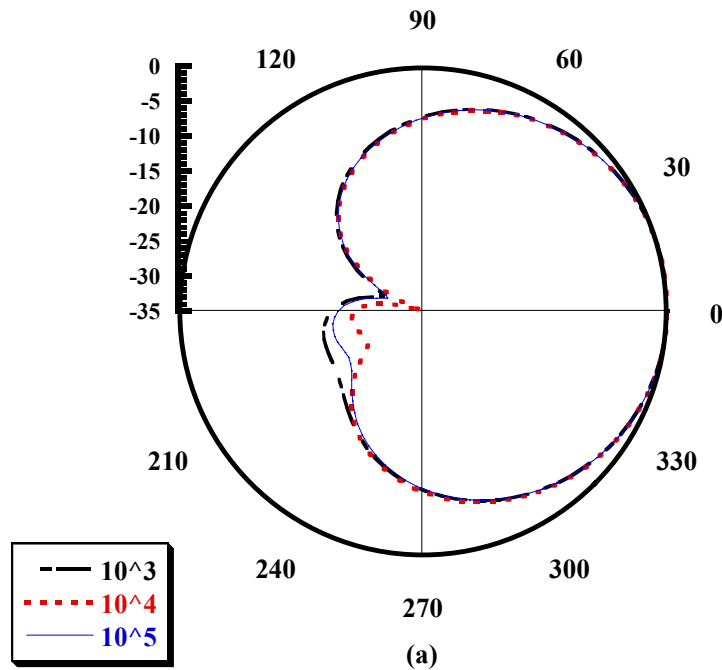


Figure III.18: Diagramme de rayonnement suivant le plan H, pour des patches en Pani ($\sigma = 6000 \text{ S/m}$, $e = 100 \mu\text{m}$) de permittivités différentes, $\epsilon' = 10^3$, 10^4 et 10^5 .

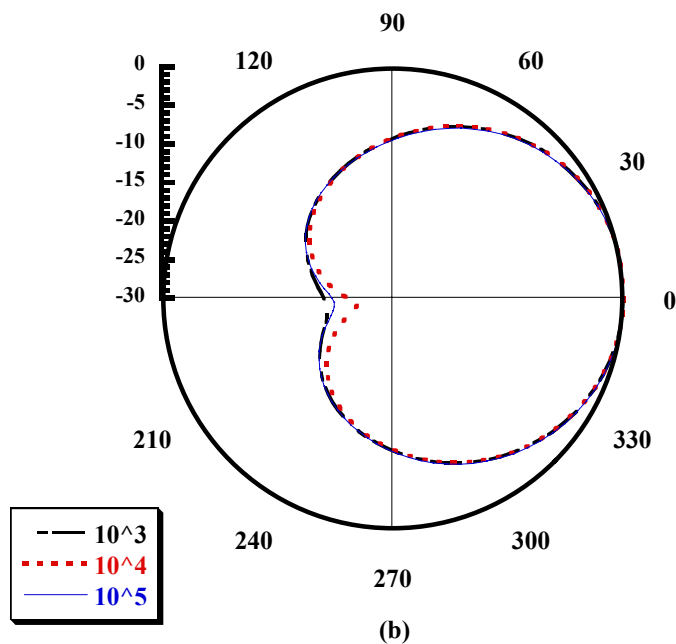


Figure III.19: Diagramme de rayonnement suivant le plan E, pour des patches en Pani ($\sigma = 6000 \text{ S/m}$, $e = 100 \mu\text{m}$) de permittivités différentes, $\epsilon' = 10^3$, 10^4 et 10^5 .

Le **tableau III.4** regroupe les caractéristiques du rayonnement des antennes plaquées pour différentes valeurs de la permittivité du patch résonateur. Il montre une amélioration de l'adaptation de l'antenne et de la bande passante avec une augmentation de la permittivité du résonateur en Pani. Par contre, aucun effet significatif n'a été remarqué sur les diagrammes de rayonnement dans les plans E et H (**figures III.18** et **III.19**) et sur les gains.

Paramètre	Patch en polyaniline		
	6000	10^4	10^5
Permittivité, ϵ	6000	10^4	10^5
Fréquence de résonance, F_r (GHz)	8,85	8,85	8,95
Coefficient de réflexion, S_{11} (dB)	-10,6	-10,8	-16,3
Bande passante ($ S_{11} \geq -10$ dB), Bp	2,17 %	2,26 %	3,8 %
Gain, G (dB)	3,81	4,1	4,45

Tableau III.4 : Effet de la permittivité du patch en Pani sur les performances de l'antenne.

La distribution de la densité de courant surfacique à la surface du patch, pour la même phase, est représentée dans la *figure III.20* pour trois valeurs de la permittivité du patch en Pani.

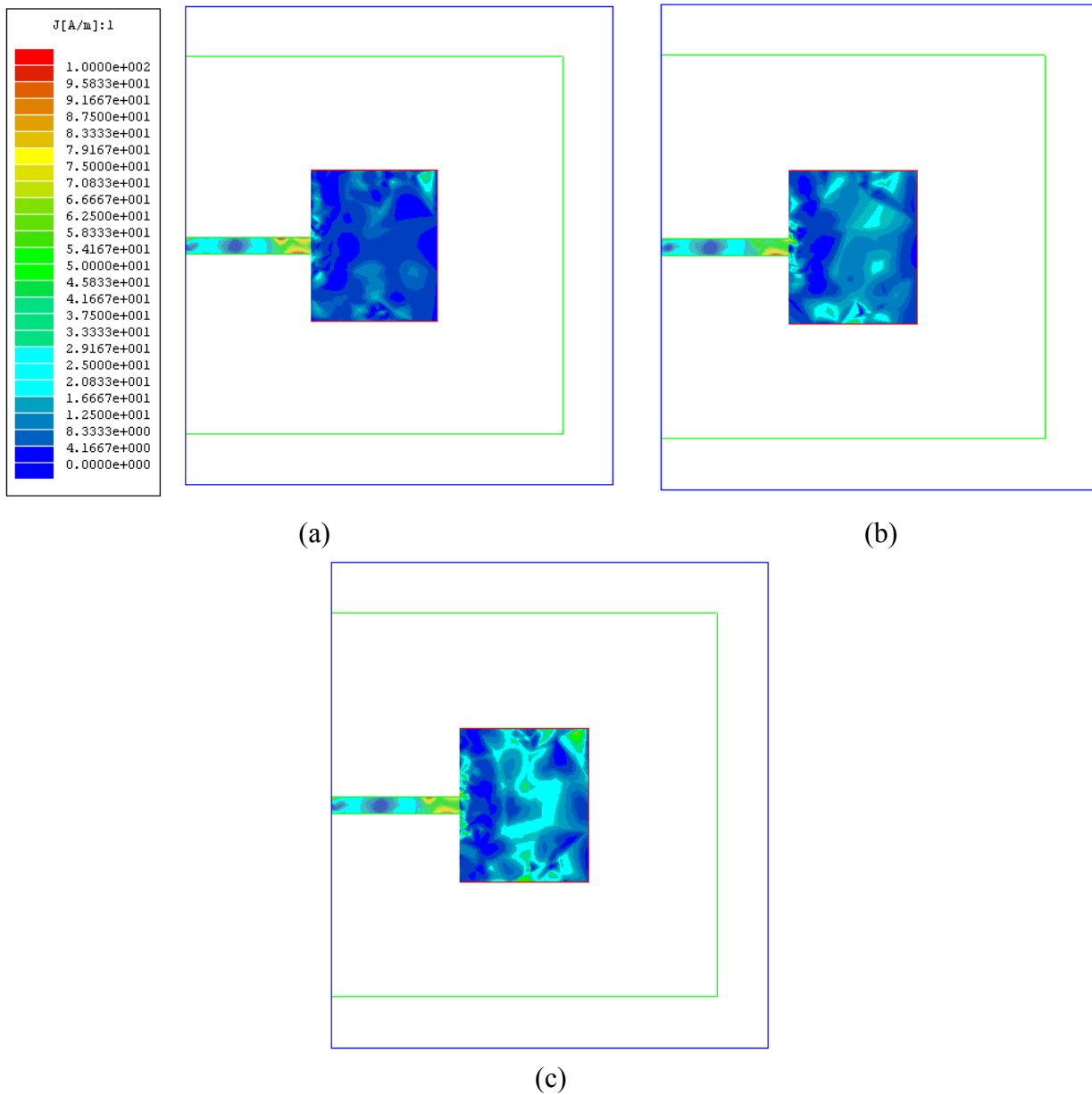


Figure III.20: Répartition de la densité de courant surfacique à la surface des patches en polyaniline : (a) $\epsilon' = 1000$, (b): $\epsilon' = 6000$, (c), $\epsilon' = 10^4$.

II. 5. Effet de la profondeur de pénétration

L'étude de l'effet de l'épaisseur e des films en Pani sur le coefficient S_{11} est présentée dans la **figure III.21**. Il est évident que l'épaisseur des films doit être supérieure à la profondeur de pénétration de l'onde hyperfréquence pour éviter le rayonnement à travers la surface du patch.

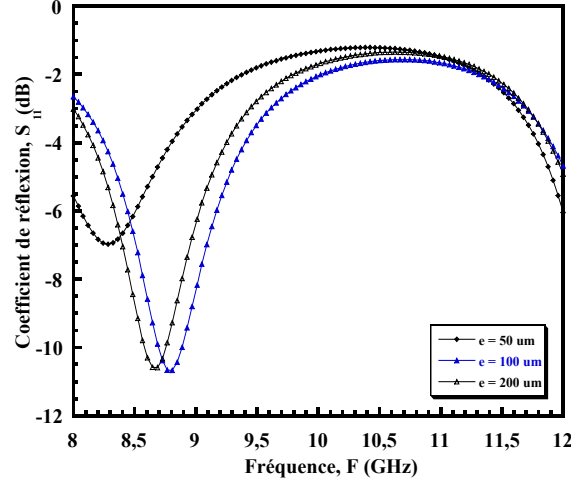


Figure III.21: Evolution du coefficient de réflexion en fonction de la fréquence, pour des patches en Pani ($\sigma = 6000$ S/m, $\epsilon' = 6000$) d'épaisseurs différentes.

La profondeur de pénétration dans un milieu conducteur est donnée par la relation :

$$\delta = \frac{1}{\alpha} \quad (\text{III-12})$$

avec α la partie réelle de la constante de propagation γ , définie ainsi :

$$\gamma = \alpha + j\beta = j\frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon' - j\frac{\sigma}{\epsilon_0\omega}} \quad (\text{III-13})$$

où ϵ' et σ sont la permittivité et la conductivité du milieu, respectivement, ω et c sont la pulsation et la célérité de l'onde électromagnétique, et ϵ_0 est la permittivité du vide

Nous avons calculé δ dans les deux cas suivants:

i/ En supposant que le milieu est conducteur . On a alors les relations:

$$\epsilon' \ll \frac{\sigma}{\epsilon_0\omega}, \quad \delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0\omega\sigma}} \quad (\text{III-14})$$

avec μ_0 est la perméabilité du vide. La profondeur δ est de l'ordre de 65 μm à 10 GHz, pour des films de conductivité 6000 S/m.

ii/ Dans le cas général, nous avons :

$$\epsilon' \approx \frac{\sigma}{\epsilon_0\omega}, \quad \delta = \frac{1}{\text{Re}\left(j\frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon' - j\frac{\sigma}{\epsilon_0\omega}}\right)} \quad (\text{III-15})$$

En effet, à 10 GHz, ϵ' n'est pas négligeable devant le terme $\sigma/\epsilon_0\omega$ ($\epsilon' \approx 6000$, $\sigma/\epsilon_0\omega \approx 12\,000$). Dans ce cas, la profondeur δ est de l'ordre de 90 μm .

La **figure III.21**, confirme que pour des films en Pani d'épaisseurs $e < \delta$, la désadaptation de l'antenne est forte ($S_{11} = -7$ dB pour $e = 50$ μm), par contre pour des épaisseurs $e > \delta$, nous retrouvons une adaptation convenable ($S_{11} = -10,8$ dB pour $e > 100$ μm).

Les diagrammes de rayonnement dans les plans E et H, pour différentes valeurs de la permittivité sont présentés dans les *figures III.22* et *III.23*, respectivement.

Contrairement à la conductivité et à la permittivité, l'épaisseur du patch en Pani a un effet direct sur le rayonnement de l'antenne. Cet effet est visible pour un patch en Pani d'épaisseur ($e = 50 \mu\text{m}$) plus petite que la profondeur de pénétration δ ($\delta = 65\text{-}90 \mu\text{m}$), qui rayonne dans toute les directions de l'espace.

Ceci est dû au fait que la totalité de l'énergie électromagnétique n'est plus localisée en dessous du patch pour être rayonnée à ses bords, mais elle est rayonné pratiquement dans tout l'espace à partir des bords du substrat.

Par ailleurs, nous vérifions que pour des patches en Pani d'épaisseurs supérieures à $100 \mu\text{m}$ ($e > \delta$), le rayonnement de l'antenne devient satisfaisant.

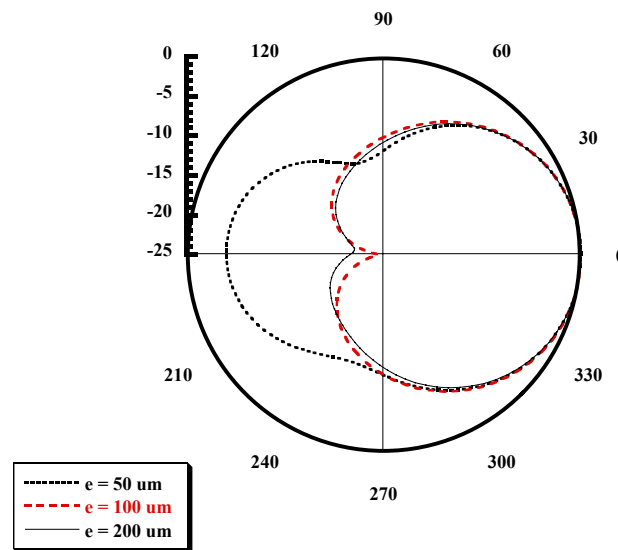


Figure III.22: Diagramme de rayonnement suivant le plan H, pour des patches en Pani ($\sigma = 6000 \text{ S/m}$, $\varepsilon' = 6000$) de différents épaisseurs.

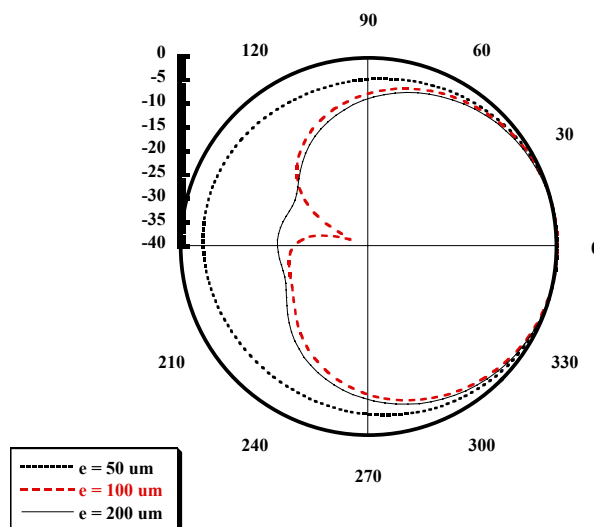


Figure III.23: Diagramme de rayonnement suivant le plan E, pour des patches en Pani ($\sigma = 6000 \text{ S/m}$, $\varepsilon' = 6000$) de différents épaisseurs.

Paramètre	Patch en polyaniline		
Épaisseur, e (μm)	50	100	200
Fréquence de résonance, F_r (GHz)	8,27	8,78	8,66
Coefficient de réflexion, S_{11} (dB)	-6,98	-10,7	-10,6
Bande passante ($ S_{11} \geq -10$ dB), Bp	-	2,17 %	2 %
Gain, G (dB)	3,34	3,83	3,9

Tableau III.5 : Effet de l'épaisseur du patch en Pani sur les performances de l'antenne.

Le **tableau III.5** prouve l'amélioration du coefficient de réflexion S_{11} à l'entrée de l'antenne pour des patches en Pani d'épaisseur e plus grande que la profondeur de pénétration δ de l'onde hyperfréquence à 10 GHz ($S_{11} = -6,98$ dB pour $e = 50 \mu\text{m}$ et $S_{11} = -10,7$ dB pour $e = 100 \mu\text{m}$).

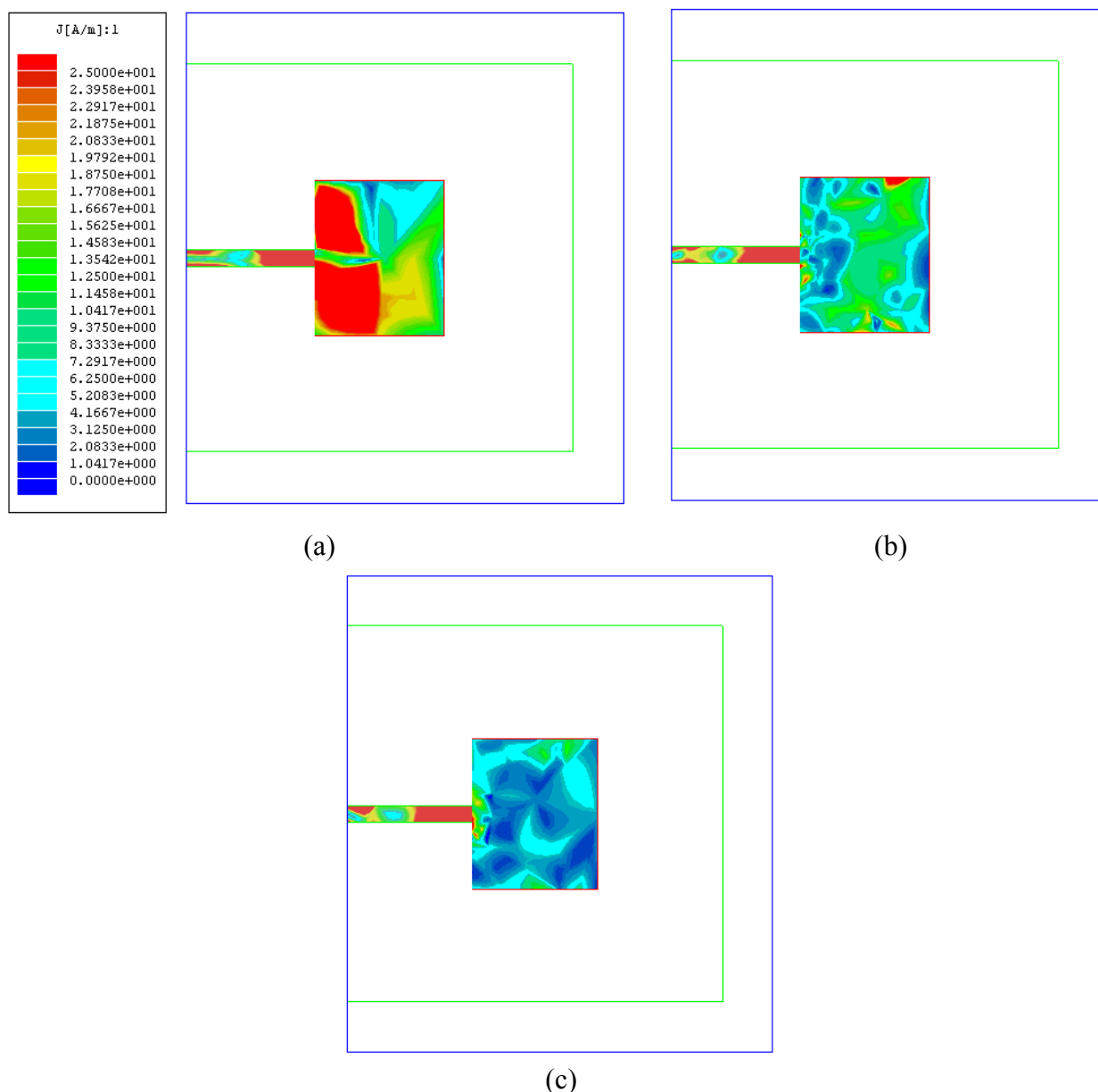


Figure III.24: Répartition de la densité surfacique de courant pour des patches en Pani d'épaisseurs différentes : (a): $e = 50 \mu\text{m}$; (b): $e = 100 \mu\text{m}$; (c) $e = 150 \mu\text{m}$.

Dans une autre étude qui consiste à réaliser des antennes transparentes à base d'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain), des couches minces ont été déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence, dans une atmosphère réactive (Ar : O₂), sur des substrats de verre [18]. Ces patches transparents peuvent atteindre une conductivité de l'ordre de $2 \cdot 10^5$ S/m [19] mais l'épaisseur des dépôts reste inférieure au micromètre (si $\sigma = 2 \cdot 10^5$ S/m, $\delta = 11 \mu\text{m}$ à 10 GHz). Cependant, les faibles épaisseurs de ces patches par rapport à la profondeur de pénétration de l'onde hyperfréquence ne permettent pas d'obtenir un bon fonctionnement.

II. 2. Antenne à ligne enterrée

II. 2. 1. Modélisation par HFSS

L'antenne à ligne enterrée réalisée est une structure à deux substrats, avec une ligne microruban plaquée sur le substrat inférieur qui se termine en un circuit ouvert sous le patch imprimé sur le substrat supérieur. Ce couplage à proximité permet d'améliorer la bande passante et de réduire les rayonnements parasites.

Le modèle de l'antenne à ligne enterrée réalisé par HFSS est donné dans la *figure III.25*. Les paramètres de simulation de la structure sont les mêmes que ceux fixés lors la fabrication de l'antenne (*figure III.26*). Il sont donnés aux *tableaux III.6 et III.7*.

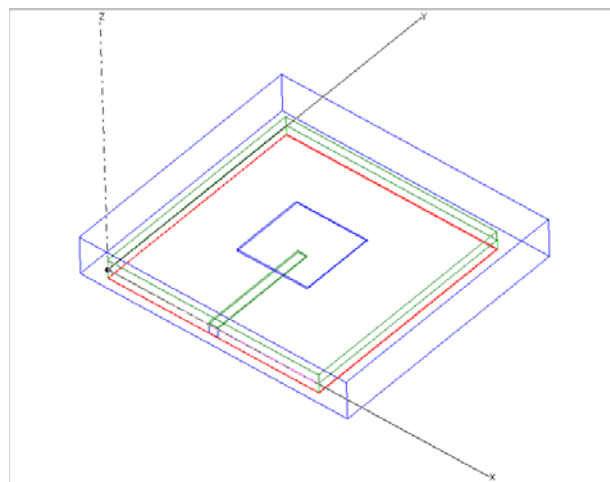


Figure III.25 : Modèle d'antenne à ligne enterrée selon HFSS.

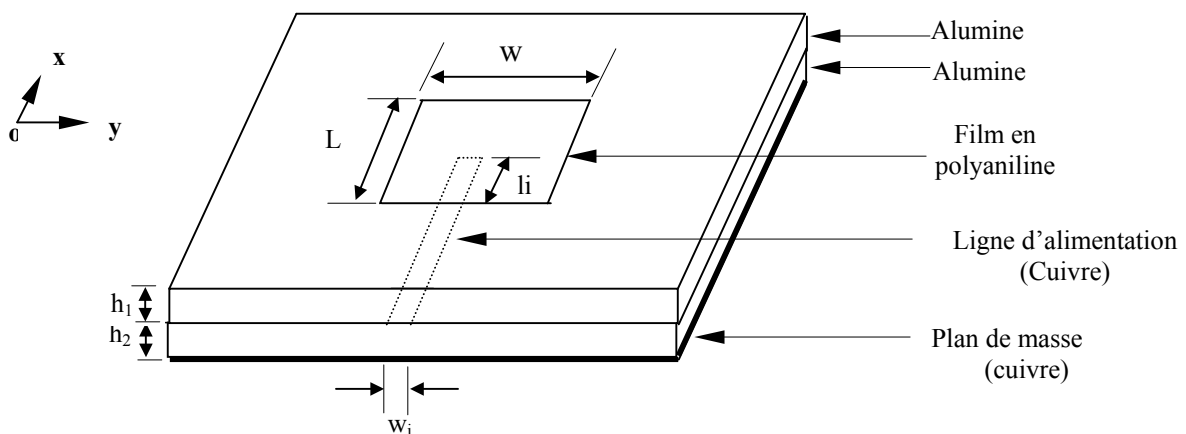


Figure III.26 : Schéma de l'antenne à ligne enterrée.

Paramètre	Valeur
Substrat	Alumine
Épaisseur du substrat, h (mm)	0,635
Permittivité, ϵ_r	9,6
Pertes diélectriques, tg δ	0,001

Table III.6 : Paramètres des deux substrats.

Paramètre	Valeur
Épaisseur du film (mm)	0,1
Conductivité, σ (S/m)	6000
Permittivité, ϵ_r	6000

Tableau III.7 : Propriétés du patch en Pani.

Les dimensions $W = L = 5$ mm du patch en Pani fixent la résonance de l'antenne au voisinage de 10 GHz. Une largeur de $w_i = 0,635$ mm du microruban d'alimentation, permet d'avoir une impédance de 50Ω à l'entrée de l'antenne. Une bonne adaptation est obtenu pour un microruban de longueur $l_i = 2,5$ mm.

Les deux substrats en alumine sont modélisés par deux couches diélectriques identiques d'épaisseur 0,635 mm, la partie réelle de la permittivité est 9,6 et l'angle de perte δ est égal à 0,001. Le plan de masse est modélisé par une mince couche en cuivre d'épaisseur $50 \mu\text{m}$ et de conductivité $5,8 \cdot 10^7$ S/m. De même, le ruban d'alimentation est modélisé par une couche de cuivre d'épaisseur $100 \mu\text{m}$. La surface du substrat ainsi que du plan de masse est de $15 \times 15 \text{ mm}^2$.

D'autre part, les mêmes conditions de simulation numérique (port d'excitation, conditions aux limites absorbantes, capacité de calcul...) utilisées pour l'antenne à alimentation directe (voir I. 1. 1.) ont été appliquées pour simuler l'antenne à ligne enterrée.

II. 2. 2. Caractéristiques de rayonnement

Coefficient de réflexion

Afin de comparer les performances de l'antenne en Pani à une antenne métallique, des simulations ont été effectuées sur une antenne patch en cuivre de même dimension et configuration que celle en Pani. La **figure III.27** montre l'évolution des coefficients de réflexion de ces deux structures en fonction de la fréquence. Nous remarquons que le module du coefficient de réflexion de l'antenne en Pani est de $-14,2$ dB, à la fréquence de résonance 10,8 GHz. Cette valeur est inférieure de 4 dB à celle de l'antenne métallique. Cette diminution est due à la différence des conductivités entre les deux patches ($\sigma_{\text{Cu}} = 5,7 \cdot 10^5$ S/m ; $\sigma_{\text{Pani}} = 6000$ S/m). D'autre part, une légère amélioration de la bande passante a été remarquée.

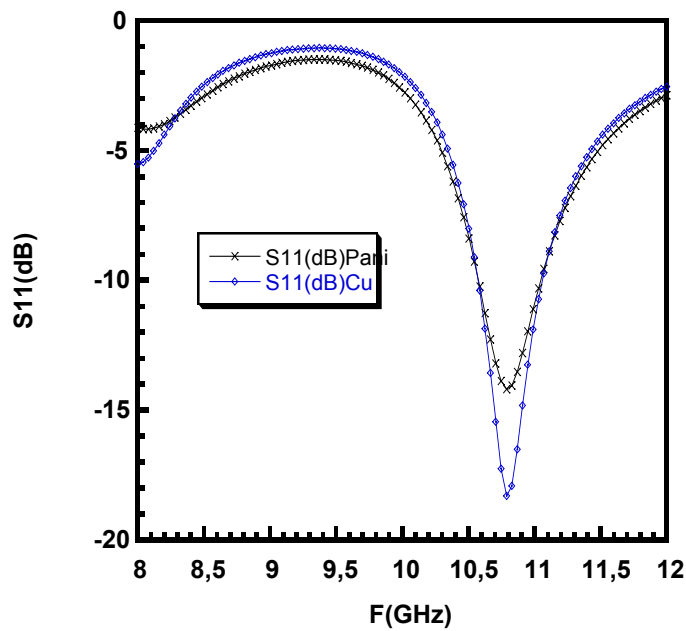


Figure III.27 : Coefficients de réflexion simulés des antennes patchs en Pani et en cuivre.

Diagrammes de rayonnement

Les diagrammes de rayonnement des deux antennes dans les plans H et E sont donnés dans les *figures III.28* et *III.29*, respectivement.

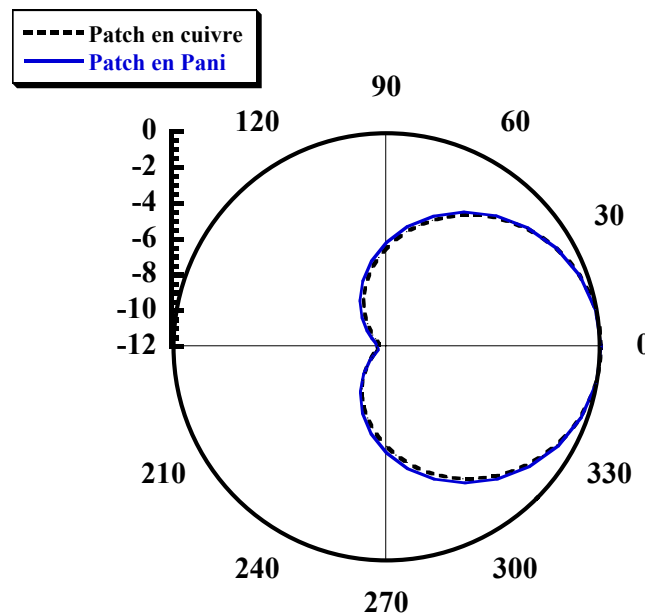


Figure III.28: Diagramme de rayonnement suivant le plan H, pour les antennes patchs en Pani et en cuivre, à la fréquence de résonance 10,8 GHz.

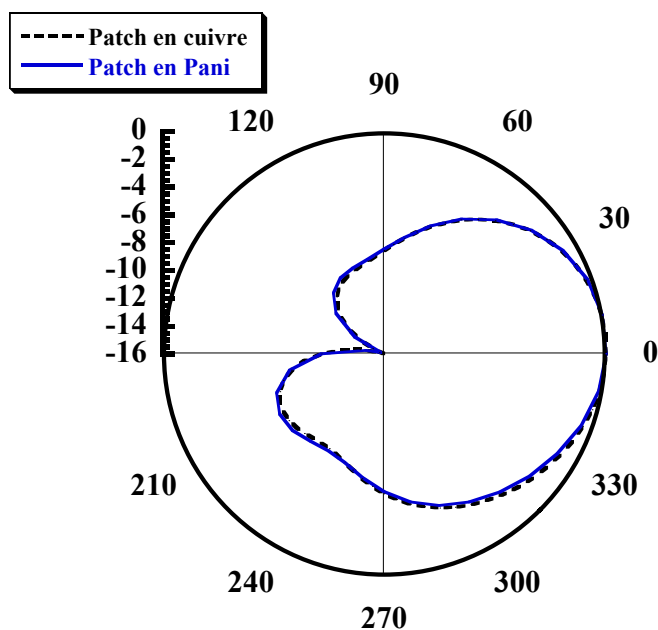


Figure III.29: Diagramme de rayonnement suivant le plan E, pour les antennes patches en Pani et en cuivre, à la fréquence de résonance 10,8 GHz.

Répartition du courant surfacique

La **figure III.30** donnant la répartition de la densité de courant surfacique, à une phase donnée, montre la concentration du champ électromagnétique sur les bords du patch et au bout du la ligne d'alimentation. Ce résultat confirme la théorie des antennes plaquées qui prévoit un rayonnement par les bords du résonateur et la résonance de la structure excitée par la partie du microruban située en-dessous du patch.

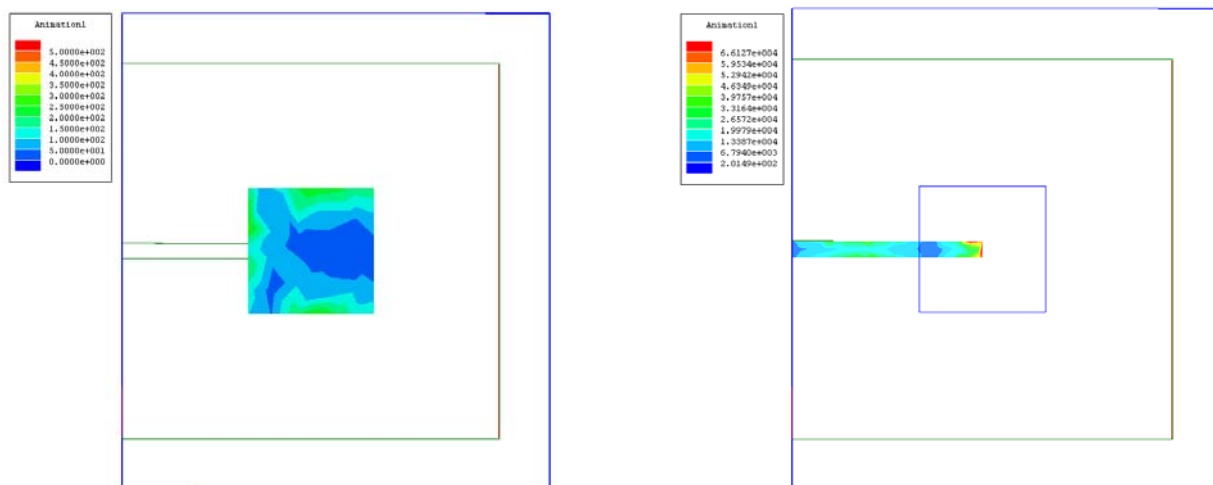


Figure III.30: Répartition de la densité surfacique de courant à la surface du patch en Pani et du microruban d'excitation.

Performances des antennes

Le **tableau III.8** résume les résultats de simulation des antennes plaquées en Pani et en cuivre. L'adaptation pour les deux structures est acceptable ($S_{11} < -10$ dB). Le gain de l'antenne en Pani est légèrement inférieur à celle en Cuivre alors que la bande passante est pratiquement la même.

Paramètre	Patch en Pani	Patch en cuivre
Fréquence de résonance, F_r (GHz)	10,8	10,8
Coefficient de réflexion, S_{11} (dB)	-14,2	-18,2
Bande passante ($ S_{11} \geq -10$ dB), B_p	4,5%	4,5%
Gain, G (dB)	4,47	4,9

Tableau III.8 : Performances simulées des antennes patches en cuivre et en polyaniline ($\sigma = 6000$ S/m, $e = 100$ μm et $\varepsilon' = 6000$).

Pour cette structure, les performances calculées sont pratiquement les mêmes que le patch en polyaniline ou en cuivre. On remarque par ailleurs l'amélioration de la bande passante par rapport à la structure étudiée précédemment (4,5 au lieu de 2,17 %), de l'adaptation ($S_{11} = -14$ dB au lieu de $-10,7$ dB) et du gain (4,47 au lieu de 3,80).

Conclusion

Les résultats de modélisations présentés dans ce chapitre démontrent la faisabilité d'une antenne imprimée à base de polyaniline conductrice de conductivité 6000 – 10 000 S/m [20,21]. La polyaniline possède des propriétés électriques satisfaisantes permettant son utilisation pour la conception de circuits imprimés à faibles coûts pour des applications potentielles en télécommunication (antenne, filtre, résonateur...).

Bibliographie du chapitre III

- [1] : G. A. Deschamps, 3rd USAF- Symposium on Antennas, 1953.
- [2] : D. D. Greig and H. F. Engleman, Proceeding IRE **4**, 1644 (1952).
- [3] : L. Lewin, Proceeding I.E.E. **107C**, 163 (1960).
- [4] : J. Q. Howell, I.E.E.E. Trans. on Ant. and Prop. **22**, 90 (1975).
- [5] : J. R. James and P. S. Hall, I.E.E. Electromagnetic Waves Series 28, Peter Peregrinus LTD, 1989.
- [6] : D. M. Pozar, IEEE Trans. Antennas Propag. **21**, 49 (1985).
- [7] : A. Ali-Khan, W. F. Richards and S. A. Long, IEEE Trans. Antennas Propag. **37**, 247 (1989).
- [8] : H. G. Oltman and D. A. Huebner, IEEE Trans. Antennas Propag. **29**, 151 (1981).
- [9] : D. M. Pozar and B. Kaufman, Electron. Lett., Vol. **23**, 368 (1987).
- [10] : G. Gronau and I. Wolff, Electron. Lett. **21**, 49 (1985).
- [11] : F. Bouazza, Thèse d'Université, Lille, 16 Jan. 1996.
- [12] : R. F. Harrington, New York Mc Grill-Hill, 1961.
- [13] : M. V. Schneider, Bell System Technical Journal, **48**, N° 5, 1421 (1969).
- [14] : E. O. Hammerstad, Proceedings of the 5th European Microwave Conference, Hembourg, Septembre 1975.
- [15] : M. A. R. Gunston, Van Nostrand Reinhold, New York, 1972.
- [16] : Manuel d'utilisation de HFSS, version 8.5, Mars 2002. Ansoft Corporation, Four Station Square, Pittsburg, PA 15219, USA.
- [17] : J. S. Wang, R. Mittra, IEEE Transactions on MTT **42**, N° 3, (1994).
- [18] : N. Outaleb, J. Pinel, M. Drissi, O. Bonnaud, Micro. And Opt. Techn. Lett. **24**, 3 (2000).
- [19] : S. Vigneron, X. Castel, G. Legeay, J. Pinel, 8^{ième} Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux, La rochelle, 31 Mars – 2 Avril 2004.
- [20] : H Rmili, J. L Miane, T. Olinga, F. Demontoux et H. Zangar, 4^{ième} Journées scientifiques JS'2003, 21-22 Mai 2003, Borj El Amri, TUNISIE.
- [21] : H Rmili, J. L. Miane, T. Olinga, F. Demontoux et H. Zangar, TELECOM'2003 et 3^{ème} Journées Franco-Maghrébines des Micro-ondes et leurs Applications. 15, 16 et 17 Octobre 2003, Marrakech, MAROC.

Chapitre IV

LES ANTENNES PLAQUÉES : RÉALISATION ET CARACTÉRISATION EXPÉRIMENTALE

Introduction

I. Réalisation d'une antenne rectangulaire à ligne enterrée

I. 1. Paramètres de l'antenne

I. 2. Impression des films en polyaniline par sérigraphie

I. 2. 1. La sérigraphie

I. 2. 2. Impression des patches en polyaniline

II. Caractérisation de l'antenne

II. 1. Calibration

II. 2. Performances de l'antenne

II. 2. 1. Adaptation de l'antenne

II. 2. 2. Mesure du gain

II. 2. 3. Diagrammes de rayonnement

Conclusion

Introduction

Nous avons choisi de réaliser une antenne à ligne enterrée afin d'éviter le contact entre l'axe central de l'embase et le patch en polyaniline, un contact qui risque d'abîmer le patch en polyaniline.

Nous présentons dans la première de partie ce chapitre, les détails concernant la structure et les paramètres de l'antenne réalisée, ainsi que la technique d'impression des patches conducteurs en polyaniline.

Dans la deuxième partie, nous présentons le dispositif expérimental utilisé pour caractériser les antennes ainsi que leurs performances (coefficient de réflexion, gain, diagrammes de rayonnement). Des résultats de mesures sur les antennes plaquées en polyaniline et en cuivre, seront donnés pour pouvoir comparer les performances de ces deux structures, et étudier l'effet du comportement hyperfréquence du film en Pani sur le fonctionnement de l'antenne.

I. Réalisation d'une antenne rectangulaire à ligne enterrée

I. 1. Paramètres de l'antenne

Le schéma indiquant les paramètres de l'antenne, est donné dans la *figure IV.1*.

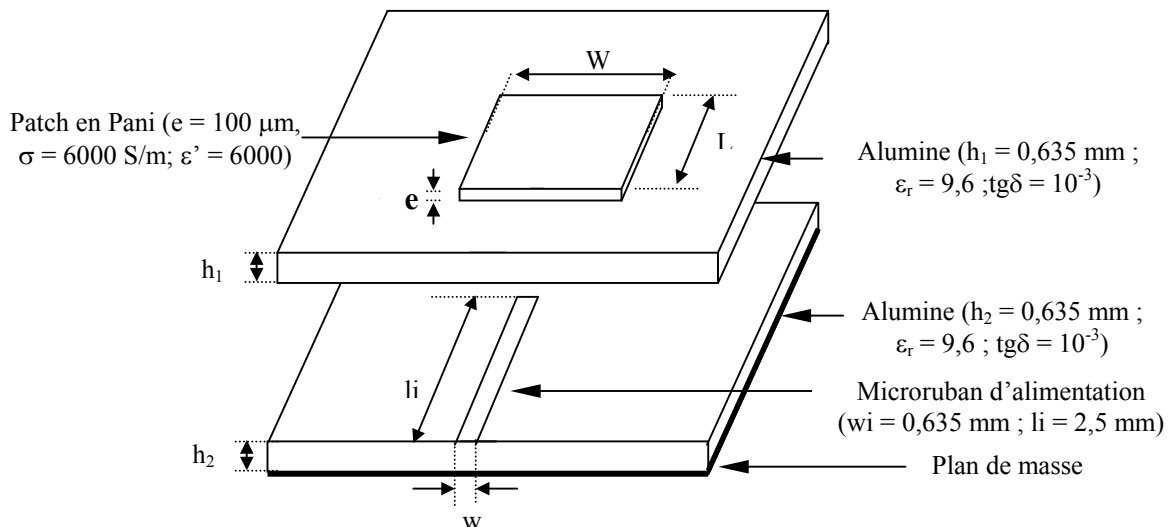


Figure IV.1 : Schéma de l'antenne à ligne enterrée.

Les dimensions du patch résonateur sont $W = L = 5$ mm. La largeur W a été optimisée à l'aide du logiciel HFSS pour avoir une bonne adaptation. La longueur L a été calculée à l'aide de la formule :

$$L = \frac{c}{2f_r \sqrt{\epsilon_e}} \quad (\text{IV-1})$$

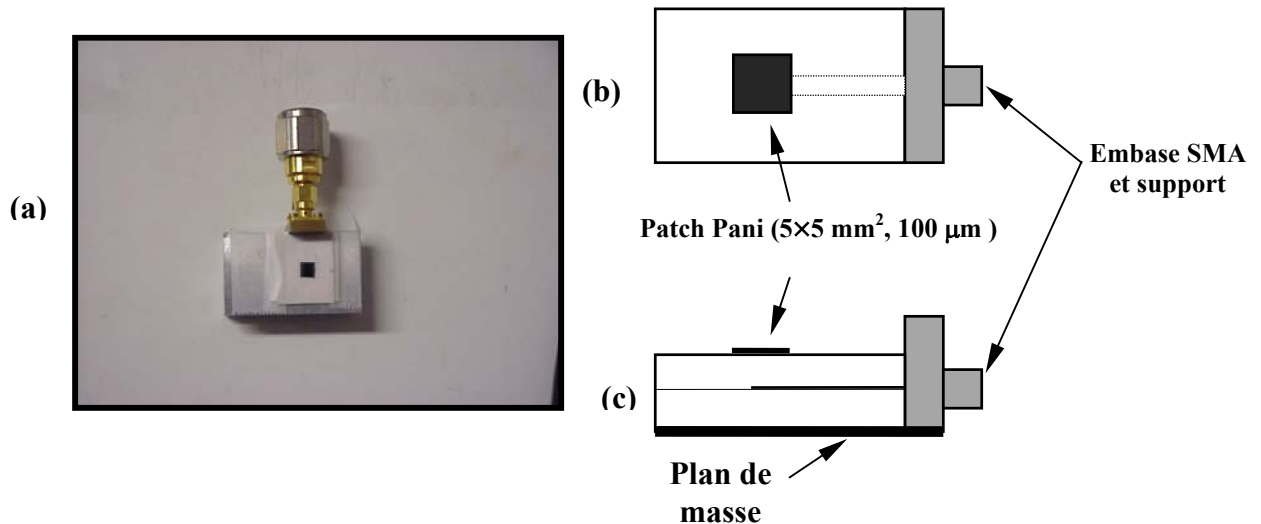
pour avoir une fréquence de résonance de l'antenne autour de 10 GHz.

Le microruban d'alimentation de la structure est une mince couche de cuivre d'épaisseurs $50 \mu\text{m}$ et de conductivité $5,7 \cdot 10^7$ S/m. Sa longueur $l_i = 2,5$ mm a été optimisée à

l'aide du logiciel HFSS pour avoir un coefficient de réflexion minimum à l'entrée de l'antenne au voisinage de la fréquence de résonance.

La largeur $w_i = 0,635$ mm, du microruban d'alimentation est choisie pour avoir une impédance caractéristique de 50Ω .

Le patch imprimé par sérigraphie est un film de Pani d'épaisseur $e = 100 \mu\text{m}$, de conductivité $\sigma = 6000$ S/m et de permittivité $\epsilon' = 6000$. Les deux substrats d'alumine et le plan de masse ont pour dimensions : $25,4 \times 25,4 \text{ mm}^2$ (1 pouce \times 1 pouce) (*figure IV.2*).



*Figure IV.2: Schéma de l'antenne à ligne enterrée ;
(a) : photo, (b) : vue de dessus, (c) : vue en coupe.*

I. 2. Impression des films en polyaniline par sérigraphie

I. 2. 1. La sérigraphie

Nous avons choisi d'imprimer les patches à l'aide de la technique sérigraphie dont le principe consiste à imprimer sur un substrat en alumine un motif défini par les fenêtres d'un pochoir réalisé sur un écran.

Écran de sérigraphie

Les caractéristiques typiques pour un écran 325 meshes (correspondant à la sérigraphie de conducteurs) sont :

- diamètre du fil : 28 à 30 μm ;
- épaisseur de toile : 60 à 70 μm ;
- nombre de fils par pouce (25,4 mm) : 315 à 330 ;
- pourcentage d'ouverture : 40 %.

D'une manière générale, quand le nombre de meshes augmente (jusqu'à 400 pour les conducteurs) :

- la définition des lignes sérigraphiées est meilleure ;
- l'épaisseur déposée est plus faible, car elle est liée au diamètre du fil constituant la toile.

Le nombre est également limité par l'ouverture dans la toile qui doit permettre le passage des particules métalliques contenues dans les encres. Le choix et la qualité de l'écran, ainsi que le soin apporté dans l'enduction et le développement de la résine photosensible, interviennent pour plus de 50 % dans la qualité de la couche déposée.

Principe de la sérigraphie

L'écran est placé dans un support au-dessus du substrat, sans contact. Une quantité d'encre convenable est versée sur l'écran et on va imprimer en poussant l'encre à travers l'écran à l'aide d'une raclette (*figure IV.3*).

Le mouvement d'aller-retour de la raclette permet d'abord de répartir l'encre de manière uniforme sur l'ensemble du motif. Puis, au retour, la raclette met la toile en contact avec le substrat et force l'encre à passer au travers la toile de l'écran aux endroits laissés libres par la résine.

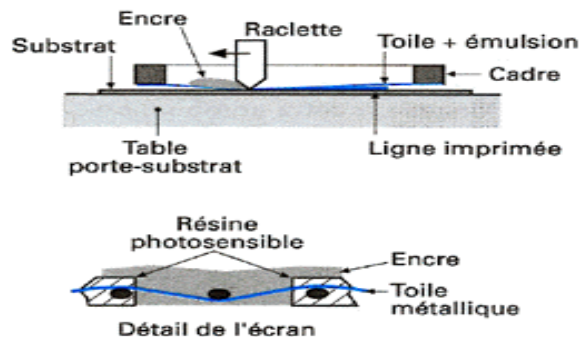


Figure IV.3 : Principe de la sérigraphie.

Un temps de repos est alors nécessaire (10 à 15 min) pour laisser à l'encre le temps de s'étaler et diminuer les marques dues au maillage de l'écran. Les paramètres importants au niveau de la sérigraphie sont :

- la distance écran-substrat appelée ;
- la pression de la raclette qui met l'écran en contact avec le substrat ;
- la vitesse de déplacement de la raclette.

Séchage

Le séchage (autour de 150 °C pour des encres métalliques et de 80 °C pour l'encre de polyaniline) permet l'élimination des solvants contenus dans les différentes encres. Il peut être réalisé :

- en étuve ventilée pour de petites productions (séries jusqu'à quelques centaines de pièces) ;
- en four à passage (chauffage conventionnel ou infrarouge) pour des niveaux de production plus importants ou une automatisation en ligne.

Cuisson

La cuisson des couches est une étape importante qui influe sur les caractéristiques, en particulier la résistance du patch.

Le four doit permettre un contrôle des trois opérations réalisées pendant la cuisson :

- l'élimination des produits organiques à une température de 300 à 400 °C : les restes de cette combustion sont évacués par la ventilation de telle manière qu'ils ne perturbent pas l'atmosphère des autres zones ;
- le frittage à une température élevée (800 à 1000 °C) : pour des encres spéciales, cuivre ou autres, l'air constituant l'atmosphère du four pourra être remplacé par de l'azote pur ou avec de l'oxygène ou de l'hydrogène ;
- le refroidissement.

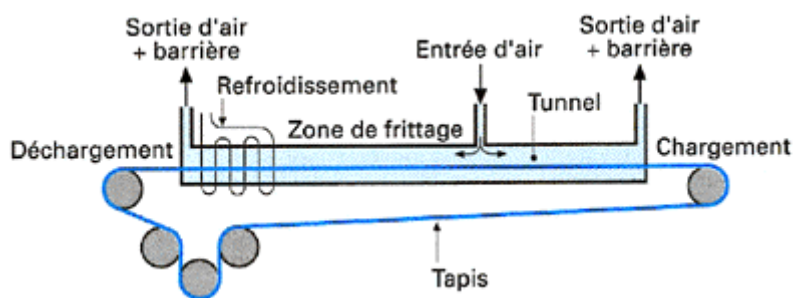


Figure IV.4 : Cuisson des patchs métalliques.

Pour cela, un four à passage est traditionnellement constitué (*figure IV.4*) :

- d'un tunnel permettant de garantir la régularité de la température et de l'atmosphère ;
- d'un tapis véhiculant les substrats et devant résister aux variations de température jusqu'à 1000 °C ;
- de zones multiples (minimum 4) garantissant la précision sur les profils de chauffage et refroidissement ;
- d'un contrôle de la ventilation et de l'atmosphère ;
- d'un contrôleur et de thermocouples assurant la régulation en température.

I. 2. 2. Impression des patchs en polyaniline

Contrairement, aux encres métalliques (cuivre, or, argent) qui sont utilisées en microélectronique, les propriétés rhéologiques des encres organiques à base de polymères conducteurs ne sont pas connues et leur manipulation n'est pas bien maîtrisée. Au cours de l'impression de l'antenne en Pani, nous avons été confronté à deux difficultés que nous avons résolues partiellement. La première est liée à la nature très acide des dispersions de Pani, qui détruit le masque et la seconde est due à la viscosité très élevée des dispersions de Pani.

Acidité de l'encre organique

Les solvants utilisés sont deux acides organiques (acide dichloroacétique et acide formique). Leur acidité élevée constitue un obstacle pour l'impression de la Pani. En effet, en faisant passer l'encre à travers le masque, les solvants acides attaquent les matériaux qui constituent le masque.

La première solution évidente à ce problème est de chercher des matériaux qui résistent aux acides. Après avoir consulté quelques sociétés spécialisées dans le domaine, nous n'avons pas trouvé de réponse à ce problème. Nous avons abandonné alors cette solution.

Une deuxième solution consiste à réaliser un écran en acier inoxydable. Le motif à imprimer sera usiné par découpage. L'écran réalisé résiste à des fortes acidités, mais en l'absence d'un tissu à maillage précis, il est plus difficile d'imprimer des surfaces avec des limites bien définies.

Viscosité de l'encre organique

L'utilisation efficace de la sérigraphie pour imprimer une antenne en Pani nécessite une encre organique de viscosité comparable à celles des encres métalliques (150 - 200 Pa.s pour le cuivre, 100 - 340 Pa.s pour le platine, 250 Pa.s pour l'or).

Au début, nous avons utilisé comme encre organique, une dispersion de Pani préparée à partir d'un mélange d'éméraldine base (4%), le dopant DEHEPSA et l'acide dichloroacétique comme solvant. Bien que cette dispersion de Pani soit la plus conductrice ($\sigma = 6000$ S/m) parmi toutes les dispersions dont nous disposons, sa viscosité est élevée, ce qui est incompatible avec la technologie sérigraphie. En effet, cette encre est trop pâteuse et collante, elle ne permet pas d'imprimer proprement le motif dessiné sur le masque.

Pour pallier à cette déficience, nous avons utilisé une autre dispersion de Pani préparée dans un mélange de deux solvants (acide dichloroacétique et acide formique). La dispersion obtenue est moins visqueuse et aussi moins conductrice ($\sigma = 4000$ S/m pour une composition 94 % acide dichloroacétique, 6% acide formique). Toutefois, ces nouveaux niveaux de conductivité sont encore suffisants pour réaliser l'antenne en Pani. Par contre, cette technique ne permet pas d'avoir des formes avec des bords nets. La polyaniline mouille le substrat et s'étale.

II. Caractérisation de l'antenne

II. 1. Calibration

Avant toute mesure, la calibration de l'analyseur de réseau doit être effectuée pour prendre en compte les imperfections des différents composants. Cette calibration permet d'une part de corriger les mesures brutes effectuées par l'appareil, et d'autre part de localiser les plans de référence pour les mesures de phases.

La calibration de l'appareil se fait systématiquement pour les mesures en espace guidé. Elle peut être utilisée pour des corrections « un port » (mesure en réflexion) ou « deux port » (mesure en réflexion/transmission).

Calibration un accès

La calibration un accès (one-port calibration) correspond à des mesures uniquement en réflexion.

On mesure successivement la réflexion d'éléments étalons dont les coefficients de réflexion théoriques sont connus : un court-circuit, une charge adaptée, un circuit ouvert.

Calibration deux accès

Ce type de calibration correspond à des mesures en réflexion et en transmission.

Pour une calibration SOLT (short, Open, Load, Thru) ou FTP (Full Two Port), il faut connecter successivement aux plans de référence : une charge adaptée 50Ω (Load), un court-circuit (Short), un circuit ouvert (Open), et les deux accès pour une mesure en transmission (Thru).

II. 2. Performances de l'antenne

II. 2. 1. Adaptation de l'antenne

L'adaptation de l'antenne est donnée par le coefficient de réflexion S_{11} mesuré à la fréquence de résonance. L'analyseur de réseau vectoriel mesure directement le coefficient S_{11} à l'entrée de l'antenne. L'évolution de S_{11} en fonction de la fréquence F est présentée dans la *figure IV.5*.

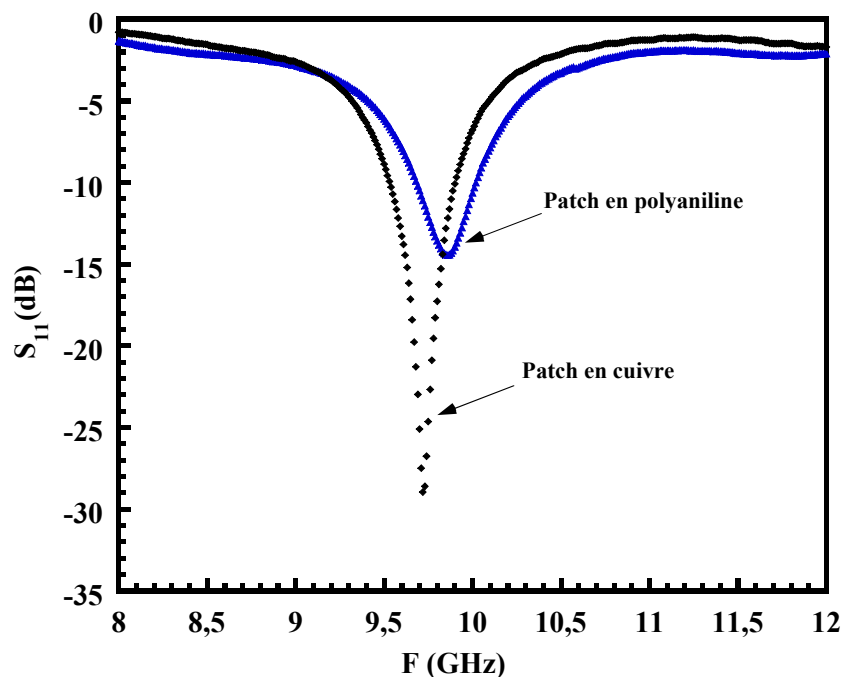


Figure IV.5 : Evolution du coefficient de réflexion S_{11} mesuré, en fonction de la fréquence.

D'après la *figure IV.5*, nous remarquons, qu'à la fréquence de résonance, l'adaptation à l'entrée de l'antenne en cuivre ($S_{11} \approx -30$ dB) est meilleure que celle pour l'antenne en Polyaniline ($S_{11} \approx -15$ dB). Toutefois, nous considérons qu'un coefficient de réflexion S_{11} inférieur à -10 dB est suffisant pour adapter l'antenne en Pani. D'autre part, le décalage entre les deux fréquences de résonances des deux antennes ayant les mêmes dimensions pourrait être attribuée aux épaisseurs différentes entre le patch métallique ($e = 50 \mu\text{m}$) et celui en Pani ($e = 100 \mu\text{m}$). Ces résultats sont en bons accords avec les modélisations (Cf. *figure III.27*).

II. 2. 2. Mesure du gain

Le schéma de mesure de gain est donnée dans la *figure IV.6*. La sortie radiofréquence (RF) de l'analyseur de réseau HP 5810 C est connectée à une antenne cornet. L'onde rayonnée par ce cornet est reçue par l'antenne en polyaniline reliée elle à l'entrée de mesure de S_{21} .

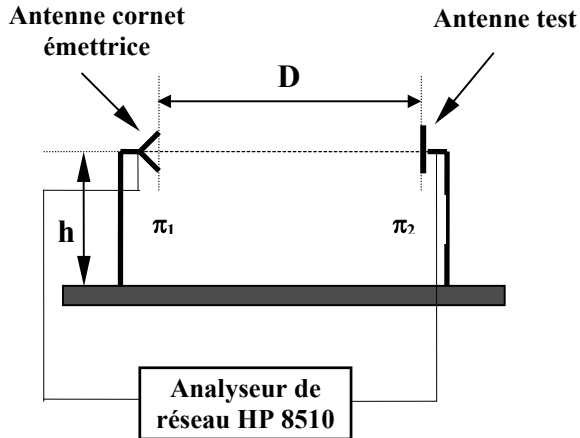


Figure IV.6 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour caractériser les antennes.

La calibration de l'analyseur est faite à l'entrée des antennes (plans π_1 et π_2). Des matériaux absorbants sont placés sur les supports d'antennes pour éviter les réflexions parasites. La mesure en champ lointain impose :

$$D \gg \frac{2\phi^2}{\lambda} \quad (\text{IV-2})$$

où Φ est la grande dimension de l'antenne et D , la distance entre les deux antennes.

Le gain de l'antenne est déterminé à partir de la mesure du coefficient de transmission S_{21} en utilisant la formule classique de Friis:

$$|S_{21}| = \frac{P_t}{P_0} = \frac{(G_0 G_t) \lambda^2}{(4\pi D)^2} \quad (\text{IV-3})$$

où

P_0 et P_t sont les puissances incidente et transmise, respectivement, G_0 est le gain de l'antenne d'émission (cornet fonctionnant dans la bande 8-12 GHz), G_t est le gain de l'antenne à ligne enterrée, λ la longueur d'onde et D est la distance entre les deux antennes.

Gain du cornet pyramidal

Pour déterminer le gain expérimental du cornet, on utilise deux antennes identiques (deux cornets). Exprimé en dB, la relation (IV-3) donne le gain G_0 du cornet :

$$G_0 (dB) = 10 \log \left(\frac{D}{\lambda} \right) + 10 \log(4\pi) - \frac{A(dB)}{2} \quad (\text{IV-4})$$

A étant l'atténuation de la liaison, donnée par la relation :

$$A(\text{dB}) = -10 \log\left(\frac{P_r}{P_0}\right) = 10 \left(\frac{S_{21}(\text{dB})}{10}\right) \quad (\text{IV-5})$$

$D = D' + 2.D_0$, est la distance entre les centres de phase des deux cornets, avec :

D' , la distance entre les deux ouvertures des antennes et D_0 la position du centre de phase par rapport à l'ouverture de l'antenne (**Figure IV.7**).

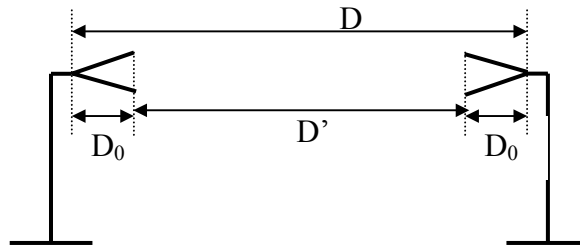


Figure IV.7 : Définition des distances D et D' .

En reportant la racine carrée de P_0/P_t en fonction de la distance D , on obtient une droite dont la pente permet de déterminer le Gain G_0 (**figure IV.7**).

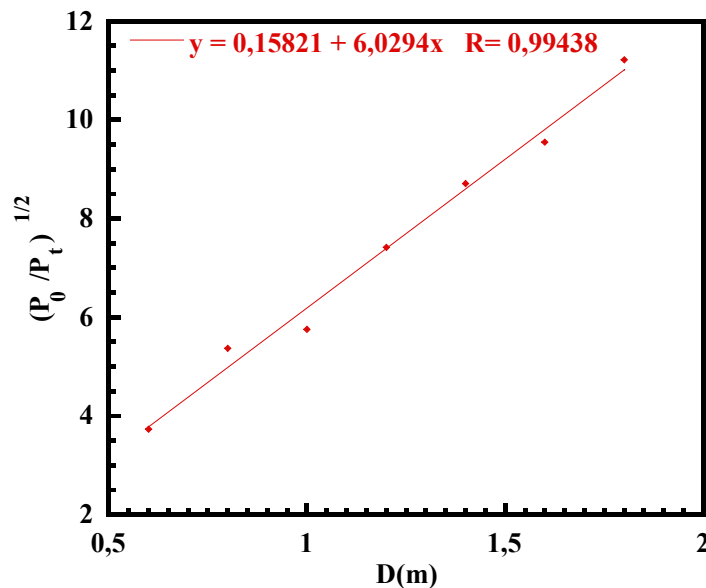


Figure IV.8 : Variation de $(P_0/P_t)^{1/2}$ en fonction de la distance D entre les deux cornets.

D'autre part, le gain théorique d'un cornet pyramidal est donnée par la relation :

$$G = \frac{32.a.b}{\lambda^2} \quad (\text{IV-6})$$

où a et b sont les dimensions de l'ouverture du cornet ($a = 53 \text{ mm}$; $b = 75 \text{ mm}$).

Les valeurs des gains théorique et expérimental, à la fréquence de résonance $F \approx 10 \text{ GHz}$, sont respectivement :

$$(G_0)_{\text{th}} \approx 22 \text{ dB} \quad \text{et} \quad (G_0)_{\text{exp}} \approx 19 \text{ dB}$$

Gain de l'antenne plaquée

Le gain de l'antenne plaquée est déterminé de la même manière que celle du cornet pyramidal en remplaçant un cornet par l'antenne plaquée à caractériser. Dans ce cas, la relation de Friis exprimé en dB devient :

$$G_t(dB) = 20 \log\left(\frac{D}{\lambda}\right) + 20 \log(4\pi) - G_0(dB) - \frac{A(dB)}{2} \quad (\text{IV-7})$$

$D = D' + D_0$, est la distance de la base du cornet à l'antenne plaquée.

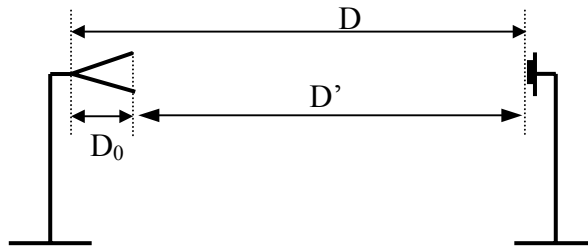


Figure IV.9 : Définition des distances D et D' .

En faisant varier la distance D entre 0,6 et 2,5 m, nous faisons les mesures en champ lointain. Dans ces conditions, les deux antennes plaquées en polyaniline et en cuivre ont comme valeurs de gain (dans le plan E et pour $\theta = 0^\circ$) :

$G_t \approx 3,42 \text{ dB}$: antenne plaquée en Pani

$G_t \approx 5,5 \text{ dB}$: antenne plaquée en cuivre

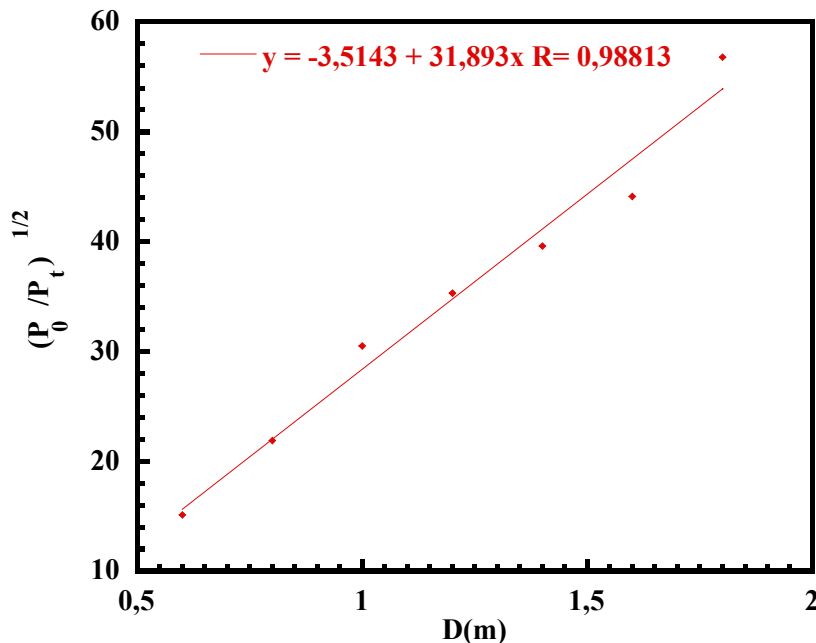


Figure IV.10 : Variation de $(P_0/P_t)^{1/2}$ en fonction de la distance D entre le cornet et l'antenne plaquée en Pani.

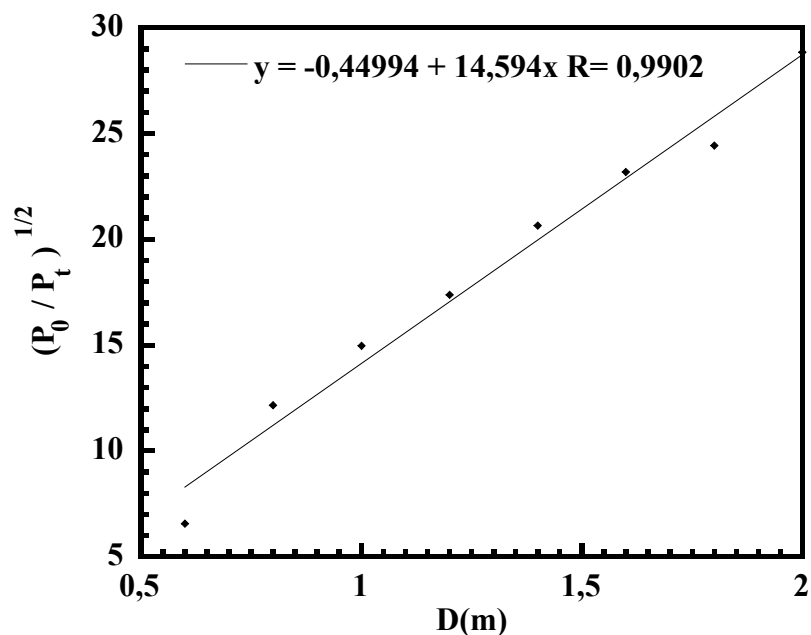


Figure IV.11 : Variation de $(P_0/P_t)^{1/2}$ en fonction de la distance D entre le cornet et l'antenne plaquée en cuivre.

II. 2. 3. Diagrammes de rayonnement

La directivité caractérise l'aptitude d'une antenne à concentrer l'énergie dans une ou plusieurs directions privilégiées. C'est un paramètre intrinsèque de l'antenne, sans dimension. Soit $\psi(\theta, \Phi)$ la densité de puissance rayonnée par unité d'angle solide dans la direction (θ, Φ) et ψ_{\max} la densité de puissance maximale (correspondant ici à $\theta = 0$). Dans une direction (θ, Φ) , elle est définie par la relation :

$$D(\theta, \Phi) = \frac{\Psi(\theta, \Phi)}{\Psi_{\max}} \quad (\text{IV-8})$$

Pour représenter cette fonction, on utilise des coupes dans les plans E et H et de plus en plus des représentations 3D en couleurs (**figure IV.12**).

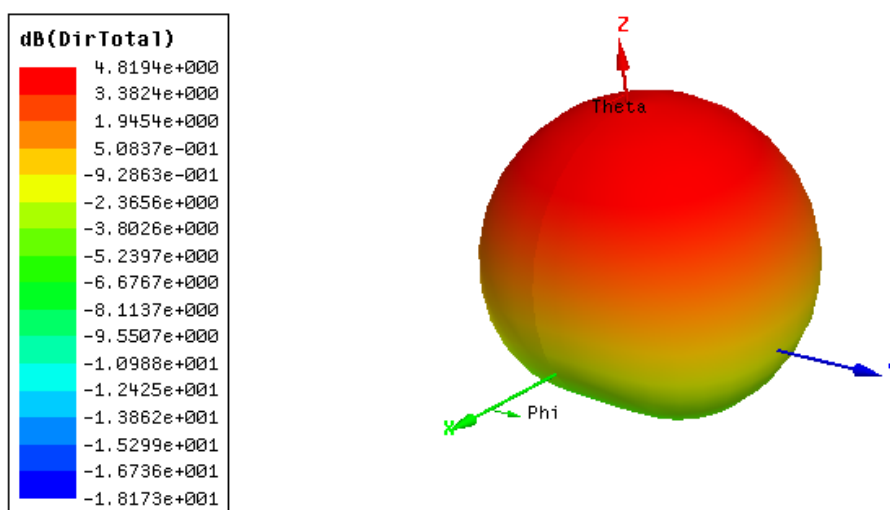


Figure IV.12 : Exemple d'un diagramme de rayonnement en représentation 3D.

Pour les antennes microrubans, on définit le plan de référence (Plan E) contenant la direction du champ \vec{E} (plan (xoz)). Le plan perpendiculaire est lui appelé H (plan (yoz)) (*Figure IV.13*).

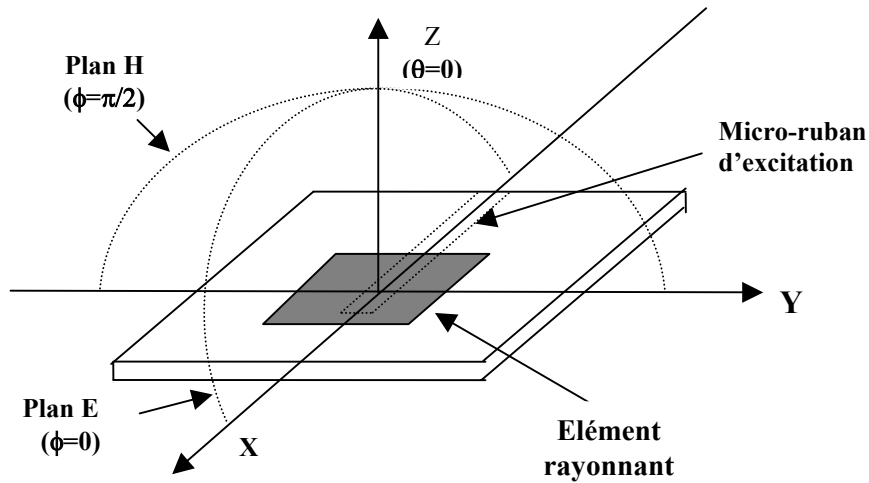
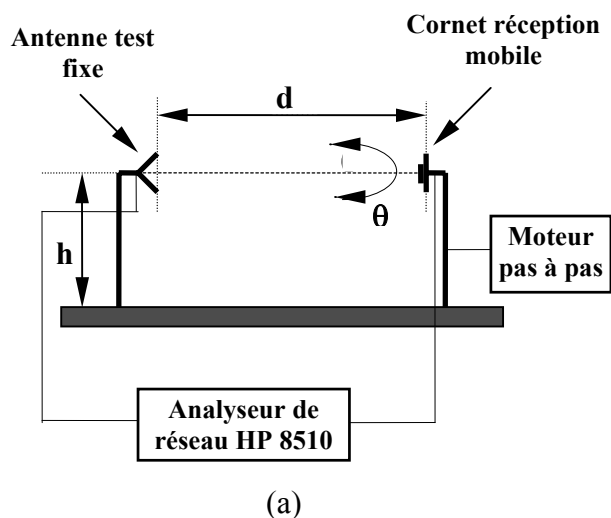


Figure VI.13 : Définition des plans E et H.

Le diagramme de rayonnement est déterminé à l'aide du montage expérimental représenté sur la *figure IV.13*. Le dispositif de positionnement des supports d'antennes est piloté par un moteur pas à pas à commande numérique. Un analyseur de réseau HP 8510 mesure la transmission entre les antennes. L'antenne receptrice est un cornet rectangulaire de gain $G_0 = 19$ dB, mesuré à la fréquence $F = 10$ GHz. Elle est placée sur un bras mobile qui peut pivoter par rapport à l'antenne fixe à étudier. Par une rotation de 90° dans les plans des deux antennes, nous pouvons décrire successivement le plan E et le plan H. Un filtrage temporel est utilisé pour éliminer les réflexions parasites dans le dispositif. Ce type d'antenne produit une polarisation rectiligne que nous pouvons vérifier en faisant tourner l'antenne de 90° dans son plan et en mesurant le gain dans cette configuration :

Gain coplanaire : + 3,4 dBi ,
 Gain polarisation croisée : - 16 dBi ,
 Axial ratio : + 19,4 dB



(a)

(b)

Figure IV.14 : Dispositif expérimental utilisé pour caractériser les antennes plaquées en Pani ; (a) : schéma général, (b) : photo.

Les *figures IV.15* et *IV.16* représentent respectivement les diagrammes de rayonnement mesurés dans les plans E et H, respectivement, pour les deux antennes plaquées en polyaniline et en cuivre. On peut déduire que ces diagrammes ont été faiblement affectés lors de la substitution du patch en cuivre par celui en Pani.

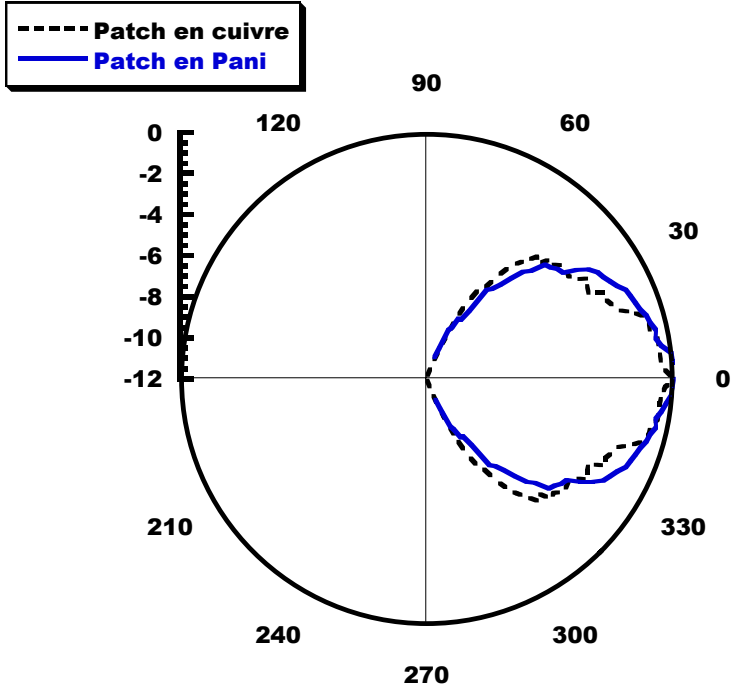


Figure IV.15 : Diagramme de rayonnement, dans le plan E et à la fréquence de résonance, des deux antennes plaquées en cuivre et en polyaniline.

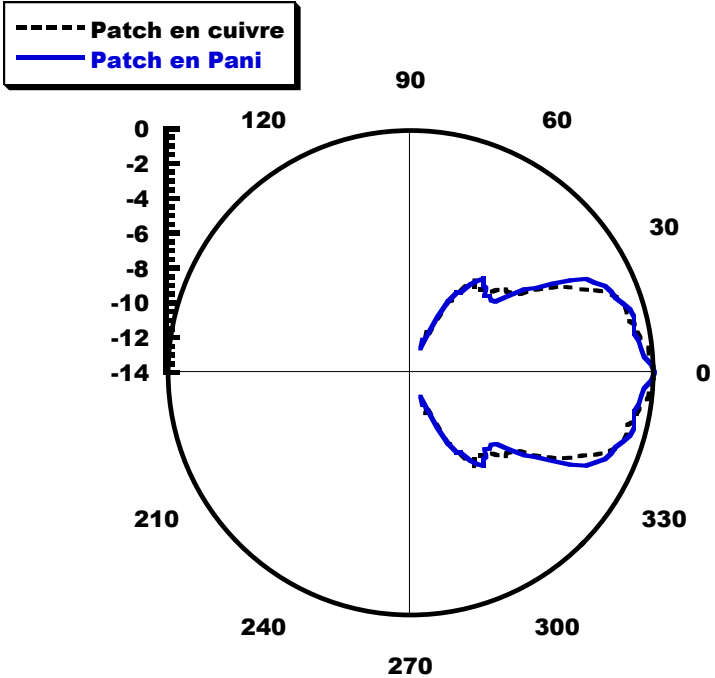


Figure IV.16 : Diagramme de rayonnement, dans le plan H et à la fréquence de résonance, des deux antennes plaquées en cuivre et en polyaniline.

Conclusion

Les performances simulées et mesurées des antennes plaquées en polyaniline et en cuivre sont regroupées dans le *tableau IV.1*. Bien que le patch en Pani soit beaucoup moins conducteur que celui en cuivre, les performances de l'antenne imprimée en Pani ne sont pas très différentes de celle en cuivre.

Paramètre	Simulations		Mesures	
	Polyaniline	Cuivre	Polyaniline	Cuivre
Fréquence de résonance, F_r (GHz)	10,8	10,8	9,9	9,7
Coefficient de réflexion, S_{11} (dB)	-14,2	-18,2	-14,2	-29
Bande passante ($ S_{11} \geq -10$ dB), B_p	4,5%	4,5%	3,1%	3,4%
Gain, G (dB)	4,47	4,9	3,42	5,5
Angle d'ouverture à -3 dB (plan H), $(2\theta)_H$ (°)	95	90	62	62
Angle d'ouverture à -3 dB (plan E), $(2\theta)_E$ (°)	135	140	75	75

Tableau IV.1 : Récapitulation des résultats de simulations et de mesures des antennes plaquées en polyaniline et en cuivre.

Nous remarquons aussi dans le *tableau IV.1*, un décalage entre les valeurs des fréquences de résonance simulées et mesurées. Ceci est dû aux valeurs approchées des formules qu'on a utilisées pour calculer ces fréquences, qui ne tiennent pas compte de l'épaisseur du patch, et de la structure à deux substrat.

Bien que la conductivité de le polyaniline (6000 S/m) soit inférieure à celle du cuivre ($5,7 \cdot 10^7$ S/m) de plusieurs ordres de grandeur, le coefficient de réflexion S_{11} mesuré (-14,2 dB) de l'antenne en Pani est supérieur de 4 dB seulement, par rapport à celui de l'antenne en cuivre (-18,2 dB). Nous considérons qu'un coefficient S_{11} inférieur à -10 dB est satisfaisant pour réaliser notre structure. Aucun effet significatif n'a été enregistré concernant la largeur de la bande passante.

Nous remarquons aussi d'après le *tableau IV.1*, une diminution de 2 dB environ du gain de l'antenne, en substituant le patch en Pani par celui en cuivre. Cette baisse du gain de l'antenne en Pani est due essentiellement aux pertes par effet Joule dans le matériau polymère.

Enfin, les angles d'ouvertures des diagrammes de rayonnement dans les plans E et H ainsi que leurs formes montrent un faible accord entre les simulations et les mesures qui peut être du au dispositif de mesure, insuffisamment protégé pour des mesures à bas niveaux.

Conclusion générale

En microélectronique, l'utilisation efficace de la Pani nécessite la détermination de ses propriétés électriques du continu aux ondes millimétriques. Cependant, la détermination expérimentale de la conductivité et la permittivité des films conducteurs est assez difficile dans le domaine des micro-ondes, à cause de la faible profondeur de pénétration du champ hyperfréquence dans le film conducteur à caractériser. Pour ce fait, nous avons utilisé plusieurs méthodes de mesures micro-ondes (cavité résonnante, réflexion/transmission...) qui sont complémentaires et adaptées à ces matériaux. Les mesures effectuées sur un film de Pani d'épaisseur 100 μm ont données une conductivité de l'ordre de 6000 S/m et une permittivité voisine de 6000. Les différentes méthodes de mesure utilisées donnent des résultats en bon accord aux erreurs expérimentales près.

La caractérisation hyperfréquence d'un film en polyaniline au cours de sa fabrication a été faite par deux techniques complémentaires sur une large bande de fréquences. La technique de la sonde à effet de bout est adaptée à des mesures sur des solutions de conductivités inférieures à 1000 S/m et sur une bande de fréquence variant de 100 MHz à quelques GHz. Par contre, la caractérisation par mesure de la transmission en espace libre permet d'accéder à des fréquences plus élevées (18 à 100 GHz) et de caractériser des films plus conducteurs ($\sigma > 1000$ S/m). Ces mesures ont mis en évidence les effets des solvants et des conditions de séchage sur la conductivité des films.

Les propriétés électriques mesurées des films en Pani ont été prises en compte pour simuler les performances de l'antenne plaquée en Pani avant sa réalisation. Les résultats de simulation présentés dans ce mémoire, démontrent la faisabilité d'une antenne imprimée à base de polyaniline conductrice de conductivité supérieure à 5000 S/m.

La fabrication de ces films en utilisant l'acide dichloroacétique comme solvant organique permet d'atteindre cet objectif, mais la viscosité élevée des solutions est incompatible avec une technique de sérigraphie. L'utilisation d'un mélange de solvants formé l'acide dichloroacétique et l'acide formique améliore la mise en oeuvre en sérigraphie, mais diminue la conductivité des films.

Enfin, nous avons démontré la faisabilité d'une antenne plaquée à base de polymère conducteur. Une antenne à ligne enterrée a été conçue en déposant un film de polyaniline de 100 μm d'épaisseur sur un substrat d'alumine. L'alimentation de la structure est assurée par un ruban en cuivre. La structure à ligne enterrée utilisée évite le contact direct entre un microruban métallique ou une embase et le patch en polyaniline, contact qui pose problème. Les performances mesurées de l'antenne (gain (3,42 dB), bande passante (3,3%)) ainsi que les diagrammes de rayonnement obtenus démontrent que ce matériau peut effectivement être utilisé pour ce type d'application.

Résumé

Les polymères conducteurs sont des ‘métaux synthétiques’ qui ont de nombreuses applications potentielles en microélectronique. La polyaniline (Pani), en particulier possède des propriétés électriques et mécaniques satisfaisantes permettant son utilisation pour la conception de circuits imprimés à faibles coûts pour des applications potentielles en ondes centimétriques et millimétriques.

Dans ce contexte, nous avons étudié la faisabilité d’une antenne plaquée à base de Pani. Une structure à ligne enterrée à été conçue en déposant un film de Pani de 100 μm d’épaisseur sur un substrat d’alumine.

Tout d’abord, nous avons caractérisé les films conducteurs sur une large bande de fréquence (du continu aux ondes millimétriques) à l’aide de plusieurs méthodes de mesures micro-ondes adaptées à ces matériaux. Les mesures effectuées sur un film de Pani d’épaisseur 100 μm ont données une conductivité de l’ordre de 6000 S/m et une permittivité voisine de 6000.

Ensuite, nous avons modélisé (HFSS de la société ANSOFT) les performances de l’antenne plaquée en Pani en tenant compte des propriétés électriques mesurées. Les résultats de simulation présentés dans ce mémoire, démontrent la faisabilité d’une antenne imprimée à base de polyaniline conductrice de conductivité supérieure à 5 000 S/m.

Enfin, les performances mesurées de l’antenne (gain (3,42 dB), coefficient de réflexion (-14 dB), bande passante (3,3%) ainsi que les diagrammes de rayonnements obtenus – qui sont proches de celles obtenues avec du cuivre-) démontrent que la Pani peut effectivement être utilisée pour ce type d’application.

Mots-clés :

Antennes plaquées, Polymères conducteurs, Polyaniline, Caractérisation micro-ondes, Simulation par HFSS.

Abstract

Conducting polymers has attracted considerable interest for several decades due to their potential applications in microelectronics. Among the conducting polymers, polyaniline (Pani) has been demonstrated to provide a new route to metallization, particularly in printed circuit board (PCB) technology. Pani can be processed on mass scales by techniques such as ink-jet printing and screen printing, which offers an opportunity for low-cost manufacturing of polymer-based, passive microwave electronic devices, such as filters and antennas.

The aim of this Ph. D research is to *design and realize a Pani-patch antenna*, by printing a Pani-film of thickness 100 μm on alumina substrate, using screen-printing technique.

First, several techniques were used for determining the complex conductivity of highly electrically conducting polymer films at microwave frequencies. The advantages and disadvantages of these techniques were discussed. Microwave measurements were investigated using resonant cavity, reflection/transmission and impedance surface techniques. The measured conductivity and permittivity over X-band are 6000 S/m and 6000, respectively.

Next, Ansoft-HFSS (high-frequency structure simulator) was used as a design tool to demonstrate the efficiency of the conducting-polymer patch antenna. Polyaniline (Pani) films of conductivity 6000 S/m, permittivity 6000 and thickness 100 μm have been tested as radiating square patch.

At the end, measurements were performed on realized Pani- and copper- patch antennas for comparison. The performances (gain (3,42 dB), return loss (-14 dB), bandwidth (3,3 %), radiation patterns ...) of the Pani-patch antenna are satisfying compared to those of copper-antenna, which proof that Pani can be used for this kind of application.

Keywords:

Patch antennas, conducting polymers, Polyaniline, Microwave characterization, HFSS-simulation.