

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé - ICPEES /
CNRS/UNISTRA UMR 7515

THÈSE présentée par :

BIAPO FANKEP Dorianne Urelle

Soutenue le : **12 Novembre 2019**

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie/Chimie des matériaux

**Nanostructuration et fonctionnalisation
de microleviers pour la détection
d'agents organophosphorés**

THÈSE dirigée par :

Mme KELLER Valérie

Directrice de Recherche, CNRS (UMR 7515)

THÈSE co-encadrée par :

M. COTTINEAU Thomas

Chargé de Recherche, CNRS (UMR 7515)

RAPPORTEURS :

M. DOMENICHINI Bruno

Mme RICHARD Mireille

Professeur, Université de Bourgogne

Directrice de Recherche, CNRS (UMR 6502)

Examineur :

M. LOUVET Alain

DGRIS Paris

REMERCIEMENTS

Ce manuscrit est le résultat d'un travail mené au sein de l'équipe Photocatalyse et Photoconversion de l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES). Les travaux ont été réalisés dans le cadre d'un projet ANR (Bionanodetect) en collaboration avec l'équipe Nanomatériaux Sous Sollicitations Extrêmes (NS3E) de l'Institut Franco-Allemande de Saint-Louis (ISL). Ainsi, je tiens à remercier tous ceux, qui de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ces travaux de thèse.

Je voudrais remercier en premier lieu, Valérie Keller, ma directrice de thèse, et Thomas Cottineau, mon encadrant, pour m'avoir donné la possibilité de travailler sur cette thématique de recherche pluridisciplinaire et forte intéressante. Un grand merci pour votre soutien, votre patience et surtout votre disponibilité. Les nombreuses discussions que nous avons pu échanger sur le sujet m'ont permis d'enrichir davantage mes connaissances et d'avoir un esprit plus critique. Merci pour la confiance que vous m'avez accordé durant ces années et pour l'autonomie dont j'ai disposé. Je vous remercie également pour tous les congrès auxquels vous m'avez fait participer pendant ma thèse, j'en ai tiré une très belle expérience.

Je tiens à remercier tout particulièrement Thomas qui m'a suivi de plus près. Merci pour ta compréhension, ta bienveillance, mais également pour cette rigueur scientifique que tu m'as inculquée et pour avoir su donner des perspectives variées à mon travail.

J'aimerais remercier conjointement les rapporteurs de cette thèse, Bruno Domenichini et Mireille Richard, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux et pour la discussion scientifique enrichissante pendant la soutenance. Merci pour tout le temps que vous avez consacré à l'évaluation de mon travail. Pour les mêmes raisons, je remercie tout autant les autres membres du Jury, Alain Louvet et Guillaume Thomas.

Je souhaite remercier Denis Spitzer, le chef de l'équipe NS3E pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour avoir facilité mes démarches administratives lors de mes déplacements à l'ISL.

Je remercie également tous les membres de l'équipe NS3E et plus particulièrement Laurent Schlur et Guillaume Thomas qui se sont toujours rendus disponibles lorsque j'avais des « manips de détection » à réaliser dans leurs locaux et pour toutes nos discussions, qui ont été pour la plupart très fructueuse. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec vous.

Ma gratitude va également envers Alessio Ghisolfi et Geoffrey Gerer pour toute leur aide, leur accompagnement au début de ma thèse et pour tout le temps qu'ils m'ont consacré. Merci pour tous les bons conseils et pour toutes les informations que vous avez bien voulu me communiquer sur le sujet. Plus particulièrement, Geoffrey, merci de m'avoir initiée à la manipulation des microleviers, et pour toutes nos discussions et surtout pour ta bonne humeur.

Je profite de l'occasion pour remercier Philippe Bazin pour m'avoir si agréablement accueillie pendant une semaine au sein de son équipe dans le laboratoire de catalyse et spectrochimie (LCS) de Caen et pour son aide précieuse pendant les « manips IR in situ ».

Je tiens également à remercier tous les chercheurs, ingénieurs et techniciens, avec qui j'ai travaillé afin d'enrichir ce travail : à savoir Thierry Dintzer (ICPEES) pour les analyses MEB et DRX, Christophe Melart pour les analyses Raman, Fabrice Vigneron pour la formation

REMERCIEMENTS

à l'utilisation de la GC-MS, Dris Ihiawakrim pour les analyses MET, Pierre Gibot pour les analyses BET, Vaso Papaefthymiou pour les analyses XPS, Michel Wolf pour la fabrication des réacteurs de synthèse et Alain Rach pour le montage du système de génération de gaz. Je les remercie amplement pour le temps qu'ils m'ont consacré et pour tous nos échanges.

Je tiens à remercier tout le personnel administratif de l'ICPEES, je porte une attention particulière à Francine Jacky et Sylvianne Bronner pour leur aide lors de mes multiples déplacements.

Ensuite, je souhaiterais remercier tous les doctorants et post-doctorants de l'ICPEES pour la bonne ambiance au laboratoire et les superbes soirées qu'on a partagées ensemble. Je pense à Geoffrey Gerer, Marvin Motay, Thomas Favet, Clément Marchal, Florian Gelb, Loïc Michel, Steven Bardey, Claire Holtzinger, Pauline Barrois, Patricia Garcia-Munoz, Javier Ivanez-Castellano, Hamza Marouazi, Jean-Philippe Brach, Pablo Jimenez, Mazheva Guillevic, Basma Mewafy.

Je voudrais remercier affectueusement tous mes proches qui m'ont énormément soutenu durant ces trois années, plus particulièrement mes parents, Arthur, Franklin, Adèle, Winnie, Fernanda, Lauréttta, Daniéla, Pamela, Gwladys, Marlene, Patrick, Danielle ainsi que tous mes amis : Martien, Lionel, Mitterrand, Ulrich, Doris, Doriane, Raïssa, Melissa, Myriam, Marina, Linda, Vanessa et tous les autres.

Et enfin, Brice, mon futur mari, merci pour ton soutien inconditionnel et ta présence. Je te remercie de m'avoir toujours motivé dans les périodes difficiles de la thèse et d'avoir toujours été à mon écoute, je t'en suis extrêmement reconnaissante.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	7
CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	13
Introduction	15
1. Les armes chimiques	15
1.1 Les différentes classes d'agents chimiques	16
1.1.1 Les agents neutralisants.....	17
1.1.2 Les agents incapacitants	17
1.1.3 Les agents létaux	17
1.2 Les neurotoxiques.....	19
1.2.1 Les pesticides organophosphorés	19
1.2.2 Les toxiques de guerre.....	20
1.3 L'histoire des armes chimiques.....	20
1.4 Mise en œuvre des neurotoxiques organophosphorés	21
1.5 Caractéristiques des neurotoxiques organophosphorés	22
1.5.1 Mécanisme d'action.....	22
1.5.2 Propriétés physico-chimiques et simulants de neurotoxiques OPs.....	23
1.5.2.1 Propriétés physico-chimiques.....	23
1.5.2.2 Simulants d'organophosphorés	24
2. Techniques de détection des agents organophosphorés	24
2.1 Techniques d'analyse usuelles	25
2.2 Techniques d'analyse existantes sur le terrain	27
2.2.1 La colorimétrie	27
2.2.2 Détection par spectroscopie de mobilité ionique (IMS)	28
2.2.3 Détection par photométrie de flamme (FPD)	29
2.2.4 La spectroscopie Infra-Rouge (IR)	29
2.2.5 La spectroscopie Raman.....	30
2.2.6 La détection par onde acoustique (SAW).....	30
2.2.7 Récapitulatifs des techniques d'analyses existantes	31
2.3 Les capteurs chimiques en développement	32
2.3.1 Principe des capteurs	32
2.3.2 Les couches sensibles	32
2.3.3 Les systèmes de transduction	33
2.3.3.1 La détection conductimétrique	34
2.3.3.2 La détection capacitive	35
2.3.3.3 Les capteurs électrochimiques.....	36
2.3.3.4 Les capteurs optiques	37
2.3.3.5 Les capteurs gravimétriques	38
3. Les microleviers.....	40
3.1 Principe de détection	42
3.2 Mise en vibration du microlevier	45
3.3 Méthodes de détection de la courbure ou de la variation de fréquence du levier.....	46
3.4 Exemples d'utilisation du microlevier comme capteur	47
4. Objectifs de la thèse.....	49
4.1 Travaux antérieurs menés au laboratoire.....	49

4.2 Objectifs spécifiques de ce travail.....	50
Conclusion.....	50
CHAPITRE 2 : ELABORATION DES SUBSTRATS NANOSTRUCTURES	53
Introduction	55
1. Le dioxyde de titane	55
1.1 Généralités sur le TiO_2	55
1.2 Chimie de surface du TiO_2	57
1.3 Méthodes de préparation du TiO_2	58
1.3.1 Condensation des oxydes en solution.....	58
1.3.2 Cas du TiO_2	60
1.3.3 Synthèse sous pression autogène.....	61
2. Synthèse du TiO_2 sur substrats de silicium	62
2.1 Première étape : nettoyage des wafers.....	63
2.2 Etude préliminaire : couches d'accroches et nanostructures	63
2.2.1 Dépôt de la couche d'accroche.....	63
2.2.2 Premiers essais de synthèse	65
2.2.2.1 Influence de l'acidité de la solution de croissance	66
2.2.2.2 Synthèse de la phase anatase de TiO_2	70
2.3 Optimisation de la couche d'accroche.....	75
2.3.1 Dépôt par dip-coating	75
2.3.2 Dépôt par pulvérisation cathodique	75
2.3.3 Comparaison des différents dépôts et essai de synthèse.....	76
2.4 Optimisation des paramètres de synthèse des bâtonnets de rutile sur wafer	79
2.4.1 Influence du solvant de synthèse	79
2.4.1.1 Analyses MEB et DRX des nanostructures.....	80
2.4.1.2 Analyse par microscopie électronique à transmission.....	83
2.4.1.3 Détermination de la surface des nanostructures	84
2.4.2 Influence du chlorure de triéthylammonium	86
2.4.3 Effet de la température de synthèse	88
2.4.4 Influence de la durée de synthèse	91
2.4.5 Modifications post-synthèse	92
2.4.5.1 Synthèse en batch	92
2.4.5.2 Traitement de surface par l' HCl	94
2.4.6 Influence du volume de TTIP.....	95
2.4.6.1 Cas de l'éthanol	95
2.4.6.2 Cas des autres solvants	97
2.4.7 Recuit thermique après nanostructuration	99
2.4.8 Conclusion.....	100
3. Transfert de la synthèse sur microleviers.....	100
3.1 Caractérisation des microleviers.....	102
3.1.1 Synthèse standard	102
3.1.2 Ajustement de la synthèse sur leviers.....	103
3.2 Stratégies pour le retrait de la couche de TiO_2 de la face avant du levier	106
3.3 Stratégies pour la mesure de la fréquence de résonance des leviers.....	107
3.3.1 Mesure optique	107
3.3.2 Mesure piezoresistive	107
3.3.3 Fabrication des microleviers.....	108

4. Synthèse sur wafers de 3" pour leviers piézorésistifs.....	110
Conclusion.....	112
CHAPITRE 3 : FONCTIONNALISATION DE SURFACE	115
Introduction	117
1. Les différentes molécules	117
2. Greffage de molécules sur poudre.....	119
2.1 Protocole expérimental.....	120
2.2 Caractérisations des poudres modifiées.....	120
3. Greffage de molécules sur substrats nanostructurés.....	122
3.1 Caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge.....	123
3.2 Caractérisation par Raman	124
3.3 Analyse des films par MET-EDS	125
3.4 Analyse quantitative par spectroscopie UV-visible.....	127
3.4.1 Titration des molécules par UV-vis.....	127
3.4.1.1 Principe de la mesure.....	127
3.4.1.2 Protocole expérimental.....	128
3.4.1.3 Résultats de la calibration des molécules	129
3.4.1.4 Calcul de la densité de molécules greffées sur nanostructure de référence.....	129
3.4.2 Influence des paramètres de synthèse solvothermale des NBs.....	132
3.4.2.1 Influence de la température de synthèse des NBs	132
3.4.2.2 Influence de la longueur des NBs.....	133
3.4.2.3 Influence de la largeur des NBs.....	134
3.4.2.4 Influence de la morphologie du film	135
3.4.2.5 Influence des traitements post-synthèse	136
3.4.3 Conclusion.....	137
3.5 Analyse quantitative par spectroscopie de photoélectrons (XPS)	137
3.5.1 Cas des substrats nanostructurés	137
3.5.2 Cas des substrats nanostructurés et fonctionnalisés	139
3.5.3 Analyse des monocristaux de TiO ₂	140
3.6 Conclusion.....	142
4. Interaction des surfaces avec le DMMP	142
4.1 Protocole expérimental des mesures <i>in situ</i>	143
4.1.1 Préparation du matériau.....	143
4.1.2 Mode opératoire	143
4.2 Identification des différentes vibrations	145
4.3 Cinétique d'adsorption et de désorption.....	148
4.3.1 Mesures d'adsorption en absence d'eau	148
4.3.2 Effet de l'eau sur l'adsorption du DMMP	150
4.3.3 Désorption programmée en température (TPD).....	151
4.3.4 Conclusion.....	153
4.4 Essai d'adsorption sur substrats nanostructurés	153
Conclusion.....	155
CHAPITRE 4 : DETECTION DES ORGANOPHOSPHORES EN PHASE GAZEUSE.....	157

Introduction	159
1. Mesure de la fréquence de résonance d'un microlevier.....	159
1.1 Principe de la mesure	159
1.1 Suivi de la fréquence de résonance des leviers.....	160
2. Pilote de tests de détection	164
2.1 Description du dispositif expérimental.....	164
2.1.1 Le système de génération	165
2.1.2 La GC-MS	166
2.2 Calibration de la concentration par GC-MS.....	166
3. Evaluation des performances des microleviers nanostructurés	169
3.1 Microleviers nanostructurés de référence et tests de reproductibilité	169
3.2 Effets de quelques paramètres de synthèse.....	172
3.2.1 Effet de la température de synthèse des NBs	172
3.2.2 Effet de la longueur des NBs.....	173
3.2.3 Impact de la phase cristalline	175
3.3 Effet de la température de la chambre détection.	177
3.4 Morphologie des structures et performances des leviers.....	177
4. Fonctionnalisation des microleviers et tests de détection.....	181
4.1. Fonctionnalisation des leviers avec la molécule d'oxime	181
4.2 Impact des différentes molécules	183
4.2.1 Molécules avec une fonction terminale.....	183
4.2.2 Tests de sélectivité.....	187
4.2.3 Test avec une molécule à plusieurs sites terminaux	188
4.3 Tests à différentes concentrations de DMMP et estimation de la limite de détection.....	189
Conclusion.....	191
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	195
ANNEXES.....	205
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	215

Liste des abréviations

ATG : Analyse thermogravimétrique
DMMP : Diméthylméthylphosphonate
EDS : Spectroscopie d'énergie dispersive
FTO : Fluorine tin oxide
FPD : Détecteur à Photométrie de flamme
FT-IR : Spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier
GC-MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
IMS : Spectroscopie de mobilité ionique
IDLH: Immediately dangerous for life and health
MEB : Microscopie électronique à balayage
MET : Microscopie électronique à transmission
ML : Monolayer
NBs : Nanobâtonnets
OPs : Organophosphorés
SAW : Capteur à onde acoustique
TiO₂ : Dioxyde de titane
XPS : Spectroscopie de photoélectrons X

Introduction Générale

Bien qu'une convention entrée en vigueur en 1997, signée et ratifiée par 190 états interdise formellement la fabrication, l'usage, le stockage et le transport d'armes chimiques, cette menace chimique demeure avérée dans le monde. L'un des plus gros risques est que ces armes de destruction massive soit encore employées dans notre société. Rappelons leur usage répété au cours de la première guerre mondiale, ensuite dans une station de métro à Tokyo dans les années 90 et plus récemment lors des conflits en Syrie, causant par ailleurs de nombreuses pertes en vies humaines et blessés. Dans ce contexte, repérer rapidement ces agents chimiques, dont les composés organophosphorés (OPs) représentent une large catégorie serait la première étape pour prévenir et pour garantir la sécurité des populations civiles et des militaires. Cela permettra également de s'assurer d'une décontamination effective et complète des installations industrielles ou des lieux publics potentiellement contaminés par ces composés fortement toxiques.

Les composés organophosphorés (Sarin, Soman, Tabun et VX), qui font l'objet de la présente étude, sont classifiés dans la catégorie des agents chimiques présentant la plus forte toxicité à basse concentration. Les conséquences de la dispersion de ces agents dans la nature étant souvent dramatiques, il s'avère indispensable et vital de développer urgemment des méthodes de détection rapides, sensibles, sélectives, réversibles, portatives et si possible à bas coût de ces agents létaux. Depuis plusieurs années, de nombreux efforts sont mis en œuvre pour mettre au point des méthodes de détection et de décontamination des OPs. Les moyens de détection utilisés à ce jour découlent généralement des techniques classiques employées au laboratoire pour l'identification de divers composés. Celles-ci présentent souvent l'inconvénient d'être peu sensibles ou peu sélectives sur le terrain ou alors elles sont inadaptées pour des analyses rapides et fiables sur sites. De ce fait, la recherche de nouvelles alternatives de détection reste d'un grand intérêt.

Une technique très prometteuse et innovante pour détecter des molécules à faibles concentrations dans l'air est l'utilisation de capteurs micromécaniques tels que les microleviers. Dans ces travaux de thèse, notre intérêt s'est porté vers ces microleviers qui sont des capteurs chimiques dont le principe repose sur la modification des caractéristiques intrinsèques, notamment la fréquence de résonance des leviers, suite à l'adsorption de molécules à leur surface. Les microleviers ont la capacité de détecter des variations de masses proches de l'attogramme (10^{-18} g), difficilement détectables par d'autres techniques. Cependant une des limites de ce capteur est qu'il possède une très faible surface de capture qui limite sa sensibilité intrinsèque.

L'objectif principal de ce travail est d'augmenter la sensibilité et la sélectivité d'un microlevier pour la détection des molécules organophosphorés à l'état de traces dans l'atmosphère. Pour cela, un concept associant la **nanosstructuration** et la **fonctionnalisation** de surfaces a été étudié afin de conférer de meilleures propriétés aux microleviers. La première étape de ces travaux sera consacrée à la nanosstructuration par voie solvo(hydro)thermale de la surface des microleviers par des nanobâtonnets de dioxyde de titane (TiO_2), afin d'augmenter la surface de capture du levier. Cette étape permettra surtout d'accroître la capacité d'adsorption

des molécules OPs et d'améliorer ainsi la sensibilité du microlevier. Le choix de cette méthode de synthèse douce a été envisagé pour un futur transfert d'échelle des meilleures nanostructures pour une production en masse de microleviers nanostructurés.

D'autre part, dans le but d'augmenter le niveau de sélectivité du microlevier nanostructuré, la surface des bâtonnets de TiO_2 dotée de fonctions hydroxyles, sera chimiquement modifiée par des petites molécules organiques bi-fonctionnelles dont l'une des fonctions chimiques possède une très bonne affinité avec les molécules organophosphorés. Ainsi, les molécules contenant des fonctions alpha-nucléophiles telles que les oximes et les hydrazones, susceptibles de se lier fortement aux molécules OPs par des réactions de substitution nucléophile seront employées. Des composés possédant des fonctions donneuses (amine, alcool) ou acceptrices de liaisons hydrogène (groupement fluorocarboné) pouvant former des interactions faibles avec la molécule OPs seront également utilisés. La troisième étape de ces travaux consiste à évaluer l'efficacité des microleviers nanostructurés et fonctionnalisés vis-à-vis de la détection d'un simulant d'organophosphorés, notamment le DiMethylMethylphosphonate (DMMP) et en compétition avec quelques interférents.

Ce manuscrit est subdivisé en quatre chapitres :

L'analyse bibliographique est présentée dans le **chapitre 1** afin de disposer des informations nécessaires pour la compréhension des notions fondamentales de ce sujet. Ce premier chapitre présente tout d'abord un état de l'art sur les armes chimiques, les différentes catégories d'agents de guerre chimique, les composés organophosphorés sont plus spécifiquement détaillés. L'historique concernant l'usage et la mise en œuvre des armes chimiques est rappelé afin de mieux définir le contexte dans lequel s'inscrit cette étude. Les principales caractéristiques et le mécanisme d'action des molécules organophosphorées dans l'organisme sont décrits. Ensuite, la deuxième partie de ce chapitre montre la variété des techniques de détection fréquemment utilisées au laboratoire ainsi que les méthodes d'analyses employées sur le terrain pour la détection des agents OPs. Le principe de fonctionnement et les exemples d'utilisation de ces techniques sont évoqués. Une étude plus détaillée de la méthode de détection (les microleviers) utilisée dans ces travaux et les objectifs de cette thèse clôtureront ce chapitre.

Le **chapitre 2** regroupe plusieurs parties. Le premier paragraphe relate les généralités, les différentes méthodes de synthèse du TiO_2 , ainsi que la description du processus dictant la condensation des oxydes en solution. Les trois autres parties de ce chapitre sont dédiées à l'étude de la nanostructuration de surfaces de silicium (Si) avec les bâtonnets de TiO_2 par voie hydro(solvo)thermale. La synthèse des bâtonnets de TiO_2 est préalablement optimisée sur des morceaux centimétriques de Si avant d'être transférée sur les leviers micrométriques à lecture optique. La nanostructuration nécessite la présence d'une couche d'accroche à la surface du Si pour favoriser l'adhérence de la nanostructure sur le substrat. Des premiers essais de synthèse ont été réalisés avec une couche de TiCl_4 , qui s'est finalement montrée inappropriée pour une bonne adhésion. L'optimisation de cette couche de germes déposée par différentes méthodes est alors réalisée. Différentes conditions de synthèses ont ensuite été variées pour augmenter la

surface de capture des nanostructures de TiO_2 , celles-ci sont principalement caractérisées par MEB et par DRX. Une bonne partie de cette étude s'attèle à corréler les paramètres de synthèse aux caractéristiques dimensionnelles des nanostructures. La synthèse optimisée des nanostructures a ensuite été transférée sur les microleviers. Enfin, les meilleures structures ont été reproduites sur des wafers de trois pouces, étape nécessaire pour la fabrication à grande échelle de microleviers nanostructurés à lecture piezoresistive.

Le **chapitre 3** a porté sur la fonctionnalisation des nanostructures de TiO_2 et sur l'étude des interactions entre le TiO_2 (ou le TiO_2 chimiquement modifié) et le DMMP. Les différentes molécules utilisées dans cette thèse, ainsi que les interactions envisagées ont été décrites. Les molécules ont été au préalable greffées sur une poudre de référence de TiO_2 afin d'étudier la faisabilité du greffage, ceci a été confirmé par infrarouge (FT-IR). Le transfert du greffage optimisé sur des substrats nanostructurés est ensuite présenté. Les résultats d'analyses FT-IR, Raman et EDS-MET sont reportés pour l'identification des groupements fonctionnels à la surface des nanostructures. Ensuite, une méthode de quantification a été développée par UV-vis pour la détermination du nombre de molécules greffées sur les nanostructures. Une autre partie corréle la surface de capture développée et la quantité de molécules greffées. Une analyse XPS des substrats nanostructurés a été réalisée pour déterminer la quantité relative d'éléments chimiques présents à la surface des nanostructures avant et après greffage. Enfin, des mesures FT-IR *in situ* sous vide ont été menées pour l'étude mécanistique des réactions possibles entre le DMMP et la poudre de référence de TiO_2 (et les poudres modifiées). Ce même type d'analyse a été transposé sur des substrats nanostructurés en atmosphère ambiante.

Le **chapitre 4** reporte l'évaluation des performances des microleviers nanostructurés et modifiés chimiquement vis-à-vis des composés organophosphorés en phase gazeuse. Dans un premier temps, le suivi détaillé étape par étape de la fréquence de résonance des leviers pendant la nanostructuration est présenté. Ensuite, la mise en œuvre du système de génération utilisé dans cette thèse et la conduite de la calibration de la concentration de simulant généré par ce pilote sont décrites. Les performances des microleviers nanostructurés soumis à un flux continu de DMMP sont alors comparées à celles d'un microlevier nu. L'impact des caractéristiques structurales et morphologiques des nanostructures recouvrant le levier est aussi examiné sur la réponse du levier. L'étude de la cinétique de détection (phases d'adsorption et de désorption) des microleviers structurés est également présentée. Enfin, les résultats concernant les tests de détection réalisés avec des leviers nanostructurés et fonctionnalisés avec différentes molécules sont interprétés. Les tests de sélectivité et l'étude de la limite de détection des meilleurs capteurs de cette étude sont également décrits.

La conclusion générale résume l'ensemble des résultats obtenus dans ces travaux de thèse et liste quelques suggestions et perspectives pour compléter et améliorer cette étude.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Introduction

Ces travaux de thèse ont pour ambition d'élaborer un capteur micromécanique innovant dédié à la détection des molécules organophosphorées à l'état de traces dans l'air. Pour cela, deux concepts novateurs : la nanostructuration et la fonctionnalisation de microleviers vont être associés pour permettre d'améliorer les performances du capteur. Dans le but d'évaluer l'intérêt de ces travaux, il est important de rappeler le contexte dans lequel cette étude est menée. Ainsi, ce premier chapitre donnera un bref aperçu des différentes notions en rapport avec le sujet de thèse.

Dans une première partie, une description générale des armes chimiques sera faite, en mettant un accent particulier sur les caractéristiques des agents potentiellement utilisables lors d'une attaque terroriste. Un petit rappel sur l'historique et l'utilisation des agents chimiques organophosphorés sera également rapporté. Dans la seconde partie, nous allons nous intéresser aux différentes méthodes employées pour la détection des organophosphorés. Une analyse bibliographique concernant les techniques de détection sera donc sommairement réalisée en utilisant divers travaux reportés dans la littérature et en s'inspirant largement de l'ouvrage de Sun et Ong traitant spécifiquement du sujet¹. Après avoir décrit la méthode de détection retenue dans ces travaux et plus spécifiquement le principe de fonctionnement des microleviers, les objectifs de la thèse seront également présentés.

1. Les armes chimiques

Selon l'Organisation pour l'Interdiction des Armes Chimiques (OIAC.), une arme chimique, à différencier formellement du terme agent chimique de guerre, désigne l'ensemble des éléments comprenant l'agent chimique de guerre, ses précurseurs ainsi que les dispositifs nécessaires à sa mise en œuvre (obus, grenades), susceptibles d'entraîner des effets néfastes sur la santé². L'agent chimique de guerre quant à lui peut être défini comme étant un poison chimique pouvant provoquer soit une incapacité temporaire par son action chimique sur des phénomènes biologiques de l'organisme, soit un dommage permanent, ou le décès d'un individu. Les agents chimiques sont usuellement qualifiés d'armes de destruction massive car ils peuvent être fabriqués en très grande quantité et portent atteinte à de nombreuses vies humaines, sans toutefois distinguer les acteurs d'un conflit. Quelques caractéristiques principales de ces agents sont listées ci-dessous¹⁻⁶ :

- Toxicité et stabilité élevées
- Possibilité de fabrication avec des précurseurs très peu onéreux
- Facilement disséminés en grande quantité sur un champ de bataille
- Difficile à détecter avant que les effets physiologiques ne soient visibles sur les victimes

La méthode utilisée pour répandre les agents chimiques de guerre dans la nature, ainsi que la précision de celle-ci, permet d'évaluer l'ampleur des dégâts pouvant être engendrés⁶. Ces gaz de combat sont par exemple disséminés dans des obus d'artillerie ou des missiles et

sont ensuite dispersés dans la nature par pulvérisation ou bombardement aérien sous forme de liquide, de vapeur ou d'aérosol (Figure I.1).

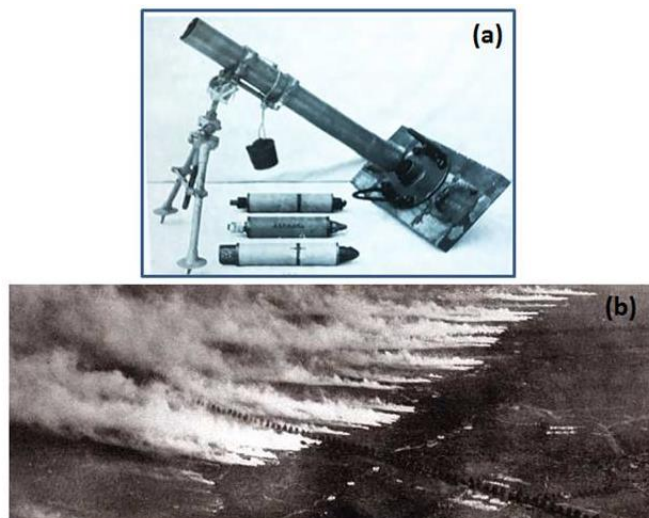


Figure I.1 : (a) Mortier de 81 mm avec des obus chimiques produits entre les deux guerres mondiales
(b) Vue aérienne de la dispersion d'un gaz de combat pendant la première guerre mondiale. (Source : Article documentaire n°136, ASNOM, Juin 2018).

Plusieurs concentrations sont référencées dans la littérature pour exprimer le niveau de toxicité des agents chimiques sous forme de gaz ou d'aérosol, on distingue :

- La dose létale notée DL_{50} , qui représente la quantité d'agent absorbée par l'organisme induisant le décès de 50 % des individus ou d'espèces au repos⁷. Elle est exprimée en $mg.kg^{-1}$.
- La dose létale (DL_{50}) exprimée en $mg.min.m^{-3}$, correspond au produit entre la durée d'exposition et la concentration de l'agent dans l'atmosphère causant la mort de 50 % d'individus au repos⁸. Cette dose est établie pour les intoxications par inhalation ou par voie cutanée.
- Le seuil IDLH (en anglais *immediately dangerous to life and health*) traduit la concentration du neurotoxique dans l'air susceptible d'entraîner des effets néfastes irréversibles retardés ou immédiats sur la santé après une exposition non protégée de 30 minutes. A cette concentration, l'individu exposé à l'agent chimique dispose d'environ 30 minutes pour s'enfuir de la zone contaminée sans avoir des séquelles ou des effets irréversibles sur sa santé¹.

La concentration de vapeur de composés est généralement exprimée en termes de milligramme par mètre cube ($mg.m^{-3}$), ou de ppm (partie par million) ou ppb (partie par milliard).

1.1 Les différentes classes d'agents chimiques

Il existe plusieurs classes d'agents chimiques de guerre, celles-ci sont conçues à des fins différentes, avec l'intention d'incapaciter, de blesser ou de tuer un grand nombre de personnes. Les agents sont ainsi catégorisés selon leur toxicité et en fonction de leur mode d'action sur l'organisme. Trois familles d'agents chimiques sont classifiées¹⁻⁶, on distingue :

1.1.1 Les agents neutralisants

Ils sont aussi qualifiés d'agents anti-émeutes. Employés massivement lors de la première guerre mondiale, les agents neutralisants sont encore utilisés de nos jours. Ces agents sont utilisés sous forme d'aérosol pour affecter uniquement les performances physiques d'un individu pendant 15 à 30 minutes sans aucune séquelle. Le but recherché lors de l'usage de ces agents est de créer des symptômes désagréables au niveau des yeux, de la peau et des voies respiratoires afin d'inciter les personnes exposées à s'éloigner le plus rapidement possible. Deux types d'agents ont été longtemps employés : il s'agit des lacrymogènes (chloroacétophénone, bromoacétate d'éthyle...etc.) et des sternutatoires (chlorure et cyanure de diphénylarsine...etc.). Ce sont des agents qui présentent une toxicité faible et qui sont autorisés par la convention d'interdiction des armes chimiques.

1.1.2 Les agents incapacitants

Ce sont des agents qui affectent les performances mentales de l'homme pendant une durée déterminée, tout en n'engendrant pas de dommages irréversibles ou le décès. Néanmoins, ils peuvent provoquer des paralysies temporaires, des analgésies profondes ou de l'hypotension car ils sont actifs au niveau du système nerveux central. Le LSD 25 et le BZ (Le benzylate de quinuclidinyle) sont les principaux incapacitants psychotropes découverts respectivement en 1938 et 1960. Les propriétés hallucinogènes du LSD 25 n'ont pu être mises en évidence que dans les années 1943. Dû à son coût de production élevé et à son action imprévisible, le LSD 25 n'a finalement pas servi comme arme chimique.

1.1.3 Les agents létaux

Ce sont les plus dangereux parmi tous les agents chimiques de guerre, ils provoquent la mort ou conduisent à des états morbides graves avec persistance de séquelles plus ou moins invalidantes. Le degré de toxicité de ces agents va dépendre de la concentration de l'agent dans l'atmosphère et du temps d'exposition. Les victimes de ces toxiques doivent toujours bénéficier d'une prise en charge médicale urgente. Le nom donné aux différentes classes de cette famille de composés trouve principalement son origine de l'effet clinique occasionné chez les victimes. C'est ainsi qu'on retrouve diverses catégories dans la littérature.

- **Les suffocants**

Ils agissent particulièrement par inhalation en endommageant les voies respiratoires et en provoquant des blessures ou œdèmes pulmonaires. Les agents suffocants ont été parmi les premiers agents produits en grandes quantités pendant la première guerre mondiale. Leur utilisation avec succès sur le champ de bataille a conduit à des programmes de recherche et développement pour créer des armes chimiques encore plus toxiques et plus efficaces. Le chlore, le phosgène, le diphosgène, et la chloropicrine sont des exemples d'agents suffocants. A cause de leur volatilité très marquée, ils ont des doses létales élevées et une persistance plutôt faible. Certains agents suffocants, notamment le chlore est encore utilisé actuellement pour de nombreuses applications industrielles ou agricoles.

Tableau I.1 : Formule, état à 25°C (Gaz) et Ct_{L50} (chez l'homme) de quelques agents suffocants^{1,9}

Agents	Structure	Ct_{L50} (mg.min.m ⁻³)	IDLH (ppm)
Chlore	Cl ₂	19000	10
Phosgène	COCl ₂	3200	2

• Les hémotoxiques

Comme ce nom l'indique, ce sont des agents qui vont agir sur les mécanismes de transfert de l'oxygène du sang vers les autres organes. Ils inhibent la capacité des cellules sanguines à utiliser et à transférer l'oxygène. Ces agents pénètrent dans l'organisme par inhalation et diffusent dans le sang pour causer l'asphyxie de la victime due au manque d'oxygène dans les poumons. Le cyanure d'hydrogène (AC), le chlorure de cyanogène (CK) et l'arsine (AS) appartiennent à cette famille de composés.

Tableau I.2 : Formule et Ct_{L50} (par inhalation, chez l'humain de quelques hémotoxiques ayant un état liquide-gaz et liquide à 25 °C pour le HCN et le CNCl respectivement¹

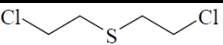
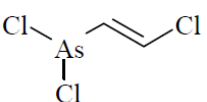
Agents	Structure	Ct_{L50} (mg.min.m ⁻³)
Cyanure d'hydrogène	HCN	2000
Chlorure de cyanogène	CNCl	11000

• Les vésicants

Ces agents ont une consistance huileuse, ils agissent sur l'homme par inhalation et par contact cutané en affectant les yeux, les voies respiratoires et la peau après quelques heures ou quelques jours d'exposition. Ce sont en effet des poisons pour les cellules de la peau, qui se déposent sur celles-ci sous forme de microgouttelettes et provoquent de ce fait, l'apparition de vésicules entraînant des complications le plus souvent mortelles¹⁰.

Une exposition prolongée à forte dose peut aussi entraîner des lésions oculaires, des lésions cutanées, ou éventuellement la mort si des mesures curatives ne sont pas prises dans l'immédiat. Comme agents vésicants, nous pouvons citer : le gaz moutarde ou ypérite (HD), la moutarde d'azote et la lewisite (L).

Tableau I.3: Structure chimique et concentration létale par inhalation (Ct_{L50}) de quelques vésicants liquide à 25 °C¹

Agents	Structure	Ct_{L50} (mg.min.m ⁻³)
Ypérite (HD)		1500
Lewisite (L)		1400

1.2 Les neurotoxiques

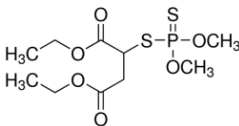
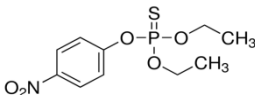
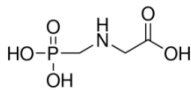
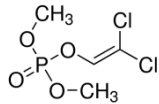
Comme indiqué par leur nom, ils ont une action directe sur le système nerveux (leurs propriétés seront détaillées en section 1.5.2). Reconnus aujourd'hui comme les plus redoutables des agents létaux, les neurotoxiques constitués majoritairement de composés organophosphorés agissent aussi par inhalation ou par contact avec la peau². Un composé organique est généralement qualifié d'organophosphoré lorsqu'il comprend dans sa structure chimique un atome de phosphore impliqué dans une liaison chimique avec le carbone (P-C)¹¹. C'est le cas de nombreux composés synthétisés ou commercialisés pour usages multiples. Il s'agit de certaines classes de pesticides, d'insecticides ou d'agents chimiques de guerre.

1.2.1 Les pesticides organophosphorés

Ces composés ont été mis en évidence dans les années 70, dans le but de remplacer les pesticides organochlorés tels que le Dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) présentant un effet rémanent très marqué dans l'environnement et dans l'organisme¹². Les organophosphorés s'imposent alors très rapidement et montrent un potentiel d'élimination d'insectes important lié à leur toxicité aigüe comparée à celle des pesticides organochlorés.

Bien que cette nouvelle famille de pesticides très peu volatils montre des risques d'intoxications significatifs pour les vertébrés, leur utilisation s'est toutefois développée car ils se décomposent rapidement lorsqu'ils sont exposés à l'air ou à la lumière¹³. Par conséquent, ils ont un effet persistant plus faible dans l'environnement. Ils sont notamment utilisés comme insecticides pour les plantes ou les animaux, et sont de plus, employés pour l'entretien paysager dans le milieu industriel et domestique. Cependant, des traces de ces composés ont pu être mises en évidence dans des aliments et dans l'eau potable, ce qui rend les risques toxicologiques désormais non négligeables et justifie une diminution progressive de leur emploi^{13,14}. Les pesticides organophosphorés les plus répertoriés dans le commerce sont reportés dans le tableau suivant.

Tableau I.4 : Structure chimique, DL_{50} (chez le rat) et IDLH de quelques pesticides⁹

Pesticides	DL_{50} (mg.kg ⁻¹)	IDLH (mg.m ⁻³)	Structure chimique
Malathion	290	250	
Parathion	2	10	
Glyphosate	8000	/	
Dichlorvos	17	100	

1.2.2 Les toxiques de guerre

Deux séries d'OPs plus toxiques sont utilisées spécifiquement comme arme de guerre. Ces OPs sont regroupés en fonction de l'origine des chercheurs qui les ont mis en œuvre :

- La série G (pour Germany) : le Sarin (GB), Soman (GD) et Tabun (GA) sont des composés très volatils. Ils ont été développés en Allemagne.
- La série V (pour Venimous) : le VX et le R-VX sont très peu volatils mais plus toxiques par rapport à la série G. Ils ont été développés dans le Royaume-Uni et en ex-URSS.

1.3 L'histoire des armes chimiques

Historiquement, les armes chimiques étaient utilisées pour neutraliser ou détruire certains animaux tels que les insectes ou poissons dangereux¹. Dès l'antiquité, ces dernières ont commencé à faire leurs premières apparitions de plus en plus marquées dans différents conflits mondiaux. Dans le cadre de ces conflits, les armes chimiques mises en jeu étaient principalement basées sur l'utilisation de simples poisons tirés de plantes, puis au fil des années, elles se sont perfectionnées au même titre que l'armement en général¹⁵.

L'utilisation d'armes chimiques est devenue fortement marquée au cours de la première guerre mondiale² avec la découverte et la mise en œuvre massive de substances chimiques hautement toxiques et dangereuses.

Ainsi, l'attaque menée près d'Ypres le 22 avril 1915, lors de cette première guerre, marqua le début de la guerre chimique moderne avec l'emploi d'environ 186 tonnes de chlore répandus sur de grandes distances par le vent^{1,15} (voir Figure I.1). Ce gaz, plus lourd que l'air, formait un nuage vert-jaune et un liquide huileux au niveau du sol qui pouvait rester actif pendant des jours ou des semaines suivant les conditions météorologiques. Il causa la panique générale et entraîna de nombreux blessés et d'importantes pertes en vies humaines.

De nouvelles attaques plus meurtrières ont de nouveau eut lieu en mai 1915 sur le front russe avec l'usage d'un mélange extrêmement toxique de chlore et de phosgène. Deux ans plus tard, un pas supplémentaire a été franchi par les soldats allemands pour contrer les énormes progrès réalisés par les alliés dans le domaine des masques à gaz^{5,16}. Ils utilisèrent pour la première fois contre les anglais, l'Ypérite encore appelé gaz moutarde (à cause de son odeur caractéristique) dans cette même région d'Ypres en Belgique, d'où le nom français donné à cet agent. Ce gaz a été davantage employé par la suite par d'autres nations à cause de son caractère incapacitant très prononcé.

Au cours de cette première guerre mondiale, il a été également reporté l'utilisation en 1916 d'obus d'acide cyanhydrique, et en 1917 l'épandage du phosgène par avion provoquant ainsi, une dispersion importante de concentrations mortelles de ces agents dans l'atmosphère.

En résumé, il a été répertorié environ une quarantaine de gaz de combat utilisés lors de la première guerre mondiale. Les pertes en vies humaines totales, dues à ces armes chimiques, sont assez délicates à estimer au vue de la grande divergence des chiffres cités. Bien qu'ils aient été réduits par les progrès scientifiques réalisés dans le domaine des masques à gaz et d'autres moyens de prévention ou protection immédiate, ces chiffres sont néanmoins compris entre

710000 et 1 000000 hommes morts au combat. Ces victimes représentent entre 2.3 et 3.2 % du nombre total de victimes militaires, ce qui signifie que les armes chimiques ont provoqué pendant cette guerre moins de morts que les explosifs ou les armes à feu. Entre autres, une autre partie de victime des armes chimiques, environ 900000 sont atteints de lésions plus ou moins graves conduisant fréquemment à des infections mortelles¹.

Après le désastre causé par l'usage d'armes chimiques au cours de la première guerre mondiale, plusieurs pays ont voté et signé un protocole sur la prohibition de l'utilisation des armes chimiques et des armes bactériologiques lors des conflits. Cependant, ce protocole signé à Genève en 1925 n'interdisait pas aux différents états membres la mise au point ou la possession de ces gaz de combat. C'est ainsi que pendant la période de l'entre-deux guerres, de nouvelles armes plus destructrices ont été mises au point : il s'agit des neurotoxiques.

1.4 Mise en œuvre des neurotoxiques organophosphorés

Dans les années 30, Shrader et ses collaborateurs, des chimistes allemands, ont mis en œuvre les deux premiers organophosphorés neurotoxiques de guerre : le Tabun (GA) et le Sarin (GB)⁶. Le Sarin synthétisé en 1938 doit son nom aux personnes impliquées dans son développement : Schader, Ambros, Rudrigger, et van der Linde. Ce sont des armes chimiques bien plus toxiques que les armes utilisées lors de la première guerre mondiale. Plus tard, en 1944, un nouveau neurotoxique de la famille des organophosphorés a été découvert dans le cadre des travaux du Dr Kuhn sur la recherche de nouveaux insecticides : Il s'agit du Soman.

Le développement des armes chimiques neurotoxiques s'est alors poursuivi dans les années 50, avec la découverte du VX par les chercheurs anglais, et la mise au point de son analogue, le R-VX de même formule brute 10 ans plus tard par les russes. Ces derniers sont des organophosphorés beaucoup plus toxiques que les agents chimiques de la série G cités précédemment⁶.

Bien que de nombreuses études aient permis la découverte de nouveaux agents chimiques plus destructeurs et malgré leurs caractères opérationnels redoutables, très peu furent employés lors de la deuxième guerre mondiale. C'est bien plus tard que ces armes ont refait surface lors d'un conflit au Moyen-Orient.

Des agents chimiques tels que l'ypérite, le Sarin et le Tabun furent déployés lors du conflit Iran-Irak qui se déroula entre 1983 et 1988. Ces toxiques furent utilisés par les troupes irakiennes sur les troupes iraniennes, sur la population civile et sur les rebelles kurdes à Halabjah le 17 mars 1988. Dans la même continuité, la secte Aum shinrikyo a dispersé le gaz Sarin dans la ville de Matsumoto en juin 1994, puis le 20 mars 1995, dans une station de métro de Tokyo au Japon. Cette deuxième attaque chimique entraîna la mort de 12 civils et causa l'intoxication grave de 70 victimes et environ 5000 blessés légers.

Selon l'ONU, le régime syrien de Bachar Al-Assad est soupçonné d'avoir récidivé avec l'emploi du Sarin le 04 avril 2017 à Khan Cheikhoun au nord de la Syrie entraînant la mort de 83 personnes et de nombreux blessés¹⁷. Cette date est à présent la dernière date officielle à laquelle un neurotoxique a été utilisé lors d'une attaque terroriste ou d'un conflit dans le monde.

Au vue des conséquences néfastes causées par les neurotoxiques lors des différents conflits ou attaques terroristes, des mesures drastiques ont dû être prises afin de stopper définitivement toutes les pertes occasionnées. C'est dans ce cadre qu'en janvier 1993, la Convention d'Interdiction des Armes Chimiques (CIAC) a été signée à Paris par 194 pays et ratifiée par 190 pays après de longues négociations. Cette convention entrée en vigueur en avril 1997, interdit formellement le développement, la fabrication, l'usage, le stockage et le transport d'armes chimiques. De plus, elle ordonne à tous les états possédant encore des stocks de gaz toxiques ou des unités de fabrication de ces derniers, leurs destructions totales et immédiates¹⁸.

1.5 Caractéristiques des neurotoxiques organophosphorés

1.5.1 Mécanisme d'action

La forte dangerosité de ces agents vient en effet de leur structure unique dans laquelle un atome de phosphore pentavalent est lié à des groupements extrêmement labiles tels que le fluor ou le cyanure etc.¹⁹ Leur mécanisme d'action sur l'organisme est clairement différencié de celui des autres agents chimiques cités ci-dessus¹⁻⁵.

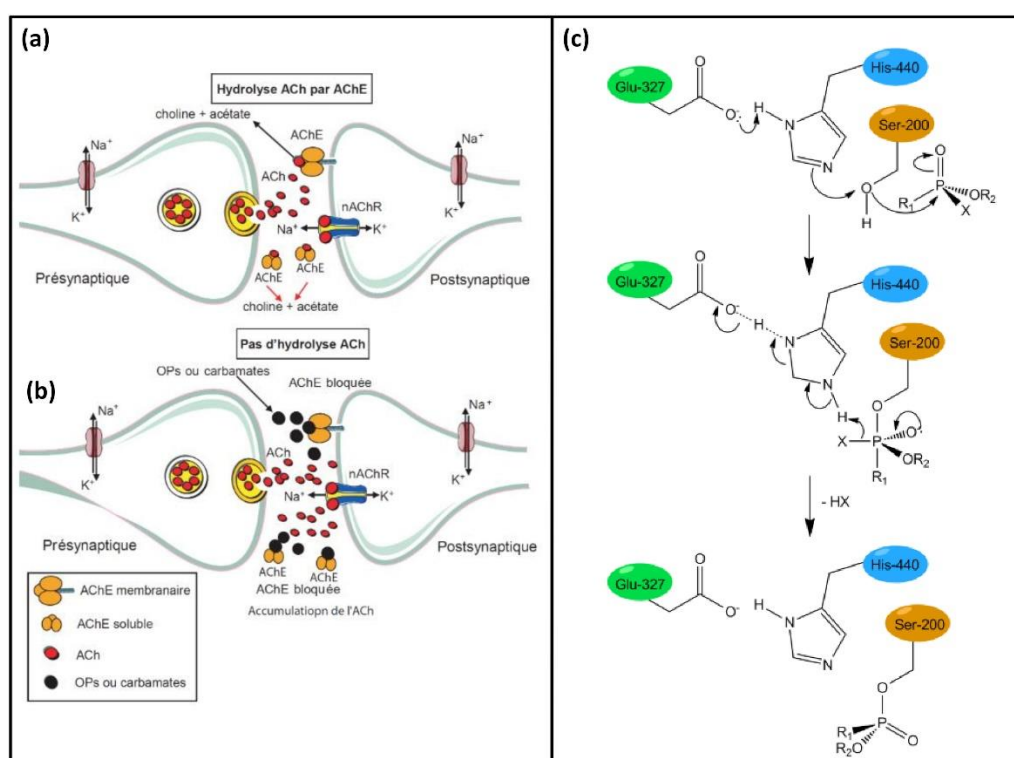


Figure 1.2 : Schéma de la transmission de l'influx nerveux au niveau des synapses cholinergiques²⁰
(a) en fonctionnement normale, absence d'un OPs (b) en présence d'un OPs, la dégradation de l'acétylcholine au niveau des récepteurs cholinergiques est bloquée par inhibition de l'AChE. (c) Mécanisme de blocage des sites actifs de l'enzyme AChE par les organophosphorés (X étant un groupe partant (Fluor dans le cas du Sarin) et R_n un groupe alkyl).

Les organophosphorés agissent sur l'homme en bloquant l'action de l'acétylcholinestérase au niveau du système nerveux central et périphérique (Figure 1.2). En

effet, dans le système nerveux, l'acétylcholine (Ach) est le neurotransmetteur utilisé pour la transmission de l'influx nerveux entre les synapses via des récepteurs cholinergiques (Figure I.2a). Après avoir rempli cette fonction principale, le neurotransmetteur est éliminé du système nerveux sous la forme de thiocholine et d'acide acétique par une enzyme nommée acétylcholinestérase (AchE). L'organophosphoré agit en se liant sur les sites actifs de l'acétylcholinestérase (Figure I.2b), ce qui inhibe son action et entraîne une concentration importante du neurotransmetteur au niveau des récepteurs. Cette forte concentration d'acétylcholine dans le système nerveux provoque une stimulation continue² et entraîne une hyperactivité des muscles et des glandes salivaires. Il peut s'ensuivre après quelques secondes d'exposition, des convulsions, des sécrétions abondantes de salive, des maux de tête, des détresses respiratoires. La mort du sujet contaminé peut survenir après une exposition de quelques minutes à une forte dose.

Dans une situation d'intoxication aux neurotoxiques, des antidotes tels que l'atropine, le diazépam, la pralidoxime ou l'oxime doivent être administrés immédiatement afin de limiter les effets néfastes sur l'organisme et empêcher ainsi les décès²¹. En effet, l'atropine va bloquer l'émission des messages nerveux en empêchant l'Ach de s'absorber sur les récepteurs. L'oxime et la pralidoxime sont de très bons groupements nucléophiles, ils ont la possibilité de régénérer l'enzyme AchE inhibé en brisant la liaison P-O. Quant au diazépam, il est souvent utilisé pour stopper les convulsions²².

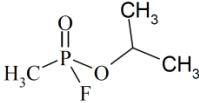
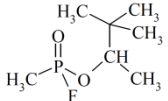
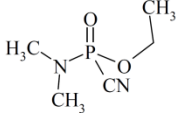
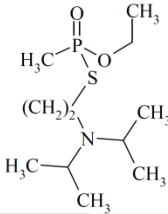
1.5.2 Propriétés physico-chimiques et simulants de neurotoxiques OPs

1.5.2.1 Propriétés physico-chimiques

Les OPs peuvent être disséminés sous forme liquide, vapeur ou d'aérosols. Ceux-ci pénètrent dans l'organisme par inhalation ou contact direct avec la peau. Les structures chimiques et propriétés physico-chimiques de ces agents sont décrites dans le tableau I.5. Par ailleurs, il est important de noter que le mode d'action de ces agents sur l'homme est étroitement lié à leurs propriétés physiques ou chimiques. Les agents dispersés sous forme de vapeur ou de liquide, avec notamment une pression de vapeur élevée, présenteront dans un premier temps une très forte toxicité par inhalation³. Par contre, les agents neurotoxiques solides ou liquides de volatilité plus faible ne produiront pas une concentration de vapeur de l'agent suffisamment importante dans l'atmosphère pour agir comme un véritable toxique par inhalation. Pour ces derniers, le danger primaire viendra du contact cutané.

Tableau I.5: Structures chimiques, états physiques à 25°C et propriétés toxicologiques chez l'homme (Ct_{L50}, DL₅₀, IDLH) de quelques agents neurotoxiques¹

Agent Neurotoxique	Structure chimique	DL ₅₀ par voie	Ct _{L50} par inhalation (mg.min.m ⁻³)	IDLH (ppb)	Etat physique (25°C)
--------------------	--------------------	---------------------------	--	------------	----------------------

		percutanée (mg.kg ⁻¹)			
Sarin (GB)		15	100	30	Liquide
Soman (GD)		15	100	8	Liquide
Tabun (GA)		15	400	30	Liquide
VX		0.20	10	2,7	Liquide

1.5.2.2 Simulants d'organophosphorés

A cause de la toxicité élevée des agents réels, des simulants d'agents chimiques sont généralement employés pour effectuer des tests²³. Ces composés ont une structure chimique très proche des agents réels et sont très utiles dans la mesure où ils permettent de valider rapidement l'efficacité d'un nouveau système de détection ou de décontamination. Une fois les tests optimisés sur ces simulants, ils sont ensuite effectués sur des agents réels dans des centres spécialisés. Il est à noter que la réponse d'un système vis-à-vis d'un simulant n'est pas forcément la même que celle de l'agent réel, des ajustements peuvent être effectués afin d'optimiser le système. Le Diméthylmethylphosphonate (DMMP) reste jusqu'à présent le simulant de neurotoxique de choix le plus utilisé. D'autres simulants testés sont des pesticides présentant une faible toxicité qu'on retrouve facilement dans le commerce avec des coûts relativement bas (Méthylparathion, Ethylparathion, Malathion). Les structures chimiques de quelques simulants sont décrites dans le tableau I.4 à la section 1.2.1.

Dans ce travail, la détection sous forme gazeuse des neurotoxiques organophosphorés sera étudiée. Le simulant choisi pour étudier l'efficacité du système de détection mis en place dans cette thèse est le **DMMP**.

2. Techniques de détection des agents organophosphorés

Les techniques de détection des gaz neurotoxiques sont nombreuses dans la littérature, la plupart d'entre elles sont basées sur les techniques classiquement utilisées pour l'identification de composés en chimie analytique. En se basant sur les propriétés physico-chimiques des neurotoxiques OPs et sur leurs effets sur la santé, les critères reportés dans le tableau I.6 sont les paramètres idéaux que doit avoir un système de détection efficace de neurotoxique OPs dans l'air. Une technique d'analyse efficace de ces agents permettra d'éviter

que la mise en évidence de ces neurotoxiques ne soit uniquement effectuée après l'apparition de premiers symptômes sur les victimes, c'est-à-dire trop tard !

Tableau I.6: les propriétés d'un capteur efficace de neurotoxiques OPs

Critères	Valeurs
Limite de détection	< IDLH (0,1 mg.m ⁻³ ou 2,7 ppb)
Temps de réponse	< 30 s
Sélectivité	Oui
Portabilité, poids	Oui, < 1 kg
Complexité	Non
Réversibilité	Oui
Coût	Bon marché

L'objectif de cette étude étant de détecter les basses concentrations de vapeurs de neurotoxiques dans l'air, notre attention sera fortement focalisée sur les méthodes de détections appliquées à ces agents en phase gazeuse. Dans cette analyse bibliographique, les différentes techniques de détection d'OPs seront subdivisées en 3 parties distinctes. Premièrement, les techniques usuelles employées en routine au laboratoire seront répertoriées, ensuite les techniques utilisées sur le terrain et enfin les capteurs qui sont en cours de développement seront listés. Nous allons décrire et comparer, en fonction des critères du tableau I.6, les différentes techniques relatives. Une attention particulière sera également portée sur les avantages et les inconvénients qu'offre chaque méthode.

2.1 Techniques d'analyse usuelles

Les composés organophosphorés sont des molécules organiques qui peuvent être analysées par des techniques de caractérisations chimiques utilisées actuellement au laboratoire. La chromatographie en phase gazeuse (GC), l'électrophorèse capillaire (EC)²⁴, la résonance magnétique nucléaire (RMN) ou la chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC)²⁵ peuvent être employées pour l'analyse des OPs. Cependant, parmi ces différentes techniques citées il n'y a que la GC qui permet de détecter les organophosphorés sous la forme gazeuse. Nous détaillerons dans cette partie uniquement la détection des OPs par chromatographie en phase gazeuse et ses variantes.

Les agents neurotoxiques sont des composés stables thermiquement qui présentent une volatilité élevée à température ambiante. De ce fait, ils peuvent être analysés par chromatographie en phase gazeuse (GC)²⁶⁻²⁸. C'est une méthode qui permet de séparer divers composés sur une colonne adaptée afin de les identifier suivant leur temps de rétention. La GC est généralement associée à un détecteur spécifique qui lui permet d'identifier et de quantifier des analytes. Les méthodes de détection utilisées par la GC sont de plusieurs types.

On peut citer la détection par ionisation de flamme (FID), dans laquelle une flamme d'hydrogène est utilisée pour ioniser un échantillon selon différents processus complexes

général par la suite diverses espèces chargées²⁹. Dans ce détecteur, la quantité d'ions produits est équivalente au nombre de carbone présent dans la flamme, rendant ainsi possible la quantification du nombre de molécules ionisées. Cette technique a été rapidement remplacée par d'autres types de détecteur car elle présentait une sensibilité et une sélectivité faible vis-à-vis des OPs²⁹. C'est ainsi que des détecteurs plus sélectifs ont été utilisés, notamment le détecteur par photométrie de flamme (FPD) qui permet d'identifier spécifiquement les composés contenant du soufre et du phosphore^{26,29}. Des concentrations de 3×10^{-6} mg.m⁻³ de DMMP et 2×10^{-4} mg.m⁻³ d'organosoufrés peuvent être détectées en 30 secondes grâce à cette technique³⁰.

Des méthodes spectroscopiques sont aussi couplées à la GC pour la détection des OPs afin d'avoir une meilleure efficacité. A titre d'exemple, la spectroscopie d'absorption IR^{26,31} ou la spectrométrie de masse (MS)³² sont le plus souvent employées. La GC-MS demeure la méthode de choix pour la détection des organophosphorés au laboratoire^{2,29} car elle est caractérisée par une excellente sensibilité alliée à une bonne sélectivité sans équivoque, pour l'identification rapide des agents chimiques de guerre^{27,33}. Plus de 60 agents chimiques contenant du Méthylphosphonate et du fluor ont été étudiés par l'équipe de Borret afin de mettre en évidence, sans ambiguïté, les organophosphorés tels que le Soman ou le Sarin³⁴. Une autre équipe a démontré l'efficacité de la GC-MS pour la détection sensible du Sarin, du Soman et du gaz moutarde (quantité détectée égale à 5×10^{-3} mg.m⁻³) dans une atmosphère contenant aussi des composés volatils du Diesel³². Ce sont des conditions expérimentales typiquement envisageables sur un champ de bataille. Les limites de détection n'ont pas pu être estimées dues au bruit chimique énorme engendré par les interférents et à la limite de la résolution de l'appareil. Pour y remédier, les mêmes auteurs ont poursuivi l'analyse des agents dans les mêmes conditions, en employant une technique qui repose sur le couplage de la GC avec un tandem de MS (soit deux spectromètres de masse : MS-MS). Cette technique plus performante a permis d'abaisser de deux ordres de grandeur la limite de détection des agents chimiques ($1,75 \times 10^{-5}$ mg.m⁻³ pour le Sarin et $1,5 \times 10^{-5}$ mg.m⁻³ pour le Soman) en présence de plusieurs interférents.³²

Des analyseurs mobiles basés sur la technologie GC-MS sont déjà commercialisés pour des applications sur le terrain (système HAPSITE). Toutefois, ce type de système possède encore une taille importante et est uniquement utilisable pour la détection des agents de type G ou le gaz moutarde. Cette limitation fait de lui un analyseur de confirmation après une détection préliminaire de l'agent par IMS (*Ion Mobility Spectroscopy*).^{35,36} Les limites de détection atteintes pour le Sarin, Soman et le Tabun avec le système HAPSITE sont respectivement de $0,2 \times 10^{-3}$, $0,5 \times 10^{-3}$ et 8×10^{-3} mg.m⁻³, après une exposition moyenne de 10 minutes.

Comme décrit dans les paragraphes précédents, la GC-MS présente de très bonnes performances en termes de sensibilité, sélectivité et temps de réponse pour l'identification et la quantification des OPs. Toutefois, son inconvénient majeur repose sur la taille de l'équipement qui limite son utilisation sur le terrain. De plus, c'est un appareil onéreux et très complexe qui nécessite une main d'œuvre qualifiée.

2.2 Techniques d'analyse existantes sur le terrain

Ce sont des techniques qui ont déjà fait l'objet d'une mise en œuvre commerciale pour la détection d'armes chimiques. Elles sont le plus souvent basées sur des techniques d'analyses classiques⁶ et présentent pour certaines d'entre elles des risques de faux positifs et de faux négatifs élevés³⁷. On les utilise en premier lieu sur le terrain pour donner une indication sur la nature des produits présents dans le milieu et pour ensuite déclencher, si nécessaire, des mesures de protection ou des mesures d'urgence. L'analyse complète des échantillons s'effectue au laboratoire avec des appareils de pointe plus sophistiqués ne pouvant être facilement transportés sur le terrain. Des méthodes d'échantillonnage et de transport doivent être correctement appliquées afin d'éviter l'altération des échantillons à analyser. On distingue plusieurs méthodes de détection des organophosphorés sur le terrain :

2.2.1 La colorimétrie

La détection colorimétrique est une technique qui permet d'identifier un organophosphoré en suivant un changement de couleur visuellement détectable causé par une interaction chimique spécifique entre ce dernier et une solution ou un substrat constituant le détecteur^{1,6}. Cette technique a été largement employée par l'armée depuis un certain nombre d'années pour ses atouts multiples. C'est une méthode d'analyse rapide, facile à utiliser et à mettre en œuvre sur le terrain par un personnel n'ayant pas forcément une qualification spécifique. Les détecteurs sont facilement transportables et coûtent moins chers par rapport à une GC-MS. Ces détecteurs sont sous la forme de papiers, de tickets, de tubes ou de kits de détection sur lesquelles des réactifs spécifiques ont été appliqués. La concentration chimique de l'agent peut être estimée en fonction de l'intensité de la couleur pour un temps de réponse qui varie de 30 secondes à quelques minutes. Il existe à ce jour plusieurs types de détecteurs colorimétriques :

- **Les papiers détecteurs** : La fibre cellulosique constituant le papier détecteur possède deux colorants et un indicateur de pH. La couleur varie en fonction de l'agent présent. Les agents de type G et de type V dissolvent le colorant jaune mais les OPs de type V entraînent un changement de couleur vert-noir à cause de leurs effets supplémentaires sur l'indicateur de pH^{6,38}. La concentration détectée est d'environ $0,005 \text{ mg.m}^{-3}$ pour les neurotoxiques. Ce type de détecteur est limité à l'identification des OPs en milieu liquide ou aérosol³⁹. Le second inconvénient de ce détecteur est qu'il n'est pas spécifique dans la mesure où il peut réagir avec d'autres molécules organiques (aminées ou phosphorées, acétone, gasoil) et entraîner, par ailleurs, des risques de faux positifs élevés. Comme exemple de papier détecteur, nous pouvons citer le papier détecteur PD F1 utilisé par l'armée française, le M8 et M9 utilisée par les américains²².

- **Les tubes détecteurs** sont utilisés pour détecter des agents chimiques en phase gazeuse. Ils sont constitués de tubes en verre contenant un matériau adsorbant sur lequel a été appliqué un réactif spécifique. Il existe au moins 160 substances spécifiques imprégnées dans les tubes pour l'identification d'agents chimiques⁶. Ces capteurs sont conçus pour être sélectifs à chaque agent. L'analyte à détecter est chargé à l'intérieur du tube *via* une pompe ; si l'agent

chimique est présent, le matériau adsorbant change directement de couleur. Pour la détection du Sarin et du Soman, le tube contenant un ester d'acide phosphorique a démontré de bonnes performances, avec une limite de détection estimée à 0,01-0,03 mg.m⁻³. Ce tube présente l'avantage de ne pas être affecté par les conditions environnementales ou par les interférents⁴⁰.

Bien que les méthodes de détections par colorimétrie (particulièrement les tubes détecteurs) soient efficaces en termes de sensibilité, rapidité, sélectivité et faible coût pour l'identification des OPs, elles demeurent encore limitées car elles sont principalement adaptées pour une détection unique de l'agent OPs, le papier ou le tube n'étant utilisable qu'une seule fois. La réversibilité est l'un des critères importants pour un capteur de molécules dangereuses. Un autre inconvénient de ces systèmes réside dans la forte spécificité des réactifs utilisés qui oblige l'expérimentateur à savoir au préalable le type d'OPs susceptible d'être présent dans le milieu avant de déployer le tube. De plus, certains papiers détecteurs nécessitent plus de 15 minutes pour identifier un agent chimique.

2.2.2 Détection par spectroscopie de mobilité ionique (IMS)

Les détecteurs basés sur la spectroscopie de mobilité ionique sont très répandus dans l'armée pour l'identification des agents neurotoxiques sur le terrain. L'IMS (*Ion Mobility Spectroscopy*) est une technique qui étudie le mouvement des ions sous l'effet d'un champ électrique en phase gazeuse^{1,6,41}. En effet, les particules ou molécules contenues dans l'analyte sont ionisées dans un réacteur d'analyse, les ions chargés négativement ou positivement vont diffuser par la suite vers un collecteur ou ils seront identifiés en fonction de leurs masses, charges et mobilités. L'arrivée des ions sur le détecteur électrique génère un signal caractéristique qui est comparé avec une base de données. Les détecteurs APD2000 ou CAM sont des exemples de cette technologie IMS⁴².

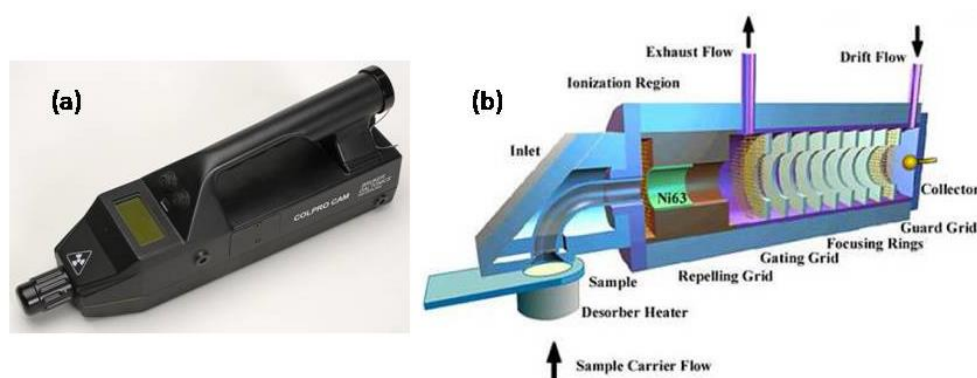


Figure I.3 : (a) Détecteur IMS portable du type CAM fabriqué par Bruker Daltonics Inc en Allemagne
(b) Schéma de principe d'un détecteur IMS⁶

L'IMS est une méthode d'analyse sur site très rapide (quelques secondes), sensible, avec une limite de détection faible pour la plupart des agents chimiques neurotoxiques⁴³, des vésicants et pesticides⁴⁴ (< 1 mg.m⁻³). Elle ne nécessite pas une préparation particulière de l'échantillon et est adaptée pour la détection des toxiques, aussi bien en phase gazeuse que sous d'autres formes (solide, liquide, aérosol). L'un des inconvénients de cette technique est qu'elle

utilise des sources de radiations radioactives³⁹ pour ioniser l'analyte (^{63}Ni , ^{241}Am), ces dernières sont progressivement remplacées par des radiations UV.

Zimmerman et son équipe ont employé ce détecteur IMS muni d'un condenseur d'ions pour analyser les agents de type G et les vésicants en phase gazeuse⁴⁵. Ils ont démontré que la bonne capacité de séparation des ions au niveau du collecteur permettait d'identifier sans équivoque, en quelques secondes des vapeurs contenant quelques ppb de Sarin, Soman, Tabun et VX⁴⁵. Cependant, cette identification n'a pas été possible en présence d'interférents. Ils ont suggéré que l'utilisation d'un gaz tel que l'ammoniac à l'entrée du collecteur pouvait masquer l'effet des interférents afin d'améliorer la sélectivité.

Des détecteurs IMS pouvant identifier $0,1 \text{ mg.m}^{-3}$ de neurotoxiques G (Sarin, Soman) et $0,4 \text{ mg.m}^{-3}$ de VX ont déjà été commercialisés²². Ils ont l'avantage, contrairement à la plupart des systèmes portables, de pouvoir être miniaturisés en équipement de faible poids ($< 500 \text{ g}$)^{6,46}. Cependant cette technique demeure très peu sélective et présente des faux positifs élevés.

2.2.3 Détection par photométrie de flamme (FPD)

Elle repose sur l'émission caractéristique d'un rayonnement causé par le passage d'un atome ou d'un cluster de l'état excité à l'état fondamental suite à une exposition de l'analyte à une flamme air-hydrogène⁴⁷. Chaque atome ou composé a un spectre d'émission unique qui permet de l'identifier *via* une base de données. A titre d'exemple, l'émission spécifique du soufre et du phosphore sont mis en évidence dans ce type de détecteur pour identifier les vapeurs de neurotoxiques de type V ou de type G, ceux-ci contenant ces deux éléments chimiques¹. Bien qu'étant une méthode de détection ultra-sensible, elle est très peu sélective car un signal d'alarme positif peut être déclenché lorsque le détecteur est mis en contact avec d'autres composés non toxiques contenant particulièrement du soufre ou du phosphore.

Pour augmenter la sélectivité de ce type de détecteur, on le couple généralement au laboratoire avec une colonne chromatographique en phase gazeuse. Les composés peuvent alors être identifiés et quantifiés en fonction de leur temps d'élution. Toutefois, seuls les détecteurs FPD peuvent être transportables et utilisables sur le terrain, par conséquent la sélectivité restera donc un inconvénient majeur de ce capteur. La limite de détection estimée est en dessous des concentrations IDLH de la plupart des neurotoxiques ($0,01 \text{ mg.m}^{-3}$) en moins de deux secondes. Les systèmes plus performants peuvent descendre à des seuils plus bas ($10^{-4} \text{ mg.m}^{-3}$), cependant ces derniers pèsent au moins 9 kg ²². L'AP2C fabriqué par la société PROENGINE de Saint-Cyr L'Ecole est un exemple de détecteur à photométrie de flamme utilisé sur le terrain²².

2.2.4 La spectroscopie Infra-Rouge (IR)

Comme les organophosphorés absorbent les radiations Infra-Rouge (IR) à des longueurs d'ondes spécifiques, particulièrement à $9,9$ et $9,7 \mu\text{m}$ pour les agents GA et GB respectivement^{22,48}, les détecteurs IR peuvent être employés pour les identifier. Ces détecteurs sont basés sur le principe d'analyse par spectroscopie infrarouge. En effet, les liaisons chimiques des différents groupements fonctionnels d'une molécule vibrent à des fréquences spécifiques correspondant à la région IR du spectre électromagnétique. Pour cela, l'analyte est

exposé au rayonnement IR possédant des longueurs d'ondes caractéristiques qui peuvent potentiellement être absorbées par l'OPs.

Les détecteurs IR ont une sensibilité moyenne (limite de détection égale au ppm pour les OPs) et un temps de réponse rapide (variant de quelques minutes à quelques secondes), cependant leurs performances sont fortement influencées par les conditions environnementales notamment l'humidité et les interférents¹. De plus, c'est une méthode d'analyse qui reste encore complexe et qui nécessite une taille d'instrumentation importante et un coût élevé³⁹. La plupart des détecteurs IR utilisés sur le terrain ont un poids supérieur à 10 kg comparé à 2 kg pour les détecteurs FPD et 500 g pour certains détecteurs IMS. Ils sont néanmoins intéressants pour la détection à grande distance qui permet d'éviter l'exposition des civils ou de l'armée. Le détecteur M21 est un exemple de détecteur IR, il couvre un arc de 360° sur un rayon de 5 km. La sensibilité des détecteurs IR disponibles sur le marché actuellement n'est pas suffisante pour détecter les organophosphorés à des concentrations inférieures ou égales aux limites IDLH.

2.2.5 La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de diffusion de la lumière qui exploite le phénomène selon lequel une lumière monochromatique (laser) passant à travers un milieu transparent est diffusée dans toutes les directions par une espèce chimique. Cette diffusion résulte d'une collision élastique (Diffusion Rayleigh) et d'une collision inélastique (Diffusion Raman) entre les photons de la lumière incidente et les molécules constituant l'espèce chimique²². Cette méthode d'analyse peut être utilisée pour détecter et identifier rapidement différents agents chimiques parmi lesquels les organophosphorés neurotoxiques sous différentes formes physiques (liquide, solide, vapeur, aérosol), sans être considérablement affectée par l'humidité⁶.

La spectroscopie Raman présente l'avantage d'être dotée d'une très bonne spécificité de par la détection des vibrations fondamentales qu'elle permet, chaque agent chimique possède une signature unique en Raman. L'un des inconvénients de cette technique est qu'elle est incapable de détecter des agents chimiques disséminés dans des munitions à cause du milieu non transparent⁴⁹. Un autre désavantage de cette technique est qu'elle n'est pas discriminante lorsqu'il s'agit d'un mélange de composés (toxiques et non toxiques), ce qui peut conduire à des faux négatifs limitant ainsi la précision de la mesure⁵⁰. Entre autres, le Raman présente aussi une plus faible sensibilité pour la détection des OPs par rapport aux systèmes portables cités précédemment.

2.2.6 La détection par onde acoustique (SAW)

Elle repose sur un cristal piézoélectrique, généralement le quartz sur lequel l'application d'un champ électrique génère une onde acoustique qui se propage sur toute la surface du cristal^{1,51}. Un changement de direction de propagation de cette onde, dû à un dépôt de substance à la surface du cristal, va entraîner une variation de la fréquence de l'onde. Ce changement de fréquence peut être mesuré et suivi, ce qui permettra de détecter et de quantifier un analyte lorsque ses vapeurs seront exposées à la surface du cristal. Pour favoriser l'adsorption du neurotoxique à la surface du cristal, une fine couche sélective de polymère ayant plusieurs sites

actifs est préalablement déposée sur celle-ci. Une des spécificités de ce polymère est qu'il doit être totalement réversible après l'analyse afin de permettre la détection d'un autre agent chimique. Généralement, un kit constitué de plusieurs détecteurs d'onde acoustique constitué chacun d'une couche de polymère sélective à chaque agent ou classe d'agents chimiques est utilisé dans le but d'augmenter la sélectivité du capteur et de faciliter ainsi l'identification⁶.

Le détecteur SAW peut être, d'une part facilement miniaturisé, mais aussi fabriqué à moindre coût tout en gardant une très bonne sensibilité et un temps de réponse rapide. Ceci n'est pas le cas par exemple du système HAPSITE (détecteur portable GC-MS), qui a une sensibilité faible et un temps de réponse beaucoup plus élevé (10 minutes) que le système complet utilisé au laboratoire. Cependant, la sensibilité des SAW dépend étroitement du nombre de sites actifs disponibles sur le polymère. Ses performances peuvent être réduites à cause des conditions extérieures telles que l'humidité ou la température qui peuvent modifier drastiquement les propriétés physiques du polymère^{22,52}. Le détecteur portable HAZMATCAD est basé sur cette technologie, il est constitué de trois capteurs d'onde acoustique de surface qui sont capables d'identifier simultanément et sélectivement en 4 minutes les neurotoxiques et les vésicants à des concentrations proches des seuils IDLH des agents correspondants (de l'ordre du ppb). Le SAW MINICAD basé aussi sur le même principe permet d'atteindre des seuils de 0,1 mg.m⁻³ pour le Soman en 60 secondes et ne pèse que 500 g⁵³.

2.2.7 Récapitulatifs des techniques d'analyses existantes

Tableau I. 7: Comparaison de différentes techniques de détection des OPs

Critères	GC-MS	IMS	FPD	Colorimétrie	Raman	IR	SAW
Limite de détection (mg.m ⁻³)	1,5.10 ⁻⁵	0,01- 0,1	0,01	0,01- 0,03	/	0,83	0,1
Temps de réponse (s)	420	Quelques secondes	< 2	60 -180	15	18	60
Portabilité et poids (kg)	Non	Oui, < 2kg	Oui, < 2,5 kg	Oui, < 0,1 kg	Oui, < 1,5 kg	Non, < 12,5 kg	Oui, < 0,5 kg
Sélectivité	Oui	Non	Non	Oui	Non	Non	Oui
Réversibilité	Oui	Oui	Oui	Non	Oui	Oui	/

Il ressort du tableau I.7 qu'aucune des techniques utilisées jusqu'à présent ne satisfait complètement l'ensemble des critères d'un système de détection d'organophosphorés opérationnel et efficace sur site. Un besoin de diagnostic rapide, fiable, peu coûteux des OPs sur le terrain est toujours présent. Pour résoudre ce problème, d'autres types de détecteurs portables basés sur les technologies de la micro et nanotechnologie ont été mis en place : ce sont les capteurs chimiques, la plupart de ces capteurs sont encore en maturation.

2.3 Les capteurs chimiques en développement

2.3.1 Principe des capteurs

A la différence des analyseurs relativement complexes cités précédemment, les capteurs chimiques développés actuellement sont généralement des systèmes simples constitués d'une couche sensible permettant la reconnaissance de l'agent chimique avec lequel elle interagit sélectivement et d'un transducteur qui transforme cette interaction chimique en un signal physique mesurable⁵⁴. Un schéma général décrivant succinctement ce type de capteur est reporté sur la figure I.4.

Les avantages principaux des capteurs chimiques sont : leur faible encombrement, leur faible consommation énergétique, leur faible coût et des temps de réponse relativement courts^{54,55}. Tous ces avantages en font des instruments idéaux pour les mesures sur site des agents chimiques. Par contre, l'analyse de mélanges complexes nécessite l'emploi d'un grand nombre de capteurs sélectifs à chaque espèce du mélange.

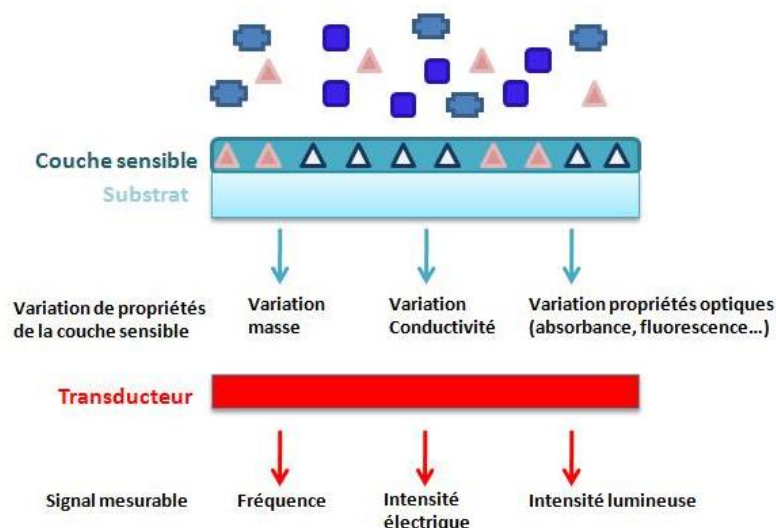


Figure I.4: Schéma de principe d'un capteur chimique

2.3.2 Les couches sensibles

Divers matériaux, molécules ou biomolécules sondes sont synthétisés pour réagir sélectivement avec des cibles à détecter. Les performances du capteur chimique dépendent fortement des propriétés de cette couche, en particulier de sa capacité à reconnaître une molécule spécifique dans un mélange complexe. La nature de l'affinité se formant entre le revêtement et le composé cible affecte également la sensibilité du capteur. Le tableau suivant résume quelques exemples de couches sensibles à divers composés.

Tableau I.8: Les couches sensibles associées aux différentes cibles

Nature de la couche	Exemples	Cibles à détecter
Polymère	Poly(2-	Eau, méthanol, éthanol

	hydroxyethylmethacrylate) ⁵⁶	
	Polydiacrylique ⁵⁷	HCN
	Polyisobutylène ⁵⁸	DMMP
Semi-conducteur	SnO ₂ ⁵⁹ , CuO ⁶⁰	O ₂ , H ₂ O, CO ₂ , toluène, chloroforme
	ZrO ₂ ⁶¹	CO
	ZnO ⁶²	DMMP
Petites molécules	Acide 11-mercaptodecanoïque complexé par Cu ²⁺ (SAM) ⁶³	DMMP
	Acide thiosalicylique ⁶⁴	RDX et PETN
	Molécules avec cavité : AcIn, AcOut ⁶⁵	DMMP
Biomolécules	Colorant de Reichardt ⁶⁶	Benzyl methyl cétone
	D-lactate déshydrogénase ⁶⁷	Détection du D-lactate
	Acétylcholinestérase ⁶⁸ , Butylcholinestérase ⁶⁹	DMMP, Sarin

Ces couches sont associées à des transducteurs et permettent d'atteindre de bonnes sensibilités. C'est le cas par exemple des couches à base de polymères qui sont dotées de propriétés intéressantes telles qu'une forte densité de sites actifs, une bonne stabilité ou une très bonne perméabilité qui favorise la pénétration des molécules. Ces propriétés sont aussi mises à profit dans diverses applications notamment en environnement ou en médecine⁵⁷. Les chaînes polymériques constituées d'alcool fluoré⁷⁰ ou à base de polyéthylènedioxythiophène⁷¹ permettent de détecter de très faibles concentrations de DMMP, allant du ppb à la dizaine de ppt. Les couches sélectives sont généralement déposées à la surface des capteurs par des méthodes compatibles avec les procédés utilisés en microtechnologie. Ces méthodes sont par exemple le dip-coating, le spin-coating ou une simple immersion. La grande diversité des fonctions chimiques existantes permet d'envisager plusieurs types d'interactions avec la cible. Les interactions mises en jeu avec l'espèce à détecter peuvent être de nature faible, telles que les liaisons hydrogène⁷², les interactions π - π ⁷³, les interactions électrostatiques⁷⁴. Ces liaisons faibles peuvent être intéressantes pour garantir les propriétés de réversibilité du capteur. Les liaisons de coordination sont aussi exploitées pour la reconnaissance des molécules⁷⁵.

2.3.3 Les systèmes de transduction

Le principe de transduction est basé sur la variation d'un paramètre au cours de la reconnaissance moléculaire se traduisant par l'apparition ou la modification d'un signal détectable. Plusieurs types de transducteurs existent, ils se différencient par la propriété physique qu'ils exploitent pour réaliser la mesure du signal de détection au cours de la reconnaissance. Ces propriétés physiques peuvent être de nature électrique^{76,77} (changement de propriétés de conduction), électrochimique⁷⁸ (réactions d'oxydo-réduction avec le composé à détecter), optique⁷⁹ (variation de l'indice de réfraction ou de l'absorbance), mécanique⁸⁰ (modification de propriétés mécaniques), gravimétrique⁸¹ (variation de la masse). Quelques

dispositifs de transductions utilisés pour la reconnaissance moléculaire des OPs sont listés dans les paragraphes suivants.

2.3.3.1 La détection conductimétrique

Ce type de capteur est basé sur la variation de conductivité du matériau semi-conducteur (SC), notamment de l'oxyde métallique qui constitue la couche sensible^{54,82}. Dans ce type de système, la variation des propriétés de conduction peut être causée par un dopage du SC ou par une adsorption de l'espèce chimique à détecter à la surface du matériau sensible. Pour les semi-conducteurs de type n, la conductance (G) d'une couche sensible est donnée par l'équation 1. Cette loi suppose que la conductivité des électrons est limitée par une barrière de potentiel à traverser de hauteur eV_s .

$$G = k \cdot \sigma_b \cdot e^{\left(\frac{-eV_s}{k_b T}\right)} \quad \text{Equation. 1}$$

Avec :

k : facteur géométrique

σ_b : conductivité de cœur des matériaux (des grains)

V_s : courbure de bande en surface des matériaux (grain)

L'équipe de Tomchenko a utilisé des capteurs chimiques à base de divers films d'oxydes métalliques cristallisés. Les oxydes reportés dans l'étude sont le SnO_2 , le WO_3 , In_2O_3 et le CuO pour la détection des neurotoxiques, des vésicants et de leurs simulants (DMMP et DCP) en absence et en présence d'interféroents (diesel, méthanol, hexane)³⁹. Ils ont montré que les capteurs présentaient tous une bonne sensibilité pour la détection des simulants d'agents chimiques, et que cette sensibilité était davantage exaltée (10 ppb) en présence d'agents réels (Sarin et Soman). Ces résultats ont été expliqués par le fait que l'adsorption dissociative du Sarin ou du Soman s'accompagne d'une perte du groupement méthyle à la surface des différents semi-conducteurs, ce qui modifie considérablement les propriétés électroniques du capteur. Etant donné que le DMMP possède un nombre plus faible de groupements méthyle, il est de ce fait moins réactif que le Sarin et le Soman. Par ailleurs, ils ont aussi constaté que la résistance des semi-conducteurs de type n (SnO_2 , WO_3 et In_2O_3) diminue tandis que celle du type p (CuO) augmente.

Cependant, malgré le fait que les seuils de détection atteints par ces capteurs soient inférieurs à la concentration IDLH de la plupart des organophosphorés (30 ppb pour le sarin), sauf celui du VX (2,7 ppb), ils présentent le désavantage d'être uniquement actifs à très haute température (entre 200 et 400 °C), des conditions assez éloignées des conditions de terrain. Ils sont aussi très peu spécifiques. Un système constitué de plusieurs capteurs spécifiques alignés a été développé pour essayer de s'affranchir de ce problème.

2.3.3.2 La détection capacitive

Elle repose sur la variation des propriétés diélectriques d'une couche sensible (le plus souvent un polymère) dérivant de l'adsorption d'un analyte à sa surface⁸³. La capacité électrique se détermine en fonction de la charge (Q) et de la tension (U) appliquée au système.

$$C = \frac{Q}{U} \quad \text{Equation. 2}$$

Plusieurs études ont démontré l'efficacité de ce type de capteur dans la détection de composés organiques volatils, de toxiques industriels chimiques et de vapeur d'eau^{84,85}. Ces capteurs ont aussi été mis en œuvre pour la détection d'organophosphorés, le DMMP, le malathion, et le VX⁸⁵. Dans l'étude, la couche sensible est constituée de nanotubes de carbone, ce matériau a été choisi à cause de ses bonnes propriétés de conduction et pour ses propriétés physiques remarquables. La sélectivité du capteur a été améliorée en greffant à la surface de ces nanotubes de carbone des polymères (polyethylene oxydé, polydiméthylsiloxane fonctionnalisé) ou des dérivés de thiourée qui peuvent interagir avec les agents chimiques par des liaisons hydrogène. Les capteurs ainsi fabriqués ont une limite de détection de 260 ppb pour le DMMP et 100 ppb pour le VX. Ce sont des seuils de détection largement supérieurs à la concentration IDLH des agents chimiques (2,7 ppb pour le VX et 30 ppb pour le sarin).

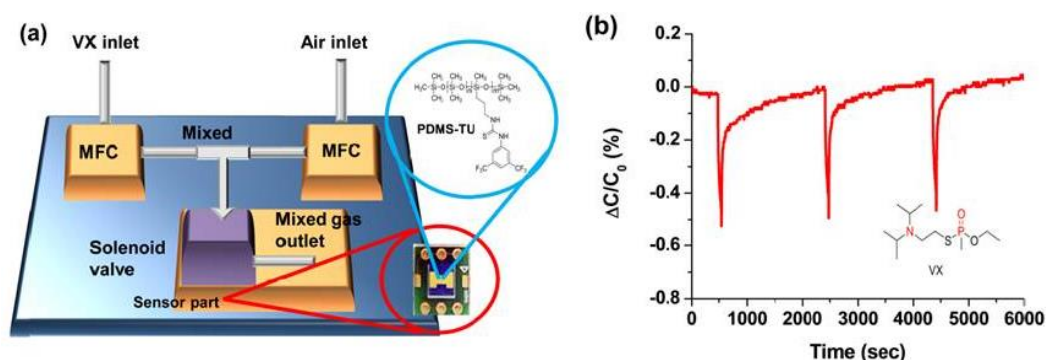


Figure I.5: (a) Représentation schématique du système de génération du VX et du capteur à base de nanotubes de carbone fonctionnalisés (b) Variation de la capacité du capteur exposé à un gaz contenant 100 ppb de VX.

Des polymères contenant diverses fonctions chimiques (alcool (OH), cyano (CN), ou fluorocarboné (CF₃), amine (NH₂)) ont aussi été employés comme matériau sensible de ces capteurs pour la reconnaissance moléculaire des organophosphorés⁸⁶ (Figure I.6). Les limites de détection obtenues sont résumées dans le tableau de la figure I.6. Les limites atteintes avec cette technique demeurent supérieures au seuil IDLH du Sarin qui est de 0,1 mg.m⁻³.

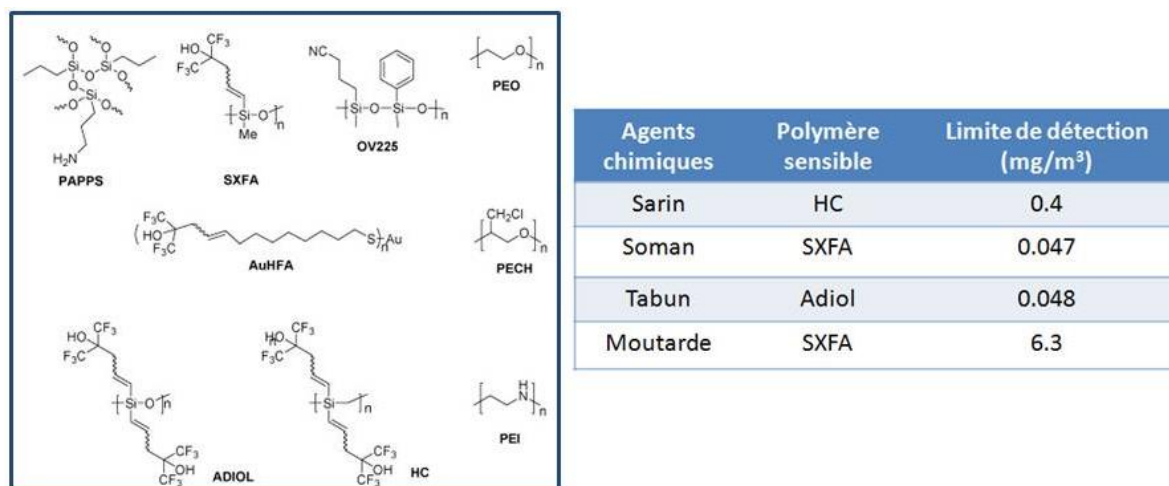


Figure 1.6 : Polymères utilisés pour la détection des organophosphorés et limites de détection atteinte vis-à-vis de différents agents⁸⁶

2.3.3.3 Les capteurs électrochimiques

L'un des capteurs les plus étudiés dans ce domaine est le capteur ampérométrique⁸⁷. Ce capteur mesure le courant limite de diffusion lors de l'oxydation ou de la réduction d'un gaz dissous dans un électrolyte spécifique^{54,87}. Le courant d'électrolyse ainsi mesuré est directement proportionnel à la quantité de gaz dans l'atmosphère. Le capteur ampérométrique est muni de trois électrodes (référence, travail et contre-électrode), d'un électrolyte liquide et d'une membrane perméable au gaz. Généralement, ce type de capteur est déployé pour la détection des gaz comme NO₂, H₂, O₃. Ces capteurs ont aussi été appliqués pour la détection d'organophosphorés en suivant l'inhibition de l'activité du butyrylcholinestérase en présence du Sarin⁶⁹. Pour cela, l'enzyme a été immobilisée sur une électrode de graphite modifiée avec le bleu de Prusse. Ce capteur portable a été testé avec un flux d'air contenant le gaz Sarin, un seuil de détection de 0,1 mg.m⁻³ a pu être atteint pour un temps d'incubation de 30 secondes. Le degré d'inhibition de l'enzyme mesuré est de 34 %, il démontre la forte sensibilité du biocapteur. Toutefois ce type d'enzyme présente souvent des problèmes de stabilité, de coût et de stockage qui limite son usage sur une longue période.

L'équipe de Liu a reporté la détection en phase liquide de 1 mg.m⁻³ de pesticides organophosphorés (parathion, paraoxon et fenitrothion) et de neurotoxiques à partir d'une électrode sur laquelle des nanoparticules d'oxyde de zirconium ont été déposées⁸⁸. Les auteurs ont exploité la bonne affinité de la zircone avec les groupements phosphates présents dans les composés OPs. La méthode électrochimique mise en jeu dans l'étude était la détection par voltamétrie à onde carrée. Il existe aussi d'autres méthodes de détection électrochimique comme la potentiométrie qui permet de mesurer, à l'équilibre, le potentiel d'une électrode en contact avec une solution contenant l'ion ou l'espèce à détecter par rapport à une électrode de référence.

Les techniques électrochimiques sont des méthodes de détection simples, rapides et peu onéreuses. En revanche, elles manquent souvent de sélectivité et de sensibilité et la plupart du

temps elles sont adaptées pour les études en milieu liquide⁸⁹. De plus, les espèces à détecter doivent être soit électroactives ou être impliquées dans des réactions d'oxydo-réduction, ce qui est de loin le cas de tous les OPs. C'est donc une mesure de détection indirecte.

2.3.3.4 Les capteurs optiques

Plusieurs méthodes spectroscopiques sont associées à des systèmes de détection d'agents chimiques ou biochimiques. Ces capteurs exploitent les propriétés optiques telles que la mesure d'absorbance⁹⁰, la fluorescence⁹¹, la chimi-luminescence⁹² ou la résonnance plasmonique de surface⁹³ etc... Un exemple qui illustre spécifiquement la mesure d'absorbance comme système de transduction est l'étude menée par Pavlov et son équipe⁹⁴. Dans l'étude, la thiocholine joue le rôle d'agent réducteur des ions AuCl_4^- pour la nucléation et la croissance des nanoparticules d'or. Les auteurs expliquent que la diminution de l'intensité de la bande plasmonique des nanoparticules d'or et le shift de celle-ci vers les basses longueurs d'onde, découlent de la présence du paraoxon, un simulant de neurotoxiques. En effet, ce simulant inhibe l'activité de l'acétylcholinestérase qui est l'enzyme responsable de l'hydrolyse de l'acétylcholine en thiocholine.

Par ailleurs, les propriétés d'absorption de certains dérivés de colorants azotés tel que le 2-(2-(diméthylamino)-phényl)éthanol possédant une absorbance autour de 410 nm ont été considérablement modifiées suite à un ajout de faibles quantités (0.1 mmol.L^{-1}) de composés modèles d'OPs (le diéthyl chlorophosphaste (DCP), le DFP ou le DNCP)⁹⁵. Cette modulation de couleur a été justifiée par des réarrangements structuraux (cyclisation intramoléculaire) de la molécule de colorant imposée par la réaction d'acylation entre la fonction OH du colorant et le groupement P=O de l'agent organophosphoré.

Pour les capteurs qui mesurent la luminescence, l'interaction entre l'analyte et la couche sensible provoque soit une extinction ou une émission de lumière. C'est ce phénomène qui a été étudié dans les capteurs chimiques à base de lanthanide déployés pour la détection du produit principal de l'hydrolyse du Soman et Sarin, le pinacolyl méthylphosphonate (PMP)⁹⁶. Il est à noter que les lanthanides sont des composés de choix pour la détection en spectroscopie, car ils possèdent d'excellentes propriétés de luminescence, c'est-à-dire des raies d'émission très intenses et des durées de vie d'états excités longues⁹⁷. L'ion europium (Eu^{3+}) en particulier possède une très bonne affinité avec le PMP, ce qui lui permet de former facilement une liaison de coordination avec ce ligand et de modifier également son spectre d'émission. Une limite de détection de 125 ppt de PMP en solution a été atteinte avec un copolymère contenant 3 % du complexe d'euporium, $[\text{Eu}(\text{DMMB})_3(\text{NO}_3)_3]$.

D'autres molécules constituées de complexes organométalliques comprenant des ligands de type BODIPY ont également démontré des résultats notables pour la détection sensible par fluorescence des cyanate (CN^-) en solution, le CN étant un des ligands du Tabun⁹⁸. Une étude plus récente a été menée sur la détection des traces de DCP par fluorescence à l'aide des nanofibres poreuses de carbazole-pyridine⁹⁹. Un quenching de fluorescence des nanofibres et un transfert de charge intramoléculaire conduisant à une exaltation de la fluorescence du dérivé de pyridine-phosphaté formé ont été observés en présence de ce simulant d'OPs. La concentration limite de 4 ppb de DCP a été détectée avec cette méthode en phase gazeuse grâce

à la bonne diffusion des excitons formés et à la facilité d'adsorption et de diffusion de l'analyte à travers la porosité des fibres. Toutefois le phénomène observé n'est pas réversible, limitant ainsi l'usage multiple des nanofibres.

2.3.3.5 Les capteurs gravimétriques

Ils s'assimilent parfaitement aux dispositifs de transduction tels que les résonateurs ou un cristal piézoélectrique qui permettent de détecter de faibles variations de masse de la couche sensible^{100,101}. Dans cette classe de capteurs, on retrouve par exemple la microbalance à quartz, les capteurs acoustiques SAW (*Surface Accoustic Wave*) et les microleviers.

2.3.3.5.1 La microbalance à quartz (QCM)

La grandeur physique étudiée dans ce type de capteur est la fréquence de vibration d'un matériau piézoélectrique (lame de quartz) positionnée entre deux électrodes. Cette fréquence permet ensuite d'accéder à la masse d'analyte déposée à la surface de la QCM^{54,101}.

Un matériau piézoélectrique a la possibilité de se polariser électriquement sous l'action d'une force mécanique, on parle d'effet direct. Dans le cas inverse, il peut aussi se déformer et modifier ses propriétés mécaniques sous l'effet d'un champ électrique¹⁰². En effet, lorsqu'un champ électrique alternatif est appliqué aux extrémités des deux électrodes entourant la microbalance, par effet piézoélectrique, la lame de quartz se déforme et vibre à une fréquence qui dépend de ses paramètres géométriques. La fréquence d'oscillation est reliée à la variation de la masse, à la surface du quartz oscillant, par l'équation de Sauerbrey⁵⁵. Cette fréquence est généralement comprise entre 3 et 20 MHz.

$$\frac{\Delta f}{f_0} = K \cdot m_{ads} \quad \text{Equation. 3}$$

Avec F_0 : la fréquence nominale du quartz (Hz),

ΔF : la variation de fréquence du quartz due à la détection du gaz (Hz),

K : une constante de proportionnalité caractéristique de la microbalance utilisée (kg^{-1}),

m_{ads} : la masse de gaz adsorbé (kg)

Généralement, la microbalance de quartz est recouverte d'une couche sensible pour favoriser l'adsorption de l'analyte. La modification de fréquence générée par la masse du dépôt permet la détection d'espèces chimiques. Les QCM sont utilisés dans diverses disciplines et notamment en détection de gaz toxiques. A titre d'exemple, une zéolithe¹⁰³ modifiée avec des ions Cu^{2+} a été déposée sur une QCM pour permettre la détection spécifique de 100 ppb de DMMP grâce à la formation de la liaison $\text{P}=\text{O}-\text{Cu}^{2+}$. Cette technique peut mesurer des variations de masses de l'ordre du nanogramme, cependant sa sensibilité reste limitée à cause des forts amortissements qu'elle peut subir dans les conditions réelles¹⁰¹.

2.3.3.5.2 Les capteurs SAW (Surface Acoustic Wave)

Ce sont des systèmes qui exploitent la variation de propagation d'une onde acoustique de surface pour la détection d'un analyte. Comme dans l'approche précédente, un matériau piézoélectrique, typiquement le quartz est excité *via* deux électrodes en configuration de peignes interdigités (IDT), pour créer une onde acoustique qui se propage sur toute la surface du cristal^{104,105} (Figure I.7). La différence de polarisation entre deux peignes successifs génèrent des contraintes mécaniques à la surface du matériau par effet piézoélectrique : le système est ainsi mis en résonance à une fréquence donnée. Dans ce cas précis, c'est la variation de la fréquence de résonance du dispositif qui est suivie au cours du temps¹⁰⁶.

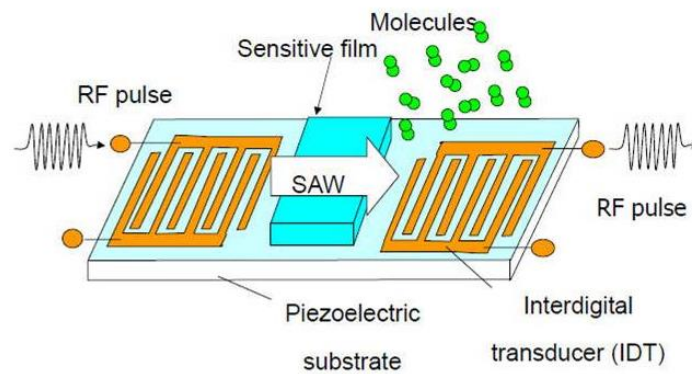


Figure I.7 : Un exemple conventionnel de Capteur SAW

Notons que, cette perturbation de propagation de l'onde provient généralement de l'interaction entre la surface du matériau et le composé à détecter, ce qui modifie localement les propriétés mécaniques et peut augmenter le temps que l'onde met pour parcourir le transducteur. La fréquence de résonance dépend directement du pas entre les peignes interdigités et la vitesse de propagation des ondes acoustiques dans le matériau. Les ondes acoustiques peuvent être perturbées par d'autres phénomènes d'ordre viscoélastique ou acousto-électrique. Une équation générale permet de rassembler les trois phénomènes cités précédemment. L'équation 4 ne prend en compte qu'une modification de la fréquence de l'onde acoustique causée par la variation de masse¹⁰⁷.

$$\Delta f = - \frac{c_m \cdot f_0^2}{s} \Delta m \quad \text{Equation. 4}$$

Où Δf : différence de fréquence en Hz
 f_0 : fréquence de résonance en Hz
 C_m : facteur de sensibilité massique
 S : densité massique de la surface

On distingue les résonateurs SAW et les transducteurs SAW à ligne retard, ces derniers sont les transducteurs les plus utilisés¹⁰⁸. De façon générale, les SAW sont très employés

comme filtre haute fréquence dans le traitement du signal pour la télévision et la téléphonie¹⁰⁵. Ils sont aussi largement employés pour la détection des composés organiques volatils⁷², des explosifs¹⁰⁹ et des composés biologiques¹¹⁰. Comparé à la microbalance à quartz, des sensibilités de l'ordre du picogramme peuvent être atteintes avec les SAW car ils possèdent des fréquences de vibration plus élevées (GHz)⁵⁵. L'équipe de M.C. Horrillo a utilisé ce type de dispositif fonctionnalisé avec un polymère à base de carbowax avec une limite de détection de 40 ppb pour le DMMP¹¹¹. Une couche moléculaire d'acide 11-mercaptodécanoïque a été greffée sur une surface d'or recouvrant le SAW pour permettre la détection de 0,5 mg.m⁻³ de DMMP¹¹². Ces concentrations sont supérieures aux seuils IDLH des OPs.

De manière générale, chacune des techniques de détection (usuelles, ou en développement) des OPs listées ci-dessus sont limitées par au moins un inconvénient, c'est-à-dire, soit une faible sélectivité ou sensibilité, une irréversibilité, le coût, un temps de réponse long, la complexité et la taille de l'équipement, des conditions opératoires non adaptées (liquide, haute température), la nécessité d'un personnel qualifié ou la miniaturisation. Tous ces facteurs ont amené les chercheurs de ce domaine à développer de nouvelles solutions pour la détection fiable, sensible, rapide et portable des OPs.

Si les transducteurs SAW et les QCM sont classés dans la catégorie des capteurs gravimétriques, ils en existent bien d'autres. Dans le paragraphe qui suit, nous détaillerons plus spécifiquement **un capteur micromécanique de type microlevier** qui sera le capteur étudié dans ces travaux de thèse. En effet, ce sont des microcapteurs qui peuvent être sensibles à des quantités de matière extrêmement faibles et difficilement détectables par d'autres techniques conventionnelles comme les SAW ou les QCM^{101,113}.

3. Les microleviers

Qualifiés comme étant les moins complexes parmi les systèmes microélectromécaniques¹¹⁴, les microleviers ou micropoutres sont de petits objets de taille micrométrique, utilisés en imagerie et en détection. Ils sont fabriqués à partir de silicium monocristallin dopé ou du nitrure de silicium par des techniques classiques de microfabrication et lithographie développées en salle blanche¹¹³. Les microleviers ont fait surface lors de la découverte de la microscopie à force atomique (AFM) par Binnig et Rohrer¹¹⁵ dans les années 80.

En effet, l'AFM est une technique microscopique à sonde locale qui permet d'observer le relief de tout type de matériau (organiques, inorganiques, biologiques...etc.) par le biais d'une pointe nanométrique présente à l'extrémité d'un microlevier. La pointe balaye la surface de l'échantillon et subit de la part des atomes de cette surface des interactions attractives ou répulsives qui entraînent la déflexion du microlevier. Cette déflexion est mesurée par la mesure de la déviation d'un faisceau laser qui est réfléchi sur le levier, une photodiode divisée en 4 cadrans permet de collecter le signal réfléchi comme le montre la figure I.8a. Des forces avoisinant le piconewton peuvent ainsi être détectées par l'AFM afin de pouvoir reconstruire de façon indirecte une image topographique.

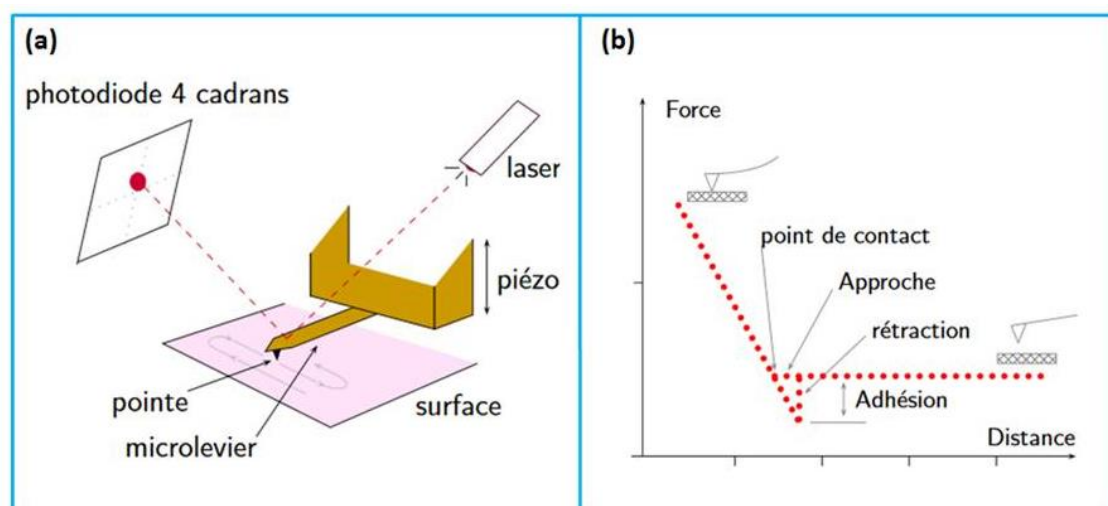


Figure I.8: (a) Schéma de principe d'un microscope à force atomique (b) Exemple de courbe force-distance permettant d'obtenir la force d'adhésion pointe-échantillon

Les principales méthodes d'accès à la topographie d'un échantillon est le mode contact et le mode *tapping* ou oscillant. Dans le mode contact, la pointe est continuellement en contact avec la surface à imager, alors que dans le mode *tapping*, le levier est excité à sa fréquence de résonance et ce dernier entre en contact périodique avec la surface dépendamment de son oscillation. Grâce à ces deux configurations, on peut mesurer soit des forces de friction ou des forces d'adhésion en réalisant des opérations de type approche-retrait d'une pointe travaillant en régime statique à la surface de l'échantillon. Ce dernier cas permet d'accéder à des informations sur les caractéristiques force-distance illustrées sur la Figure I.8b. C'est à partir de ces différentes approches qu'est née la possibilité d'utiliser le levier comme véritable capteur de force ou de masse¹¹⁶.

Ainsi, les microleviers ont suscité un intérêt considérable pour la détection dans diverses disciplines, que ce soit dans le domaine de la biologie, la biochimie, la physico-chimie ou la médecine¹¹³. Des leviers capables de détecter des variations de masse de l'ordre de l'attogramme¹¹⁷ (10^{-18} g) ou du zeptogramme¹¹⁸ (10^{-21} g) ont déjà été reportés. En dehors du fait qu'ils soient capables d'atteindre des sensibilités inédites avec une très bonne précision, les microleviers allient à la fois une détection ultra-rapide, réversible et bas coût^{114,119}. Ils ont aussi l'avantage de pouvoir être fabriqués en grande quantité en salle blanche. Très peu encombrants, ces capteurs offrent aussi la possibilité d'être rapidement déployés sur le terrain. Leurs faible taille et poids rendent possible la miniaturisation du système de détection complet (< 500 g) sans perte notable de performances (résolution et sensibilité)^{66,120}. Ils peuvent être appliqués pour la détection de tout type de molécules, comparés à certains capteurs chimiques qui nécessitent beaucoup plus de spécificités telles que les propriétés de luminescence (capteurs colorimétriques) ou l'électroactivité des espèces (capteurs électrochimiques). Cette méthode de détection est par conséquent très prometteuse pour la détection d'agents chimiques de guerre, particulièrement les OPs, car ils peuvent satisfaire la quasi-totalité des critères (reportés dans le tableau I.6) que doit avoir un capteur de gaz toxiques. C'est l'ensemble de ces raisons qui ont

motivé le choix de ce capteur gravimétrique pour la détection des molécules organophosphorés en phase gazeuse dans ces travaux.

3.1 Principe de détection

Il repose sur la modification des propriétés mécaniques d'une micropoutre de silicium causée par une réaction chimique entre la couche sensible déposée sur le levier et un analyte¹²¹. Cette couche sensible peut être un polymère¹²², une couche moléculaire auto-assemblée¹²³ ou des nanostructures^{124,125}. Les leviers sont des microstructures polyvalentes, il est donc possible de les utiliser selon deux modes de fonctionnement, soit en régime statique ou en régime dynamique, les paramètres mécaniques intervenant dans la sensibilité n'étant pas les mêmes¹¹³. Les deux régimes de fonctionnement permettent alors d'obtenir des informations complémentaires. En mode statique, on détermine une variation de contraintes de surface à l'aide des leviers alors qu'en mode dynamique, une estimation de la masse détectée peut être faite.

• Régime statique

Généralement, un microlevier comprend deux couches, une couche fonctionnalisée (face avant) pour le piégeage des molécules et une couche structurale (face arrière) qui assure la transduction mécanique (Figure I.9). Notons, qu'il existe des contraintes intrinsèques résiduelles dans les microleviers, elles proviennent soit d'une expansion thermique ou d'un changement de conditions physico-chimiques ou encore du procédé de microfabrication du levier en lui-même. L'adsorption de molécules sur la couche fonctionnalisée du microlevier opérant en régime statique provoque une elongation de la couche structurale et engendre donc une variation des contraintes surfaciques entre les deux couches, on parle généralement d'effet bilame¹²⁶.

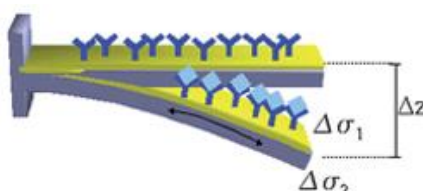


Figure I.9 : Déflexion d'un microlevier fonctionnant en mode statique avant et après adsorption d'un analyte

Si le stress généré lors de l'interaction entre la couche fonctionnalisée et l'analyte n'est pas compensé sur la face opposée du levier, ce dernier réagit en se courbant¹²⁷. Ce phénomène décrit la déflexion statique du microlevier due à une modification de contraintes à l'interface micropoutre-couche sensible^{121,128}. Pour quantifier ce phénomène, une modification de la formule de Stoney a été faite par Schliegel, car l'équation de Stoney décrivait uniquement les contraintes de surface d'un film mince déposé sur une surface métallique. Or, dans le cas du microlevier, une partie de la poutre est encastree dans le support et l'autre partie est libre. L'équation 5 prenant en compte ce paramètre permet de déterminer la déformation du levier à partir du différentiel de contraintes qui se crée entre les deux faces du levier¹²⁹.

$$\Delta z = \frac{3(1-\nu) L^2}{E h^2} \Delta \sigma \quad \text{Equation. 5}$$

Où Δz : déflexion du microlevier
 ν : coefficient de poisson de la structure
 L : longueur de la poutre
 E : module d'Young
 h : épaisseur du levier
 $\Delta \sigma$: différentiel de contraintes entre les deux faces de la poutre

Les mesures de variations de contraintes surfaciques ont déjà été effectuées sur un microlevier recouvert d'une couche d'or (sur une seule face). Les auteurs ont suivi en temps réel la formation d'une couche moléculaire d'alcane thiol à la surface de l'or¹³⁰. Ils ont démontré que la modification des contraintes à l'interface des deux couches était liée à la longueur de la chaîne alkyle. La détection des composés organiques volatils tels que les vapeurs d'acide fluorhydrique (HF) a été reportée à l'aide d'un microlevier fonctionnant également en régime statique¹³¹.

- **Régime dynamique**

Dans ce mode de fonctionnement, les microleviers sont considérés comme des oscillateurs mécaniques, ils sont mis en résonance à une fréquence correspondant à l'un de leurs modes de vibration fondamentaux en utilisant un actionneur. Il existe différents modes fondamentaux de vibration des leviers, à savoir, les modes de vibration dans le plan et ceux hors du plan¹³². La vibration en flexion et la vibration en torsion sont les modes hors du plan tandis que les vibrations longitudinales et transversales sont des modes dans le plan^{133,134}. On distingue également des modes propres d'ordre supérieur au fondamental, ces modes sont situés à plus haute fréquence que le mode fondamental. Dans la plupart des cas, c'est le mode de vibration en flexion représenté sur la figure I.10 qui est exploité en détection car il est le mode fondamental le plus facile à exciter et à observer lors d'une éventuelle variation de mouvement.

Au cours d'une mesure de détection, l'adsorption de l'analyte à la surface de la couche spécifique du microlevier entraîne une augmentation de sa masse totale et par conséquent une chute de sa fréquence de résonance. En mesurant la fréquence de résonance d'un microlevier avant et après exposition à l'analyte, il est possible de déterminer la masse de l'analyte qui a été adsorbé au niveau de la couche sensible.

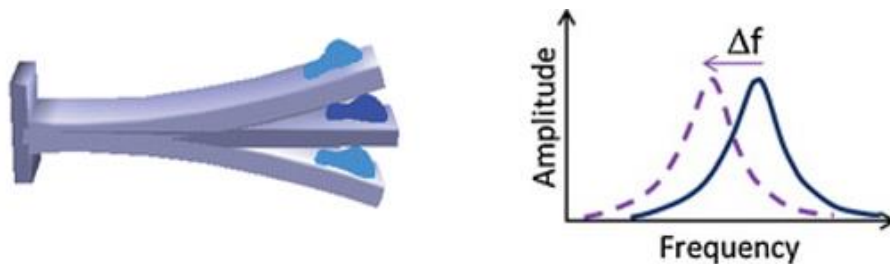


Figure I.10 : Diminution de la fréquence de résonance d'un microlevier fonctionnant en régime dynamique

Un balayage en fréquence permet de relever le spectre en amplitude et en phase dont la fréquence de résonance correspondante à l'amplitude maximale sera extraite. La fréquence dépend des paramètres géométriques du levier et de ses caractéristiques mécaniques. La forme simplifiée de la fréquence de résonance¹³⁵ dérivant du principe d'Hamilton qui gouverne le mouvement de vibration d'un microlevier de forme rectangulaire est donnée par la formule suivante :

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m^*}} \quad \text{Equation. 6}$$

Avec k , la constante de raideur du levier en N.m^{-1} et m^* , la masse équivalente du microlevier.

La constante de raideur rend compte de l'élasticité ou de la rigidité de la poutre, elle dépend du module d'Young (E), du moment d'inertie de la microstructure (I) et des paramètres géométriques du levier, c'est-à-dire la longueur (L), l'épaisseur (h) et la largeur (w).

$$k = \frac{3EI}{L^3} \quad \text{Equation. 7}$$

$$I = \frac{wh^3}{12} \quad \text{Equation. 8}$$

La masse équivalente m^* , quant à elle, est déterminée à partir de la masse de la micropoutre (m) et d'un facteur géométrique (n_n) qui dépend de la forme de la poutre et du mode de vibration considéré. λ_n est une caractéristique sans dimension qui désigne une valeur propre du mode de vibration¹²¹. (mode 1 : $\lambda_n = 1.875$, mode 2 : $\lambda_n = 4.694$, mode 3 : $\lambda_n = 7.855$)

$$m^* = m \cdot n_n = \frac{3m}{\lambda_n^4} \quad \text{Equation. 9}$$

Comme décrit dans la figure I.10, après l'adsorption de l'analyte à la surface, la fréquence f_0 du microlevier est modifiée en une nouvelle fréquence notée f_1 , la variation de masse (Δm) associée est estimée à partir de l'équation (12) ci-après¹³⁶. On considère généralement que l'adsorption ou la désorption de la molécule organique ou du polymère à la surface du levier ne modifie pas considérablement sa constante de raideur.

$$f_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_1}} \quad \text{Equation. 10}$$

$$m_1 = m_0 + \Delta m \quad \text{Equation. 11}$$

$$\Delta m = \frac{k}{4\pi^2} \left(\frac{1}{f_1^2} - \frac{1}{f_0^2} \right) = m_0 \left(\frac{f_0^2}{f_1^2} - 1 \right) \quad \text{Equation. 12}$$

Avec m_0 , la masse du levier avant l'adsorption et m_1 , la masse du levier après l'adsorption.

D'après l'équation 13, pour améliorer la sensibilité massique d'un levier, il faudrait utiliser des leviers qui ont une fréquence élevée et une faible masse. La sensibilité massique du levier est déterminée selon la formule suivante¹³⁷ :

$$S_m = -\frac{f}{2m} \quad \text{Equation. 13}$$

On associe également à la résonance l'amplitude et la forme du pic pour déterminer la sensibilité d'un levier. Ces deux paramètres permettent d'évaluer le facteur de qualité du levier (*Q-factor*). Il se détermine à partir du rapport entre la fréquence de résonance et la largeur à mi-hauteur du pic de résonance¹³⁸. En effet, ce facteur définit la précision d'une mesure de détection car il est directement lié à la résolution spectrale du pic de résonance (la finesse du pic). Un facteur de qualité élevé signifie une masse minimale détectable faible. Lorsqu'un microlevier est placé dans une atmosphère de gaz, et à fortiori dans du liquide, le facteur de qualité n'est pas aussi élevé que lorsqu'il est placé dans le vide¹³⁹. Dans l'air le *Q-factor* d'un microlevier de silicium peut atteindre 1500 alors que dans l'eau il n'est que de 10, il en résulte par conséquent une faible sensibilité des leviers en milieu liquide¹³².

3.2 Mise en vibration du microlevier

Il est important de rappeler que pour mettre le microlevier en vibration, il est nécessaire de l'exciter à l'aide d'un actionneur approprié. En AFM, on emploie classiquement un dispositif piézoélectrique pour faire vibrer le levier, mais il existe bien d'autres méthodes d'actuation (actionnement électrostatique, électromagnétique, thermoélectrique)¹²¹. Elles peuvent être directement intégrées sur le capteur ou connectées de façon externe au levier comme c'est couramment le cas en AFM.

Dans le cas d'une excitation piézoélectrique, la poutre est montée sur un dispositif capable de mettre le levier en vibration lorsqu'une tension alternative est appliquée à ses bornes. Le levier est ainsi excité à différentes fréquences, ce balayage permet de déterminer la fréquence pour laquelle l'amplitude de vibration est maximale. La déformation de la poutre se réalise aussi de façon électrostatique, en faisant passer une forte tension électrique entre une électrode placée sur une partie fixe du support et une autre électrode placée sur l'une des faces du microlevier. Quant à l'excitation électromagnétique, elle fait intervenir une force de Laplace qui s'exerce sur la micropoutre pour la déformer. Cette force est générée grâce au champ magnétique qui est appliqué sur la piste conductrice parcourue par un courant électrique, la piste étant déposée à la

surface du levier. En ce qui concerne l'actuation thermique, des échauffements localisés créés par des résistances d'excitation provoquent des contraintes mécaniques dans le microlevier et conduit à sa mise en résonance.

3.3 Méthodes de détection de la courbure ou de la variation de fréquence du levier

Diverses techniques sont utilisées pour détecter la déflexion du microlevier, ces méthodes incluent des méthodes de lecture piezoresistive, capacitive, piézoélectrique et optique. La méthode de lecture choisie doit être en coordination avec la méthode de mise en résonance.

Détection piezo-resistive¹¹³ : un matériau piézo-résistif (silicium monocristallin dopé) est intégré au niveau de la surface du microlevier pour mesurer la variation de contraintes engendrées par la déflexion du microlevier. Ce changement de contrainte génère une force qui s'applique directement sur la piézo-résistance et modifie ainsi sa résistance. La variation de résistance est alors mesurée *via* un pont de Wheatstone préalablement intégré dans le système micromécanique. La résistance obtenue est ensuite corrélée à la déflexion du levier. Cette méthode est très adaptée pour monitorer un ensemble de microleviers alignés, mais sa résolution est limitée à la détection d'une déviation nanométrique.

Détection capacitive¹⁴⁰ : elle est basée sur la mesure de capacité entre deux électrodes placées en vis-à-vis, l'une sur le microlevier et l'autre électrode placée sur le support. La déflexion du levier cause une variation de la capacité du condensateur plan. La capacité obtenue est reliée au profil de déflexion du levier. La distance entre les deux électrodes doit être la plus faible afin de maximiser la sensibilité de la détection. Ce type de détection est limité en phase liquide à cause des courants faradiques qui existent entre les deux électrodes capacitatives. Cependant, elle est efficace pour détecter les faibles déviations de microleviers en phase gaz.

Détection piézo-électrique¹⁴⁰ : cette méthode peut servir à la fois pour l'actionnement et pour la lecture de la vibration du levier. Un film piézoélectrique est déposé sur le levier, la déflexion du levier induit une variation de la tension électrique aux bornes du piézo-électrique.

Les techniques ci-dessous ont l'avantage d'être directement intégrées sur le microlevier, elles sont qualifiées de méthodes *in situ* et sont largement employées dans les systèmes microélectromécaniques (MEMS). Toutefois, elles sont loin d'être aussi sensibles que la méthode de détection optique que nous allons détailler par la suite.

Détection optique¹⁴¹ : c'est la méthode la plus utilisée pour quantifier la déflexion statique ou dynamique des microleviers car elle offre une excellente résolution latérale et une simplicité de mesure. Il est possible de mesurer les courbures de l'ordre de l'Angström. Cette technique emploie un faisceau laser ($600 < \lambda < 700$ nm) de très faible puissance (environ 0,2 mW) pour éviter l'altération de la couche sensible ou de l'analyte pendant la mesure. Le faisceau laser focalisé sur l'extrémité libre du microlevier est réfléchi sur un détecteur sensible à la position (PSD), le mouvement mécanique du levier fait varier la position du laser sur le PSD. Le détecteur de position qui est une photodiode segmentée en 4 cadrans est réglé de manière à enregistrer un déplacement vertical ou horizontal du spot laser. La photodiode

convertie l'énergie lumineuse qu'elle reçoit sur chaque segment en un signal électrique (photocourant) qui peut être comparé, amplifié et affiché.

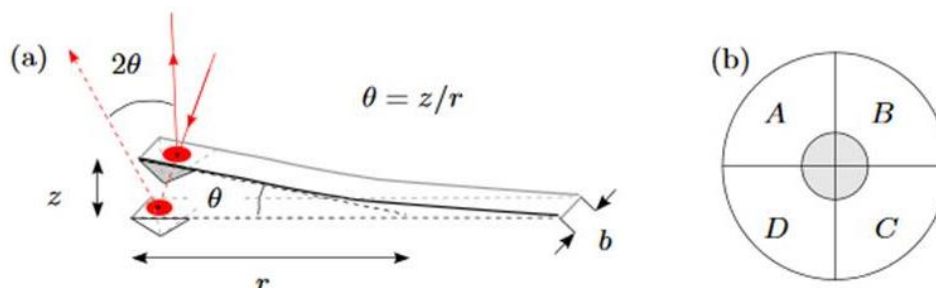


Figure I.11 : Lecture optique de la déflexion d'un microlevier à l'aide d'une photodiode

La différence entre les intensités des photocourants mesurées $(I_A + I_B) - (I_D + I_C)$ normalisée à l'intensité totale représente la déflexion angulaire. La différence $(I_A + I_D) - (I_B + I_C)$ détermine l'angle de torsion du levier. La déviation angulaire Θ est reliée à la déflexion verticale du levier par l'expression suivante¹⁴².

$$\Theta = \frac{3z}{2L} \quad \text{Equation. 14}$$

Pour mesurer la fréquence de résonance du levier, un balayage est effectué dans un domaine de fréquence où la micropoutre est excitée via un signal électrique sinusoïdal par l'intermédiaire d'un piézoélectrique. La comparaison entre le signal d'excitation et le signal reçu par la photodiode permet de déterminer la phase du signal où l'amplitude de vibration du levier atteint une valeur maximale. Généralement, lorsque la déflexion est à son maximum, on considère qu'on est à la résonance, cette déflexion permet de déterminer l'amplitude du résonateur.

3.4 Exemples d'utilisation du microlevier comme capteur

La vapeur d'eau a été détectée en utilisant des microleviers recouverts par des composés hygroscopiques tels que la gélatine ou l'acide phosphorique¹⁴³. La couche d'or est souvent reportée dans la littérature comme couche sensible des microleviers pour la détection d'un certain nombre de composés ou pour une post-fonctionnalisation via les thiols.

A titre d'exemple, l'utilisation de microleviers recouverts par une couche d'or s'est avérée efficace pour la détection des traces de mercure par une formation d'amalgame métallique (Au-Hg)¹⁴⁴. Ce capteur est limité par un usage unique car il y a une affinité forte entre le mercure et l'or à température ambiante qui rend le capteur irréversible. Néanmoins, la réversibilité du capteur peut être rétablie à partir de 150 °C. Un autre point positif est qu'aucune modification de fréquence n'a été observée pour ce capteur en absence de couche d'or, ce qui démontre sa spécificité pour le mercure. Dans cette étude, la fréquence de résonance augmente avec le temps d'exposition à cause de l'augmentation de la constante de raideur du levier résultant de l'amalgame métallique formé, ce qui masque significativement ainsi l'effet de l'ajout de masse.

Comme autre exemple, des microleviers fonctionnalisés avec une couche moléculaire de 4-mercaptobenzoïque *via* un film d'or ont révélé une très bonne efficacité pour la détection des vapeurs d'explosifs tels que le RDX et le PETN⁶⁴. Les limites de détection de l'ordre du ppt ont été atteintes en quelques secondes et de façon réversible. Les auteurs ont justifié un tel résultat par la formation d'interactions hydrogène entre les groupements carboxyliques de la couche spécifique du levier et les groupements nitro (NO₂) des explosifs.

Les microleviers sont aussi employés pour la détection en milieu liquide. Des composés organiques volatils (aniline, acide acétique) ont été détectés dans ces conditions avec une couche de silice mésoporeuse fonctionnalisée par des molécules spécifiques à chaque composé¹⁴⁵. La détection du DMMP a été réalisée en solution avec des microleviers fonctionnalisés avec un complexe de Cu²⁺/L-cystéine¹⁴⁶. Cette couche s'est révélée sensible et sélective vis-à-vis de faibles concentrations (10⁻¹⁶ mol.L⁻¹) du simulant de neurotoxique, une forte liaison de coordination entre les groupements phosphorylé de l'OPs et les ions cuivre (II) est à l'origine de cette réponse.

Une concentration de 7,2 ppb de DMMP en phase gazeuse a été détectée par un microlevier fonctionnalisé avec une couche de polymère hyperbranché contenant diverses fonctions actives (fluoré, alcool) et fonctionnant en mode dynamique⁷⁰. Une telle limite a été atteinte grâce à un nombre de sites actifs important de la couche polymérique et à un rapport signal sur bruit très élevé. Ce résultat est l'un des meilleurs ayant été reporté dans la littérature pour la détection du DMMP en phase gazeuse avec des capteurs à base de microleviers.

Notons que les microleviers possèdent une surface de capture plane et très faible (micrométrique) qui limite sa capacité d'adsorption de molécules. Une manière d'augmenter cette surface serait de rendre le silicium constituant le microlevier plus poreux¹⁴⁷ ou d'augmenter la rugosité de surface¹⁴⁸. D'autres auteurs proposent de déposer une couche sensible poreuse d'or pour augmenter la surface spécifique et de ce fait la sensibilité du microcapteur. Des sensibilités plus importantes peuvent ainsi être atteintes si la surface du microlevier est structurée pour augmenter le nombre de sites actifs.

Déposer un film poreux ou faire croître des nanostructures sur le levier pourrait aussi être bénéfique pour augmenter la densité des sites actifs. Les microleviers ont déjà été nanostructurés avec des bâtonnets de CuO et de ZnO pour la détection des composés organiques volatils et d'explosifs^{149,150}. Spitzer *et al.* ont montré qu'il était possible d'atteindre une limite de détection de 0,8 ppt avec des leviers modifiés avec des nanostructures de TiO₂ pour la détection de vapeurs d'explosifs comme le trinitrotoluène¹⁵¹. Ils ont mis en évidence dans cette étude l'impact de la surface spécifique apportée par des nanostructures constituées de nanotubes verticalement alignés de TiO₂ sur les performances du levier. Ils ont de plus suggéré en perspectives, qu'une fonctionnalisation de ces nanostructures avec des groupements spécifiques pouvait apporter une sélectivité aux capteurs vis-à-vis d'un composé cible. C'est cette idée qui a été reprise et qui sera étudiée dans cette thèse, elle sera détaillée plus spécifiquement dans le paragraphe qui suit.

4. Objectifs de la thèse

Dans ces travaux de thèse, on se propose d'étudier la détection des agents organophosphorés neurotoxiques, qui sont les plus dangereux des agents chimiques. Nous avons choisi, comme énoncé dans le paragraphe précédent, un système micromécanique basé sur des microleviers à lecture optique et fonctionnant en régime dynamique pour assurer cette détection. L'objectif ultime étant de pouvoir abaisser considérablement la limite de détection de ces molécules en phase gazeuse, afin de se rapprocher ou d'avoir des limites inférieures aux seuils IDLH (30 ppb pour le Sarin par exemple). Pour cela, une modification de la surface des microleviers sera réalisée afin de lui conférer de meilleures performances.

4.1 Travaux antérieurs menés au laboratoire

La nanostructuration de microleviers a été développée au laboratoire pour la détection des traces d'explosifs¹⁵¹ et plus récemment, elle a été optimisée pour la détection des OPs par Geoffrey Gerer dans sa thèse (soutenue en mars 2019 et financée par la DGA). L'approche abordée dans cette thèse consistait à faire croître des nanotubes de TiO₂ (NTs) sur des microleviers par anodisation électrochimique pour augmenter la surface de capture des leviers. L'anodisation nécessite au préalable le dépôt d'un film épais de titane métallique par PVD (*Physical Vapor Deposition*) à la surface du microlevier, le titane sera par la suite oxydé et dissout dans un milieu fluoré (NH₄F). Les leviers nanostructurés avec cette technique ont révélé des résultats très prometteurs pour la détection des OPs. Cependant le transfert d'une telle synthèse électrochimique vers les procédés utilisés en microélectroniques est difficile à adapter et à mettre en œuvre pour la fabrication en masse de leviers nanostructurés par des NTs de TiO₂.

En effet, les microleviers sont fabriqués en salle blanche par gravure de wafers de silicium monocristallin¹³⁸. Le procédé de gravure consiste à enlever la matière en faisant réagir le wafer avec un agent de gravure (SF₆, Cl₂) de manière à obtenir des microleviers de géométrie bien définie¹⁵². Ainsi, pour produire en masse des microleviers nanostructurés par des nanotubes de TiO₂, il faudrait au préalable réaliser la synthèse des nanotubes sur des wafers de Si (de 3 ou 4 pouces) par anodisation électrochimique avant de réaliser le protocole de gravure pour l'obtention de leviers structurés. Pour cela, un film épais de titane (environ 2 μm) doit être déposé sur le wafer de 3 ou 4 pouces en fonction de la taille du masque de gravure. Des problèmes d'inhomogénéité du film sur le substrat peuvent subvenir, résultant de la large surface du wafer à recouvrir par PVD. Les méthodes de dépôt physiques étant le plus souvent adaptées pour le dépôt de faibles épaisseurs (nanométrique). Ainsi, la mauvaise répartition du film peut modifier la géométrie et l'épaisseur finale des leviers. Ces deux paramètres affectent l'uniformité et le facteur de qualité des leviers et par conséquent la sensibilité de ces derniers¹¹³. Par ailleurs, la grande taille du substrat s'avère également problématique pour l'étape d'anodisation électrochimique. En effet, l'oxydation d'un tel film de titane en milieu fluoré nécessite l'apport de forts courants qui génère des températures élevées au niveau de l'électrolyte. De plus, les ions fluorures sont connus pour attaquer fortement le silicium, il est nécessaire d'appliquer des couches de protection pour réduire ce phénomène pendant l'anodisation, ce qui rend davantage fastidieux et coûteux la nanostructuration des surfaces de

grande taille par électrochimie. Ces inconvénients sont encore des verrous technologiques pour le transfert de la synthèse de nanotubes de TiO_2 par anodisation réalisée sur des substrats centimétriques vers des surfaces plus grandes pour une production à grande échelle de microleviers nanostructurés. C'est ainsi que d'autres méthodes de nanostructuration ont été envisagées, notamment en solution où un transfert d'échelle peut se faire plus aisément.

4.2 Objectifs spécifiques de ce travail

Comme alternative à la nanostructuration du microlevier par électrochimie, nous avons choisi de la faire **en solution, par voie solvo/(hydro)thermale** pour obtenir des nanobâtonnets cristallisés de TiO_2 . Cette méthode de synthèse est simple, versatile et offre un choix plus varié de réactifs comparée à l'anodisation électrochimique qui est limitée à l'usage d'ions fluorures pour l'attaque de la couche d'oxyde et d'un substrat nécessairement conducteur de faible surface. Par ailleurs, la synthèse en solution du TiO_2 peut s'effectuer sur divers types de substrats de tailles variées pouvant atteindre 3 ou 4 pouces, ce qui rend possible la microfabrication des leviers nanostructurés par un transfert d'échelle après réajustement des conditions de synthèse.

Dans ces travaux de thèse, la modification de la surface des microleviers de silicium sera effectuée en deux étapes successives. Dans un premier temps, **le microlevier sera nanostructuré** avec une nanoarchitecture cristallisée de TiO_2 afin d'augmenter la surface de capture des molécules organophosphorées par les leviers. Cette étape permettra surtout d'augmenter la densité de sites disponibles à la surface des microleviers. Le TiO_2 a été choisi pour ses propriétés de surface adéquates (densité de fonctions OH élevée) et surtout pour sa bonne stabilité chimique et thermique à l'échelle nanométrique. Une fois les nanostructures obtenues et caractérisées, **le microlevier nanostructuré sera fonctionnalisé** avec différentes molécules actives sélectionnées pour avoir une affinité spécifique avec les agents chimiques de guerre tels que le Sarin, Soman, Tabun et le VX. Les interactions envisagées sont de types, interactions hydrogène pour les groupements (alcools, amines) donneurs de liaisons hydrogène, (les OPs étant des accepteurs de liaisons H) ou une substitution nucléophile à l'aide de fonctions nucléophiles comme les oximes ou les hydrazones. Ces deux concepts (**nanostructuration et fonctionnalisation de microleviers**) pourraient permettre à terme d'obtenir un capteur ultrasensible et fortement sélectif vis-à-vis des OPs.

Conclusion

Ce premier chapitre décrit brièvement les différentes notions qui seront étudiées dans cette thèse. Actuellement les organophosphorés sont aussi bien retrouvés dans les pesticides que dans les armes de destruction massive. Avec une dose létale plus basse dans le cas des pesticides, les agents chimiques de guerre présentent un seuil de toxicité bien plus élevé. On dénombre au total quatre classes d'agents chimiques létaux, avec les agents neurotoxiques organophosphorés qui correspondent à la classe présentant la toxicité la plus élevée, notamment le Sarin, Soman, Tabun et VX (IDLH le plus faible égale à 2,7 ppb). Des simulants de

neurotoxiques sont généralement employés pour développer les techniques de détection, le DMMP est particulièrement connu comme molécule analogue au Sarin.

Diverses techniques sont reportées dans la littérature pour l'analyse ou la détection en phase gazeuse des OPs. La GC-MS est l'une des techniques les plus performantes en termes de sensibilité, sélectivité et de temps de réponse pour la détection de ces agents, cependant elle n'est pas miniaturisable, et par conséquent, non utilisable sur le terrain due à la grande taille et à la complexité de l'équipement. D'autres techniques s'avèrent très sensibles comme le FPD ou l'IMS sur le terrain, mais elles présentent des sélectivités limitées ou des taux de faux positifs élevés en milieu complexe. C'est ainsi que de nouveaux capteurs reposant sur diverses innovations de la microtechnologie sont en cours de développement pour permettre des analyses sur site rapides, fiables et moins coûteuses des OPs. L'ensemble des analyseurs répertoriés parmi lesquels les microleviers, présentent tous des avantages et des inconvénients dont il faut s'affranchir pour améliorer la détection.

Les microleviers qui sont des capteurs micromécaniques (ou gravimétriques) peuvent à priori satisfaire la quasi-totalité des critères idéaux d'un système de détection d'agents neurotoxiques s'ils sont correctement modifiés chimiquement. Dans ces travaux de thèse, la surface de ces microleviers sera modifiée par une couche nanostructurée de TiO_2 afin d'améliorer sa surface de capture et donc la sensibilité du levier. En plus, cette couche nanostructurée sera fonctionnalisée pour augmenter l'affinité, la sélectivité et la réversibilité du capteur vis-à-vis des OPs. La nanostructuration s'effectuera par la voie (solvo)hydrothermale où un transfert d'échelle de synthèse en vue d'une production en masse de microleviers nanostructurés peut être facilement réalisé.

Chapitre 2 : Elaboration des substrats nanostructurés

Introduction

Ce premier chapitre de résultats s'articule en 4 parties distinctes. Tout d'abord, une étude bibliographique dans laquelle quelques propriétés importantes du TiO_2 pour l'application sont résumées, fera l'objet de la première partie. L'accent sera mis sur les propriétés structurales, la chimie de surface de l'oxyde et sur les méthodes et mécanismes de synthèses du TiO_2 . Les trois autres parties regroupent les résultats expérimentaux obtenus pour la nanostructuration de différentes surfaces avec des structures 1D cristallisées de TiO_2 élaborées par voie solvo/(hydro)thermale. Ainsi, une étude paramétrique de la synthèse du TiO_2 à la surface des substrats modèles de Si de taille centimétrique sera premièrement réalisée. En effet, ces substrats sont beaucoup plus faciles à manipuler et à caractériser par rapport aux microleviers. Cette étape de nanostructuration de surface a été envisagée dans l'objectif de promouvoir une grande surface active au levier afin de lui permettre de capter efficacement une forte densité de molécules organophosphorées dans l'air. La démarche consistera à étudier différentes conditions de synthèse (température, solvant, temps, concentration des précurseurs etc...) afin de trouver celles qui permettront d'augmenter significativement la surface de capture, mais aussi de conduire à une densité de greffage élevée. Ces conditions optimisées seront ensuite transférées sur des microleviers de silicium et réajustées, de façon à s'adapter aux spécificités des surfaces micrométriques. Dans cette thèse, des structures 1D telles que des nanobâtonnets cristallisés de TiO_2 dotés d'une grande surface accessible et mesurant jusqu'à 10 microns de long seront recherchés à cet effet.

1. Le dioxyde de titane

1.1 Généralités sur le TiO_2

Le dioxyde de titane possède de nombreuses qualités qui font de lui un composé essentiel dans divers secteurs d'activité. Depuis sa production industrielle et sa mise sur le marché, il a été largement employé dans des applications industrielles incluant l'énergie, l'environnement et la santé^{153,154}. C'est l'un des oxydes métalliques les plus étudié pour ses propriétés électroniques. Dans l'industrie cosmétique, ce matériau est utilisé pour ses propriétés de couvrance et son caractère opacifiant conférés par un indice de réfraction élevé ($n = 2,70$), particulièrement la forme rutil¹⁵⁵. Cet indice élevé lui permet aussi d'être un composant essentiel des revêtements anti-reflets utilisés dans les cellules solaires de première génération (à base de silicium) ou pour les films minces de certains dispositifs optiques. Son absorption spécifique de la lumière UV lui permet de jouer le rôle de filtre anti-UV dans les crèmes solaires, les revêtements externes ou dans les vêtements¹⁵⁶. Sa coloration blanche éclatante fait de lui un excellent ingrédient pour l'industrie de la peinture et des pigments¹⁵⁷. L'engouement qui s'est créé autour de cet oxyde vient également de la découverte dans les années 60 de son activité photo-catalytique remarquable, et plus tard des travaux menés par Fujishima et Honda qui ont mis en évidence la photo-activité d'une électrode de TiO_2 au cours de la photo-

dissociation de l'eau (water-splitting) par photo-électrochimie¹⁵⁸. Grâce à sa biocompatibilité et sa non-toxicité, le titane est utilisé dans la fabrication des implants osseux. Cependant des études contradictoires sur la toxicité de l'oxyde sous la forme nanométrique ont imposé récemment son interdiction dans l'industrie agroalimentaire en France.

Le TiO_2 existe sous différentes variétés allotropiques qui adoptent une structure iono-covalente tridimensionnelle plus ou moins stable. Dans tous les polymorphes du TiO_2 , le cation métallique (l'ion Ti^{4+}) est en coordinence octaédrique d'oxygène (O^{2-}). De ce fait, les différentes structures cristallines se distinguent selon l'arrangement des octaèdres (TiO_6) constituant la maille cristalline de l'oxyde et la distorsion de ces derniers. Les octaèdres TiO_6 sont reliés entre eux par des arêtes et/ou des sommets. Les phases naturelles les plus répandues et étudiées sont l'anatase, le rutile et la brookite. Les paramètres structuraux de ces polymorphes sont regroupés dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Paramètres de maille des principales variétés allotropiques du TiO_2

Polymorphe	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Système cristallin	Groupe d'espace
TiO_2 -Rutile	4,594	/	2,9586	quadratique	$P4_2/mnm$
TiO_2 -Anatase	3,785	/	9,514	quadratique	$I4_1/amd$
TiO_2 -Brookite	9,191	4,463	5,157	orthorhombique	$Pbca$

Les différentes formes cristallines résultent de processus de condensation différents. Ainsi, les structures anatase et brookite sont métastables et le rutile est la phase thermodynamiquement stable du TiO_2 .

Dans la structure anatase, les octaèdres TiO_6 s'organisent en formant un réseau tridimensionnel dans lequel ils partagent leurs arêtes et s'arrangent selon une chaîne en zigzag. Le rutile, quant à lui, résulte d'un arrangement tridimensionnel où chaque octaèdre met en commun deux arêtes opposées avec deux octaèdres adjacents pour former des chaînes infinies suivant une direction précise. Dans ce cas, chaque chaîne d'octaèdres s'associe *via* des sommets avec quatre autres chaînes voisines. Des tunnels de section carrées sont ainsi créés dans le réseau. La structure de la forme brookite dérive plutôt d'une association d'arêtes et de sommets d'octaèdres résultant en un réseau 3D. Ces différences structurales entraînent notamment des variantes au niveau des densités massiques et structures électroniques entre les formes allotropiques de l'oxyde.

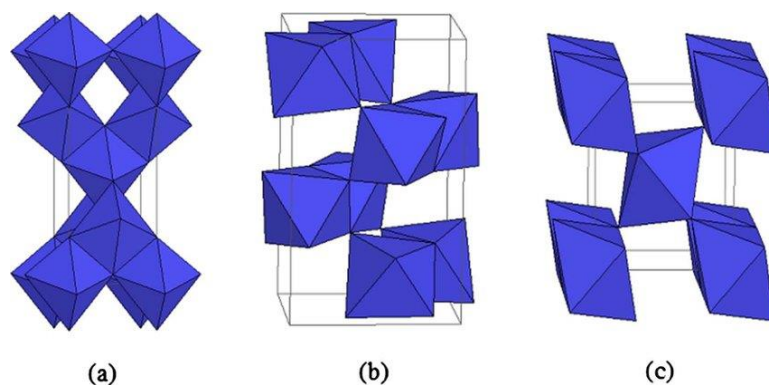


Figure II.1 : Formes allotropiques du TiO_2 (a) anatase (b) brookite (c) rutile

D'autres structures cristallines du TiO_2 , telle que le TiO_2 (B) et celles dite à haute pression à savoir l'hollandite¹⁵⁹ ou encore la ramsdellite¹⁶⁰ existent aussi, cependant elles sont beaucoup moins étudiées que les précédentes car n'offrant pas les mêmes performances en photoconversion. De plus, elles ne se trouvent pas dans la nature comme les formes allotropiques principales¹⁵³.

1.2 Chimie de surface du TiO_2

A l'échelle nanométrique, les propriétés de surface du TiO_2 sont fortement exaltées (surface spécifique plus grande) comparées au matériau massif (*bulk*), dues à un rapport surface/volume plus important¹⁵⁵. Ces propriétés sont d'ailleurs très exploitées dans l'industrie chimique pour la catalyse hétérogène. Dans ce travail, ce sont les propriétés de surface du TiO_2 qui nous intéressent, en termes de densité de groupements de surface avant et après l'étape de greffage de molécules organiques à la surface des microleviers.

Le dioxyde de titane possède deux types de groupements en surface ayant des réactivités différentes, les ponts titoxane dans lequel deux atomes de titane sont liés par un atome d'oxygène (Ti-O-Ti) et le titane lié à une fonction hydroxyle, Ti-OH . Ce sont à priori ces fonctions hydroxyles qui sont impliquées dans le greffage de molécules ou d'une éventuelle réaction chimique avec d'autres fonctions. Il en existe deux types, les groupements OH isolés et les groupements vicinaux comme le montre la figure II.2.

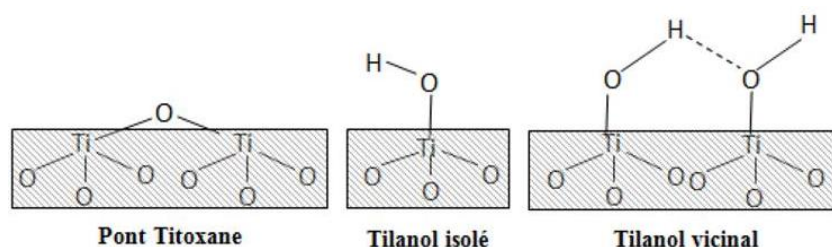


Figure II.2 : Différentes fonctions de surface du TiO_2

Les fonctions acides carboxyliques^{161,162}, phosphoniques^{10,11} ou les siloxanes¹⁶³ sont particulièrement connues pour former des points d'ancrage solides (liaison covalente) avec les fonctions OH de surface. Dans ces travaux, nous avons choisi les acides carboxyliques comme sites de greffage à la surface du TiO₂. Pour caractériser les groupements de surface, diverses techniques existent, soit par spectroscopie infrarouge, spectroscopie de photoélectrons X, ou par spectroscopie Raman. Ces techniques seront employées dans ces travaux pour caractériser la surface de la nanostructure avant et après greffage.

1.3 Méthodes de préparation du TiO₂

La synthèse du TiO₂ est plutôt bien maîtrisée dans l'industrie. Deux grands types de procédés industriels sont généralement employés pour produire le TiO₂ à partir de l'ilménite (FeTiO₃) : le procédé sulfate et le procédé chlorure¹⁶⁴. Dans le procédé sulfate qui est la plus ancienne des deux méthodes, le minerai est attaqué par l'acide sulfurique pour former le sulfate de titanyte. Ce dernier est hydrolysé ensuite pour former le TiO₂. Pour le procédé chlorure, l'ilménite réagit avec le chlore gazeux pour former le TiCl₄, le précurseur ainsi formé est hydrolysé à très haute température (1400 °C) pour produire le TiO₂.

Ces protocoles ont l'inconvénient d'être très énergivores et conduisent souvent à des matériaux possédant des granularités élevées. Des méthodes plus douces ont à cet effet été développées au laboratoire pour pallier ces problèmes. Nous pouvons citer le procédé sol-gel, la synthèse solvothermale ou hydrothermale qui s'effectuent à des températures beaucoup plus basses et qui permettent d'accéder à des matériaux ayant une distribution en taille très fine, homogène et avec une morphologie bien contrôlée. Il existe aussi d'autres voies de synthèses physiques¹⁶⁵ ou chimiques¹⁶⁶ de cet oxyde. Les nanostructures de TiO₂ étudiées dans ces travaux seront synthétisées par **la méthode solvothermale** à partir de précurseurs métalliques en milieu liquide. Ce procédé de synthèse dit « *bottom-up* » par la communauté scientifique, fait intervenir deux réactions principales, l'hydrolyse des précurseurs et la condensation des espèces hydroxylées. Il est nécessaire de comprendre tous les mécanismes mis en jeu en solution lors de la formation de l'oxyde par condensation, car ils gouvernent certaines propriétés structurales et morphologiques du solide final.

1.3.1 Condensation des oxydes en solution

La capacité d'un élément chimique à se condenser et à précipiter en solution dépend de sa nature et des conditions physico-chimiques du milieu, la précipitation étant le stade ultime de la réaction. Les différentes étapes qui dirigent ce processus sont succinctement décrites¹⁶⁷.

- **L'initiation**

La condensation est initiée lorsqu'un ligand hydroxo (OH) se trouve dans la sphère de coordination du cation. Cela n'est possible que grâce au fort pouvoir solvatant de la molécule d'eau (polarité élevée).

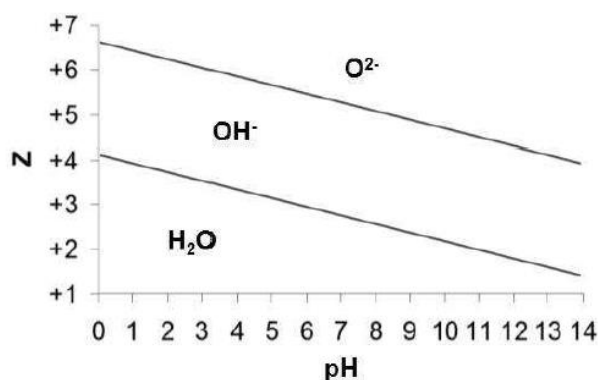
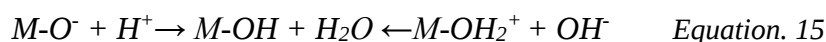


Figure II.3 : Diagramme indiquant la nature des ligands dans la sphère de coordination d'un cation selon sa charge formelle Z et le pH du milieu¹⁶⁸

Cette étape est appelée hydroxylation du cation métallique (Equation 15), elle s'effectue soit par réaction acido-basique ou par oxydo-réduction des précurseurs présents en solution sous la forme oxo (O^{2-}) ou aquo (H_2O). Ces ligands peuvent aussi être stabilisés dans le complexe en fonction de la charge formelle (Z) et du pH de la solution, comme le montre la figure précédente.



- **La propagation**

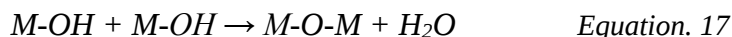
A l'issue de la première étape, des espèces hydroxylées se retrouvent en solution. Le cation métallique doit être suffisamment électrophile ($\delta(M) > +0.3$) et le ligand hydroxo doit avoir un caractère nucléophile fortement marqué ($\delta(OH) < 0$) pour donner lieu à des réactions de substitutions nucléophiles (SN) et permettre la condensation des espèces. Ainsi, ces espèces hydroxylées réactives vont se condenser pour former des ponts oxygénés entre les cations selon différents mécanismes comprenant les réactions d'olation ou d'oxolation.

L'olation se produit lorsque le complexe métallique possède au moins un ligand hydroxo et un ligand aquo dans sa sphère de coordination. Le ligand hydroxo joue ici le rôle de nucléophile et le ligand aquo est le groupement partant du complexe. Il y a ainsi formation de pont hydroxo entre les différents centres métalliques par un mécanisme dissociatif de type SN_1 . La réaction chimique générale illustrant ce phénomène est décrite comme suit.



L'oxolation s'effectue entre complexes hydroxo, il en résulte un pont oxo entre les cations. Dans ce cas, c'est un ligand hydroxo qui génère la molécule d'eau par un transfert intramoléculaire de proton dans l'état de transition d'un mécanisme de type SN_2 , afin de créer le groupe partant (Equation 17). S'il n'existe pas d'espèce labile dans la sphère des réactifs, la

coordinnence de l'état de transition doit augmenter d'une unité pour qu'un groupe partant soit généré.



- **La terminaison**

Elle survient lorsque les conditions autorisant la réaction de substitution nucléophile sur le polymère ne sont plus satisfaites (la condensation est stoppée), et elle se conclue soit par la formation d'oligomères ou par la précipitation d'un solide (oxyde, hydroxyde, oxo-hydroxyde) plus ou moins hydraté. Cette étape dépend fortement de la charge du complexe métallique en solution.

Dans le cas d'un complexe neutre, l'élimination de l'eau n'entraîne pas une variation suffisante de l'électronégativité des espèces en croissance, une condensation infinie se produira jusqu'à précipitation du solide. Tandis que dans le cas des complexes chargés, il y a une redistribution des charges dans le motif suite à une variation de l'électronégativité du produit de condensation, ce qui crée un changement de réactivité des espèces fonctionnelles et impose une condensation limitée avec formation de polycations ou polyanions en solution.

1.3.2 Cas du TiO_2

Pour le cas particulier du dioxyde de titane, il est obtenu après une hydrolyse d'un complexe métallo-organique (alcoxyde de titane, $Ti(OR)_4$) ou d'un sel métallique ($TiCl_4$, $TiOSO_4$). Au cours de cette réaction, le cation métallique augmente sa coordinnence *via* ses orbitales d vacantes, pour accepter le doublet de l'oxygène de l'entité nucléophile (-OH), ceci engendre la formation du complexe octaédrique de formule générale¹⁶⁹ $(Ti(O)_m(OH)_n(H_2O)_{6-m-n})^{(2m+n-4)-}$. Trois types de ligands (aquo, oxo, hydroxo) peuvent alors se retrouver dans la sphère de coordination du cation. Comme la réaction se déroule le plus souvent en milieu acide, seule la forme $(Ti(OH)_m(H_2O)_{6-m})^{(m-4)-}$ est formée. Il est aussi important de souligner que le ligand hydroxo est majoritaire sur un large domaine de pH, présageant par conséquent la forte tendance du titane à précipiter. Etant donné que les espèces hydroxylées $Ti(OH)_4$, ne sont pas très stables de par la forte polarisation du cation Ti^{4+} , ils vont se déshydrater spontanément suivant des mécanismes d'oxolation ou d'olation pour former le solide hydraté ($TiO_2 \cdot n H_2O$).

Généralement, la précipitation du solide est subdivisée en 4 étapes cinétiques. Tout d'abord, il y a la génération du précurseur de charge nulle $[Ti(OH)_4(OH_2)_2]^0$. La vitesse de réaction de cette étape peut être modulée en contrôlant les conditions physico-chimiques du milieu (pH, température, adsorbant...etc.). Dès que la concentration limite du précurseur est atteinte, les premiers germes sont formés en solution par oxolation ou ololation des précurseurs électriquement neutres : cette étape est appelé nucléation. Une chute brutale de la concentration du précurseur en solution marque un ralentissement ou la fin de la nucléation et le début de la croissance des germes. La croissance se poursuit jusqu'à ce que la concentration du précurseur atteigne la saturation de la solution (solubilité de la phase solide). Les germes vont croître en

suivant le même processus de condensation, jusqu'au stade de particules primaires. La nucléation et la croissance des germes peuvent s'effectuer de façon successives ou simultanément en fonction de la concentration des précurseurs en solution. Dans tous les cas, ces deux étapes doivent être nettement découplées afin d'obtenir des particules de taille homogène. Le vieillissement est la dernière étape de formation des particules. C'est un mécanisme de dissolution-recristallisation dans lequel les petites particules de TiO_2 sont dissoutes pour se combiner avec les plus grandes afin de minimiser l'énergie interfaciale, c'est le mûrissement d'Oswald. Cette étape peut généralement conduire à la cristallisation d'une phase amorphe et à l'obtention d'un solide métastable (anatase) ou d'un solide thermodynamiquement stable (rutile).

Comme mentionné précédemment, le TiO_2 possède différentes formes cristallines, la variété anatase est généralement obtenue dans des conditions d'acidité ou de température modérées. Quant à la transition de la forme anatase vers la forme rutile, elle s'effectue à plus haute température (entre 400 °C et 1200 °C) ou en milieu fortement acide. Elle est aussi significativement influencée par la nature des anions présents dans le milieu de précipitation (chlorures, sulfates, nitrates, agents complexants), ce qui modifie les propriétés du solide final.

1.3.3 Synthèse sous pression autogène

La synthèse **hydrothermale** est une réaction hétérogène réalisée dans une enceinte fermée (autoclave ou bombe) à des pressions et températures au-delà des conditions normales¹⁷⁰. Les conditions hydrothermales d'un milieu aqueux correspondent aux températures et aux pressions supérieures à 100 °C et 1 bar respectivement^{167,168}. Dans ces conditions, les propriétés du solvant (l'eau) et la chimie du cation en solution sont considérablement modifiées. La constante diélectrique et la viscosité de l'eau s'abaissent avec l'élévation de la température, alors que la mobilité des espèces dissoutes devient plus importante. Ces conditions favorisent la formation de structures métastables ou de structures plus complexes, de symétrie plus basse. Ce type de synthèse a été longtemps exploité pour la production de divers minerais tels que le quartz ou la berlinite¹⁶⁷. Elle permet d'obtenir directement des solides cristallisés en fin de synthèse, un traitement thermique peut être requis pour augmenter la cristallinité ou pour éliminer les résidus de synthèse. On parle de **synthèse solvothermale** lorsqu'elle s'effectue en présence d'un solvant organique tel que l'éthanol ou le butanol, avec une pression autogène générée par le solvant. Cette méthode de synthèse s'avère très intéressante pour un bon contrôle de taille, de phase cristalline ou de morphologie de particules en fonction des paramètres chimiques ou des paramètres thermodynamiques de synthèse.

Selon les réactifs utilisés au cours de la synthèse en autoclave, on distingue deux voies principales de préparation du TiO_2 1D¹⁷¹. La nanostructure s'obtient soit en milieu basique ou dans les conditions acides. En milieu basique, une poudre cristallisée de TiO_2 (généralement le P25-Evonik) est dissoute à haute température dans une solution d'hydroxyde de sodium fortement concentrée (10 mol.L⁻¹). Dans la seconde approche, les réactifs mis en jeu sont

généralement un sel de titane et un acide fort (HCl). Des matériaux sous forme de poudres, de films minces avec des cristaux de morphologies bien définies telles que les nanoparticules, nanofeuillets¹⁷², nanotubes^{173,174}, nanobâtonnets^{175,176}, nanofils^{177,178}, nanobelts^{179,180} peuvent être obtenus. Quelques exemples de nanostructures de TiO₂ 1D réalisées par voie hydrothermale sont représentés sur la figure suivante.

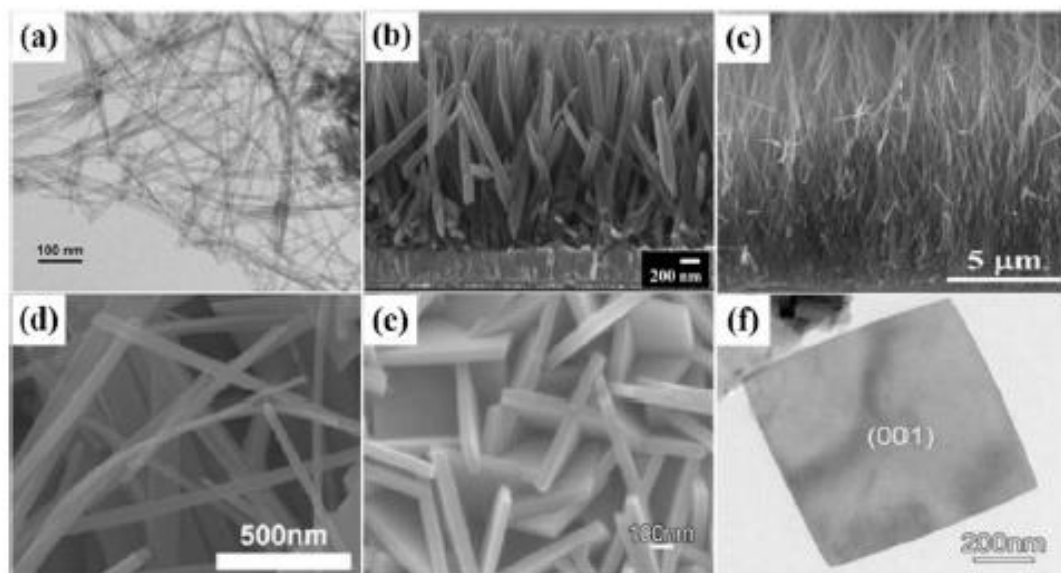


Figure II.4 : Différentes morphologies de TiO₂ 1D synthétisé par voie hydrothermale (a) nanotubes¹⁷³ (b) nanobâtonnets¹⁷⁵ (c) nanofils¹⁷⁷ (d) nanobelt¹⁷⁹ (e et f) nanofeuillets¹⁷²

Dans ces travaux de thèse, des films constitués de nanobâtonnets de TiO₂ seront recherchés. Les paragraphes qui vont suivre présentent les différents protocoles expérimentaux mis en œuvre, puis regroupent et interprètent les résultats obtenus au cours de la nanostructuration de divers substrats dans les conditions hydro(solvo)thermales.

2. Synthèse du TiO₂ sur substrats de silicium

Le dioxyde de titane, comme précisé dans la partie bibliographique, cristallise dans un système quadratique, tandis que le silicium est un matériau possédant une structure cubique diamant. La différence de paramètres de maille ($a = 0,543$ nm pour le Si, et $a = 0,378$ nm pour le TiO₂-anatase) existant entre ces deux matériaux nécessite la présence d'une couche d'accroche à la surface des wafers de silicium afin de solidifier l'interface et favoriser par ailleurs, une bonne adhérence de la nanostructure de TiO₂ à la surface. Cette couche constituée à priori de germes de TiO₂ aura aussi pour objectif de promouvoir les premiers sites de nucléation pour la croissance de la nanostructure 1D à la surface des wafers. De ce fait, la nanostructuration des substrats modèles s'effectuera en plusieurs étapes : (1) une première étape de nettoyage de la surface des substrats étant primordiale pour l'obtention d'une nanostructure homogène (2) suivi d'un dépôt d'un film d'accroche à la surface. (2) Enfin, la

synthèse proprement dite de la nanostructure sera réalisée en milieu hydrothermale. Des essais de synthèse des deux formes cristallines principales du TiO_2 (anatase et rutile) seront réalisés dans cette première étude.

2.1 Première étape : nettoyage des wafers

Les wafers de silicium monocristallin (Si , $\langle 100 \rangle$) employés dans cette thèse sont tous achetés chez Siergert Wafer GmbH et sont découpés en morceaux de $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Les substrats centimétriques obtenus sont nettoyés aux ultrasons dans des bains successifs d'acétone, d'éthanol et d'eau distillée pendant une durée de 45 minutes (15 minutes par bain). Un traitement de surface à l'acide caroïque est ensuite appliqué sur ces substrats lavés pendant 30 minutes afin d'oxyder toutes les salissures qui n'ont pas pu être éliminées précédemment et pour augmenter aussi leur mouillabilité. Le nettoyage s'achève par un rinçage des différents substrats avec l'eau distillée, suivi d'un séchage à température ambiante sous flux d'azote (N_2).

2.2 Etude préliminaire : couches d'accroches et nanostructures

2.2.1 Dépôt de la couche d'accroche

Après l'obtention d'un substrat de Si propre, la couche d'accroche peut être déposée. Le choix de la méthode de dépôt de cette couche est capital pour la suite, car c'est en fonction de sa répartition à la surface que va croître la nanostructure de TiO_2 . En effet, cette couche peut avoir un impact significatif sur l'orientation cristalline, la morphologie ou l'homogénéité du film final (la nanostructure).

Dans un premier temps, nous avons testé un dépôt de germes de TiO_2 par trempage du substrat de Si dans un sol de tétrachlorure de titane (TiCl_4 , Sigma Aldrich) préalablement élaboré. Cette technique a été choisie en s'inspirant des travaux de Li et *al.* qui consiste à hydrolyser un précurseur de titane comme le TiCl_4 à la surface d'un substrat et de réaliser ensuite une déshydratation de la couche formée par calcination à haute température¹⁸¹. Dans la présente étude, le sol de TiCl_4 est préparé dans un ballon bicol placée dans un bain de glace, avec une solution constituée de : 5 mL de TiCl_4 (Sigma Aldrich, 99.9 %) ajoutée goutte à goutte à 33 mL d'eau distillée. Il en résulte une solution jaune claire possédant une concentration de 1.2 mol.L^{-1} de TiCl_4 dans laquelle les substrats nettoyés sont immergés. L'ensemble (solution + substrat) est chauffé à reflux à 80°C pendant 6 heures. Une fois le chauffage à reflux terminé, les substrats obtenus vont subir un recuit dans un four tubulaire maintenu sous flux d'air (50 ml/min) à 450°C pendant 1 heure, avec une rampe de température de 10°C/min . Ce traitement thermique a pour rôle de cristalliser les germes déposés.

Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) des échantillons ont été effectuées à l'aide d'un Diffractomètre Bruker D8 avec pour source de rayon X, le cuivre dont la raie d'émission $K\alpha$ a une longueur d'onde de $1,5418 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes sont tous enregistrés entre 20° et 65° .

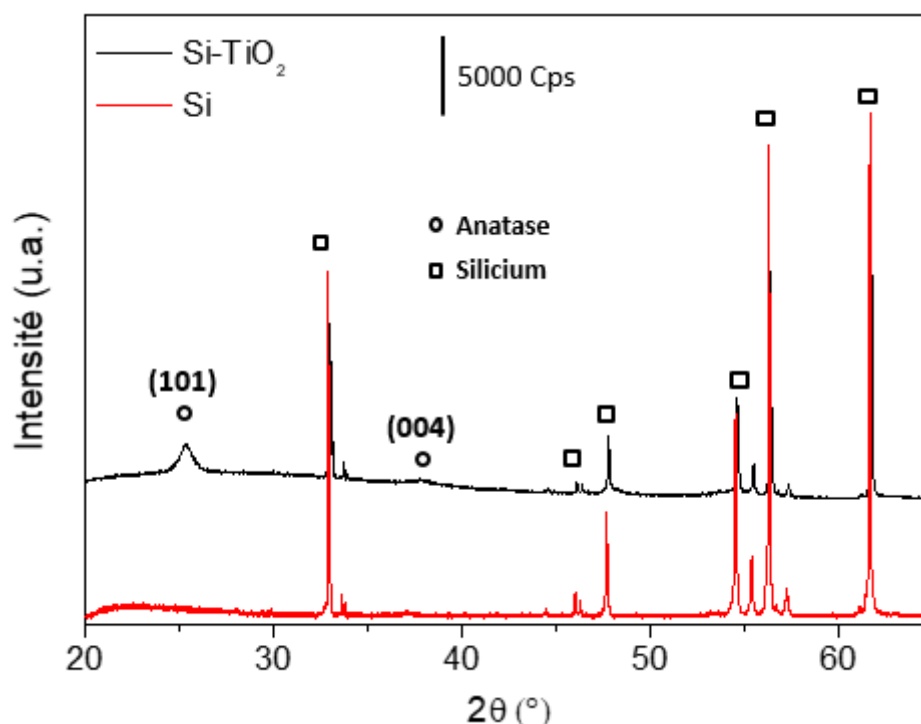


Figure II.5 : Diffractogrammes d'un substrat de Si avant et après le dépôt de la couche d'accroche de TiO₂

L'analyse DRX de la couche de germes obtenue après recuit thermique montre la présence de la phase anatase du TiO₂ (Figure II.5). Deux pics identifiés à 25,3° et 37,9° sont respectivement attribués aux plans de diffraction (101) et (004) de la structure anatase¹⁸². L'identification de cette phase n'est pas surprenante compte tenu de la faible température appliquée pour le traitement thermique. Les autres pics qui apparaissent sur le diffractogramme proviennent probablement de la source de rayons X, celle-ci pourrait contenir des impuretés tels que l'oxygène qui diffractent sur le substrat de Si, sachant que le pic principal (400) du silicium monocristallin est situé aux grands angles (autour de 70°). Comme le silicium est fortement orienté, des pics très fins associés à ces impuretés sont alors obtenus.

La morphologie de la couche d'accroche est clairement visible sur l'image de microscopie à balayage (MEB) illustrée sur la figure II.6. Toutes les images ont été prises avec un microscope Zeiss GeminiSEM 500 à source FEG Schottky.

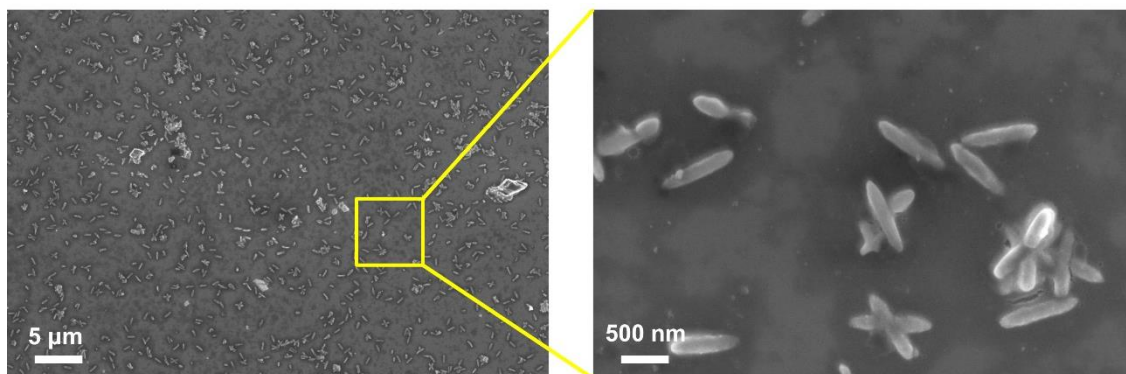


Figure II.6 : Couche de germes de TiO_2 synthétisée à partir du sol de TiCl_4 suivi d'un recuit thermique sous air.

Ces images montrent que le dépôt est inhomogène et que le taux de recouvrement du substrat par les germes est faible. La densité de germes déposés, estimée à partir de l'image MEB réalisée à faible grossissement est approximativement égale à $5,3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ de wafer. Cette couche est principalement constituée de nucléis sous la forme d'agglomérats de bâtonnets ou de petits bâtonnets isolés mesurant environ $740 \pm 56 \text{ nm}$ de long. L'absence d'uniformité de la couche d'accroche et la densité relativement faible des germes à la surface peuvent éventuellement provenir de la nature du solvant employée pour le dépôt. Comme il a été précisé dans la partie expérimentale, l'eau est utilisée pour dissoudre et hydrolyser le TiCl_4 , cependant ce solvant n'est pas un très bon mouillant pour les surfaces de silicium. Il est possible que lors du dépôt de la couche par trempage, de nombreuses gouttelettes d'eau contenant une concentration importante de TiCl_4 se soient déposées et qu'après l'étape de calcination, ces gouttelettes se soient évaporées en laissant des îlots de bâtonnets de TiO_2 dispersés à divers endroits de la surface. Malgré cette inhomogénéité de la couche d'accroche, celle-ci a néanmoins été testée comme support pour la croissance de la nanostructure dans les conditions hydrothermales afin de réaliser une première étude paramétrique.

2.2.2 Premiers essais de synthèse

Ces premiers tests visent à déterminer les conditions de synthèse d'une nanostructure de référence qui pourraient être facilement appliquées sur les microleviers. Des structures 1D telles que des nanobâtonnets cristallisés de TiO_2 mesurant jusqu'à 10 microns de long seront recherchées. Pour ce faire, un bon équilibre entre la nucléation des germes de TiO_2 et la croissance de la nanostructure selon des directions privilégiées doit être mis au point. Dans la littérature, il existe un nombre important de publications concernant la synthèse en milieu hydrothermale du TiO_2 1D¹⁸³⁻¹⁸⁸. La plupart de ces synthèses sont effectuées en solution (en milieu basique généralement) pour l'obtention de matériau pulvérulents ou sur des substrats notamment le verre, le FTO (*Fluorine Tin Oxide*) ou l'ITO (*Indium Tin oxide*) en milieu acide. Très peu d'articles reportent des études sur les substrats de silicium, certainement à cause de ces problèmes d'adhésion évoqués précédemment^{183,189}. En s'inspirant de la synthèse de TiO_2

1D développée sur le FTO par Kumar et *al*¹⁸⁹, le protocole expérimental décrit à la figure II.7 a été réajusté sur des substrats centimétriques de Si préalablement modifiés par la couche d'accroche présentée précédemment.

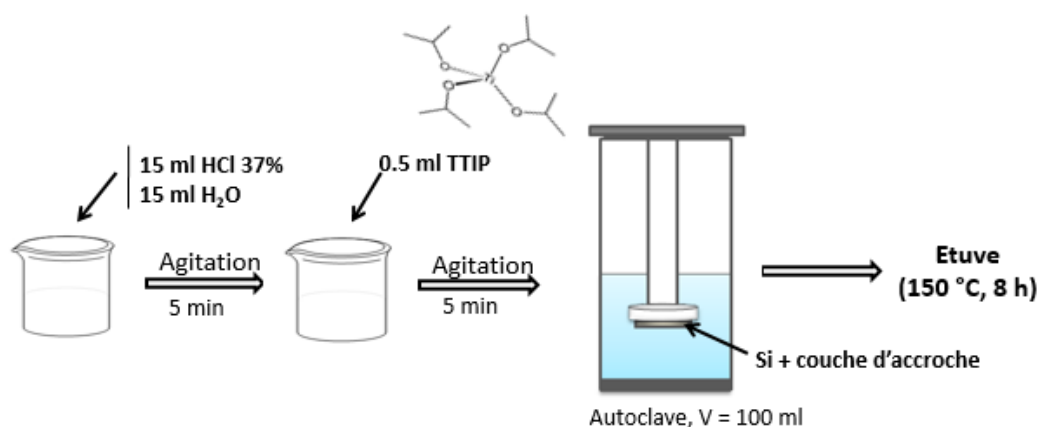


Figure II.7 : Protocole de synthèse du TiO_2 sur substrat de Si

Typiquement, 15 ml d'acide chlorhydrique (37%) est dilué dans 15 ml d'eau distillée puis agité pendant quelques minutes. Un volume de 0.5 ml d'isopropoxide de titane (TTIP, 97 %, Sigma Aldrich) est ensuite lentement ajouté goutte à goutte dans le mélange. La solution transparente obtenue (volume totale = 30,5 ml) est de nouveau agitée pendant 5 minutes puis transférée dans le réacteur en Téflon de l'autoclave. La concentration finale du TTIP dans cette solution est de 0.05 mol.L^{-1} et celle de l'acide chlorhydrique est de 6 mol.L^{-1} . La pression dans l'autoclave est autogène et dépend directement de la température de la synthèse ainsi que du volume de remplissage. Le wafer est immergé dans la solution de manière à ce que la face sur laquelle la couche d'accroche est déposée soit dirigée vers le bas du réacteur. Cette position du substrat dans le réacteur a été choisie pour favoriser uniquement la croissance de la couche déjà présente sur le substrat (nucléation hétérogène), et aussi pour limiter parallèlement un dépôt supplémentaire de nouvelles particules de TiO_2 provenant de la nucléation homogène en solution. L'autoclave est finalement placé dans une étuve préchauffée à 150 °C. Après une synthèse de 8 heures, les échantillons obtenus sont rincés à l'eau distillée et à l'éthanol, puis séchés sous flux d'azote.

2.2.2.1 Influence de l'acidité de la solution de croissance

Notons que l'acide chlorhydrique est largement ajouté dans cette réaction pour acidifier fortement le milieu afin de mieux contrôler l'hydrolyse du précurseur de TiO_2 (TTIP)^{190,191}. Une hydrolyse trop rapide peut conduire à l'obtention d'une nanostructure amorphe ou très mal cristallisée, tandis qu'une hydrolyse trop lente peut inhiber complètement la précipitation du solide¹⁷⁵. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire de travailler dans des conditions d'acidité pour lesquelles les réactions d'hydrolyse et de condensation des espèces s'effectuent de façon modérée¹⁹². Dans un premier temps, nous avons évalué l'impact de la concentration d'acide

chlorhydrique au cours de la réaction hydrothermale sur la structure cristallographique et sur les caractéristiques géométriques de la nanostructure. Les caractérisations morphologiques et structurales des films synthétisés sont ensuite réalisées par DRX et MEB. La figure II.8 présente les diffractogrammes de trois échantillons notés Rut-5M, Rut-6M, Rut-7,2M préparés dans les conditions hydrothermales avec une concentration d'acide chlorhydrique variant de 5 à 7,2 mol.L⁻¹.

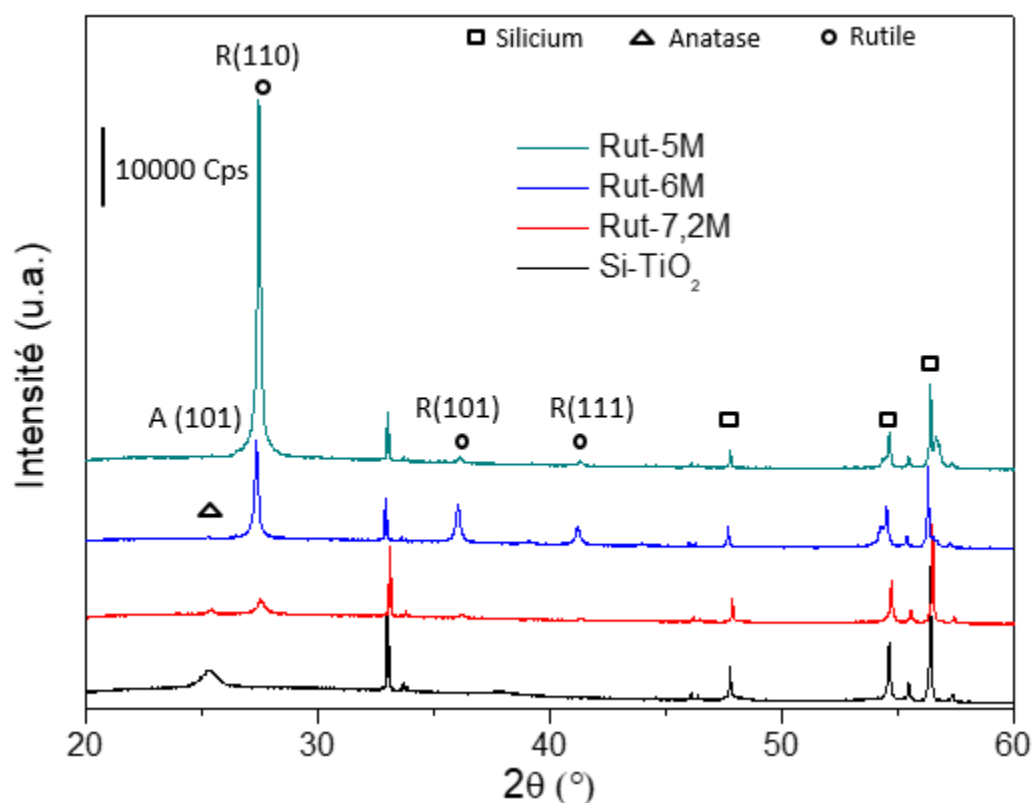


Figure II.8 : Diffractogrammes de la couche d'accroche et des échantillons synthétisés avec différentes conditions d'acidité.

Sur ces diffractogrammes, on observe différents pics notamment aux angles 27,4°, 36,08° et 41,2°. Ces pics observés sur les trois différents échantillons sont attribués respectivement aux plans de diffraction (110), (101) et (111) de la phase rutile du TiO₂. L'intensité du pic du plan (110) devient de plus en plus marquée lorsqu'on diminue l'acidité de la solution, suggérant ainsi une orientation préférentielle de la nanostructure. Par ailleurs, on remarque aussi la présence d'un pic à 25,3° qui s'intensifie pour les échantillons synthétisés dans les conditions d'acidité plus importantes. Ce pic correspond à la famille des plans (101) de la phase anatase du TiO₂.

Pour ces échantillons, l'intensité du pic de rutile apparaît nettement supérieure à celle de l'anatase, ceci indique une plus grande proportion de cette phase comparé à l'anatase. Il est

de plus observé qu'une augmentation de l'acidité conduit à une variation de la proportion des deux phases cristallines formées, avec le rutile demeurant la phase majoritaire de la nanostructure. La présence d'anatase pourrait certainement provenir de la couche d'accroche qui n'a pas été totalement transformée en rutile au cours de la synthèse. En effet, il a été démontré que la synthèse en milieu fortement acide et en particulier avec l'HCl conduit généralement à la cristallisation du TiO₂ en rutile^{184,193}. La taille des cristallites (t) de rutile calculée par la relation de Scherrer (équation 18) et les différentes proportions de chaque phase déterminées à partir de l'équation¹⁹⁴ (19) sont reportées pour chaque échantillon dans le tableau suivant.

$$t = \frac{k_a \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos \theta} \quad \text{Equation. 18}$$

$$\% A = \frac{k_a \cdot I_a}{k_a I_a + I_r} \quad \text{Equation. 19}$$

Avec :

FWHM : Largeur à mi-hauteur du pic principal du rutile

λ : Longueur d'onde du rayonnement incident

θ : Moitié de la déviation de l'onde incidente

I_a : Intensité du pic le plus intense de l'anatase

I_r : Intensité du pic le plus intense du rutile

k_a : 0,886

Tableau II.2 : Caractéristiques structurales et géométriques des nanostructures. La taille des cristallites est obtenue par DRX et la largeur des NBs par les images MEB grâce au logiciel ImageJ

Echantillons	Anatase (%)	Taille des cristallites (nm)	Largeur des NBs (nm)
Rut-5M	0	47	442 ± 18
Rut-6M	2	46	271 ± 21
Rut-7,2M	15	25	46 ± 6

NB : Les erreurs sur les mesures sont déterminées en calculant la moyenne et l'écart-type sur une série de 20 mesures de largeur relevées sur les images MEB.

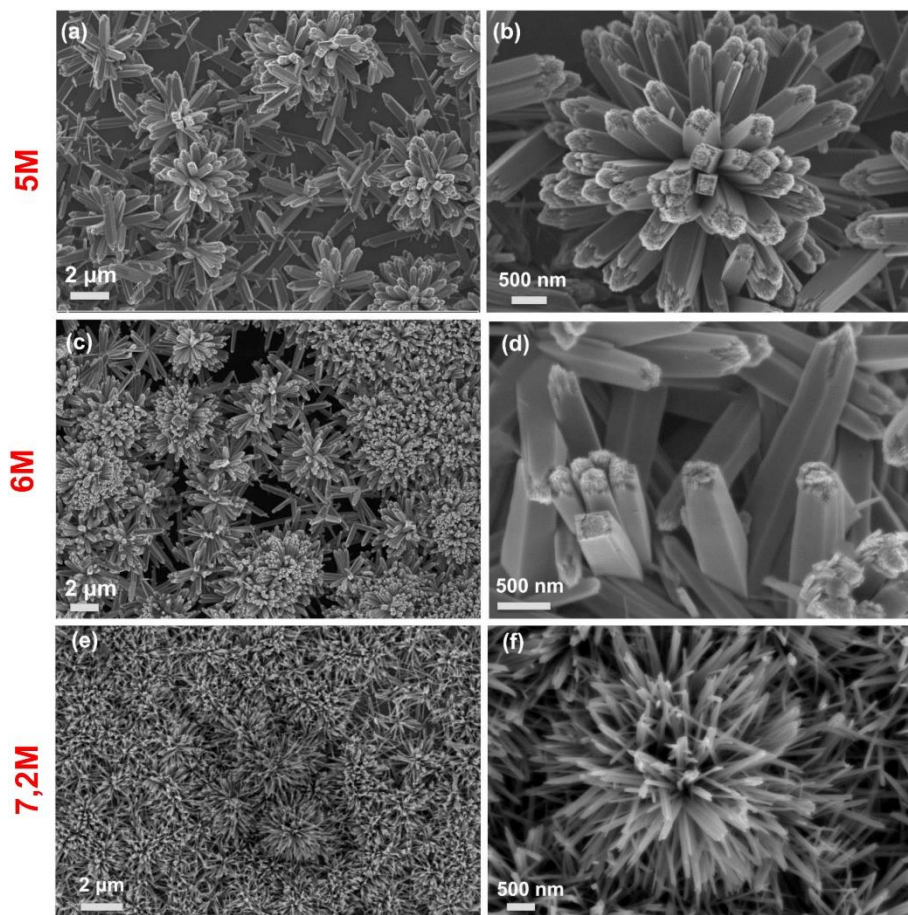


Figure II.9 : Image MEB des nanostructures synthétisées dans une solution contenant : (a, b) 5 mol.L^{-1} ; (c, d) 6 mol.L^{-1} et (e, f) $7,2 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide chlorhydrique

Les films synthétisés présentent visuellement une coloration blanche caractéristique du TiO_2 . De manière générale, ces films sont principalement constitués de nanostructures 1D, formant des bâtonnets de TiO_2 regroupés à certains endroits de la surface, comme le montrent les images MEB de la figure II.9. Ces résultats ne sont pas très étonnants vu le manque d'uniformité de la couche d'accroche utilisée et l'absence d'orientation préférentielle des germes d'anatase déposés. Dans le cas des échantillons Rut-5M et Rut-6M, chaque bâtonnet résulte de l'assemblage d'aiguilles de taille nanométrique. Ces bâtonnets s'organisent aussi sous forme d'hérissos à la surface. De même, pour l'échantillon préparé en milieu plus acide (Rut-7.2 M), des bâtonnets discrets de taille plus faible sont obtenus. En comparant les caractéristiques dimensionnelles des nanostructures reportées sur le tableau II.2, il en découle que, plus l'acidité de la solution augmente plus la largeur des bâtonnets diminue, celle-ci étant comprise entre 46 à 442 nm. La diminution de la largeur des bâtonnets est due à la faible vitesse d'hydrolyse du TTIP résultant de l'augmentation de la concentration en acide dans la solution. Une vitesse d'hydrolyse faible ralentit fortement la croissance des bâtonnets. Ces premiers essais de synthèse semblent concluants, car une structure 1D de TiO_2 est quasi obtenue et celle-

ci peut être améliorée en jouant sur d'autres paramètres de synthèse. Toutefois, l'absence d'alignement des bâtonnets à la surface entraîne une faible compacité et une surface spécifique limitée.

Soulignons que dans cette synthèse, aucune poudre de TiO_2 n'est récupérée de l'autoclave en fin de réaction, seule une solution transparente est obtenue.

Cette première étude a montré que dans les conditions d'acidité testées, une nanostructure majoritairement constituée de bâtonnets de rutile pouvait être obtenue. Or, dans cette thèse, nous recherchons une nanostructure possédant un nombre important de fonctions hydroxyle (OH) accessibles pour l'étape suivante de greffage des molécules organiques. Parmi les différentes formes allotropiques du TiO_2 , l'anatase est la structure cristalline du dioxyde de titane qui peut être synthétisée en un nanomatériau ayant une grande surface spécifique et possédant une forte densité d'OH¹⁹⁵. Les résultats d'expériences menées sur la synthèse d'une nanostructure sous la forme anatase 1D (bâtonnets ou fibres) à la surface des substrats de Si seront évoqués dans le paragraphe suivant.

2.2.2.2 Synthèse de la phase anatase de TiO_2

Très peu d'études dans la littérature présentent la nanostructuration de substrat de Si avec l'anatase sous la forme 1D dans les conditions hydrothermales. Les synthèses mises en jeu sont généralement basées sur des anodisations électrochimiques de couche dense de titane sur FTO pour l'élaboration de nanotubes amorphes, s'achevant par un recuit thermique pour la cristallisation en anatase^{196,197}. Par ailleurs, il s'avère que dans la synthèse de TiO_2 en solution, l'un des paramètres de synthèse qui permet de contrôler la croissance du TiO_2 sous une forme cristalline unique bien précise est la nature des anions présents dans la solution de croissance^{169,198}. Ainsi, différents mélanges d'acides ont été testés lors de la synthèse dans le but d'influencer la formation d'une seule phase cristalline. En s'inspirant des travaux de Qin *et al.* sur la synthèse d'anatase 1D sur FTO, le protocole de synthèse de la figure II.7 a été réajusté au niveau de la quantité d'HCl ajoutée dans la solution précurseur¹⁹³. Un ratio volumique d'acides (HCl : Acide 2) de 14:1 comprenant l'HCl et un autre acide notamment l'acide nitrique (HNO_3 , Accros Organic, 65%), l'acide acétique (CH_3COOH , Accros Organic, 99 %) ou l'acide sulfurique (H_2SO_4 , Accros Organic, 98 %) a été utilisé tout en maintenant une concentration en ions hydroniums dans l'eau à 6 mol.L^{-1} et un volume de 0,5 ml de TTIP. La synthèse a été également effectuée à 150°C pendant 8 heures.

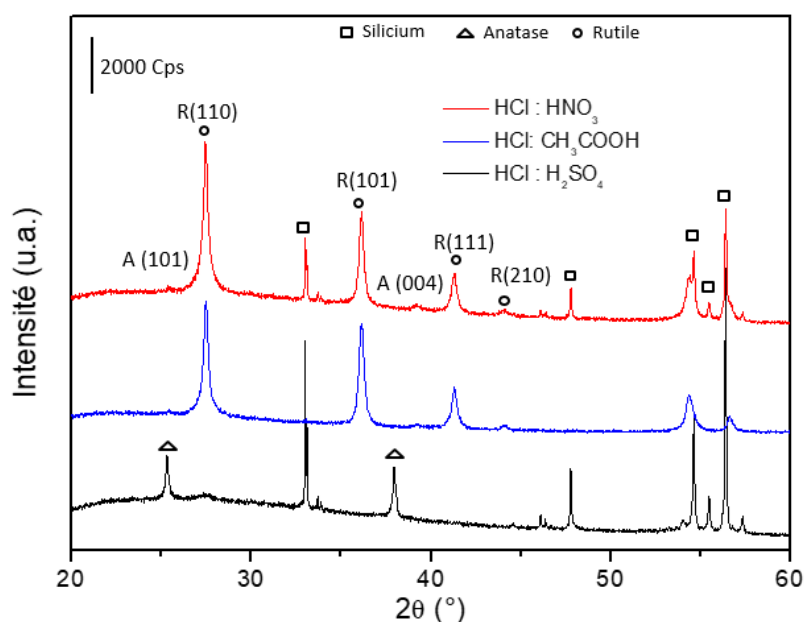


Figure II.10: Diffractogrammes des nanostructures préparées dans différents mélanges d'acides selon un ratio HCl/Acide 2 = 14 : 1

Les résultats obtenus par DRX ont permis de mettre en évidence une forme majoritaire de rutile en présence d'un mélange HCl:HNO₃ ou d'un mélange HCl:CH₃COOH, tandis qu'une structure constituée quasiment de 100 % d'anatase est obtenue en milieu HCl : H₂SO₄ (Figure II.10). Les ions sulfates sont connus pour favoriser la formation de l'anatase^{169,192} et les ions chlorures ou nitrates sont le plus souvent utilisés pour la préparation du rutile^{153,193,199}. En effet, la cristallisation du TiO₂ sous la forme anatase ou rutile dépend de la position occupée par le troisième octaèdre dans la maille cristalline au cours de la condensation¹⁶⁹. Cette position définie en réalité si l'association des octaèdres se fera en zig-zag ou si celle-ci s'effectuera de manière rectiligne. En présence des ions Cl⁻, l'octaèdre va se positionner de manière à former un chaînon linéaire car cet anion présente un faible encombrement stérique dû à son faible rayon atomique. Dans le cas des sulfates qui sont beaucoup plus encombrants, leurs liaisons avec le second octaèdre empêche la condensation du troisième octaèdre suivant un chaînon rectiligne et impose la formation d'un chaînon coudé (voir Figure II.11). Même, une très petite quantité d'ions sulfates en solution, comme c'est le cas dans ces conditions de synthèse présente, stabilisera la forme anatase du TiO₂.

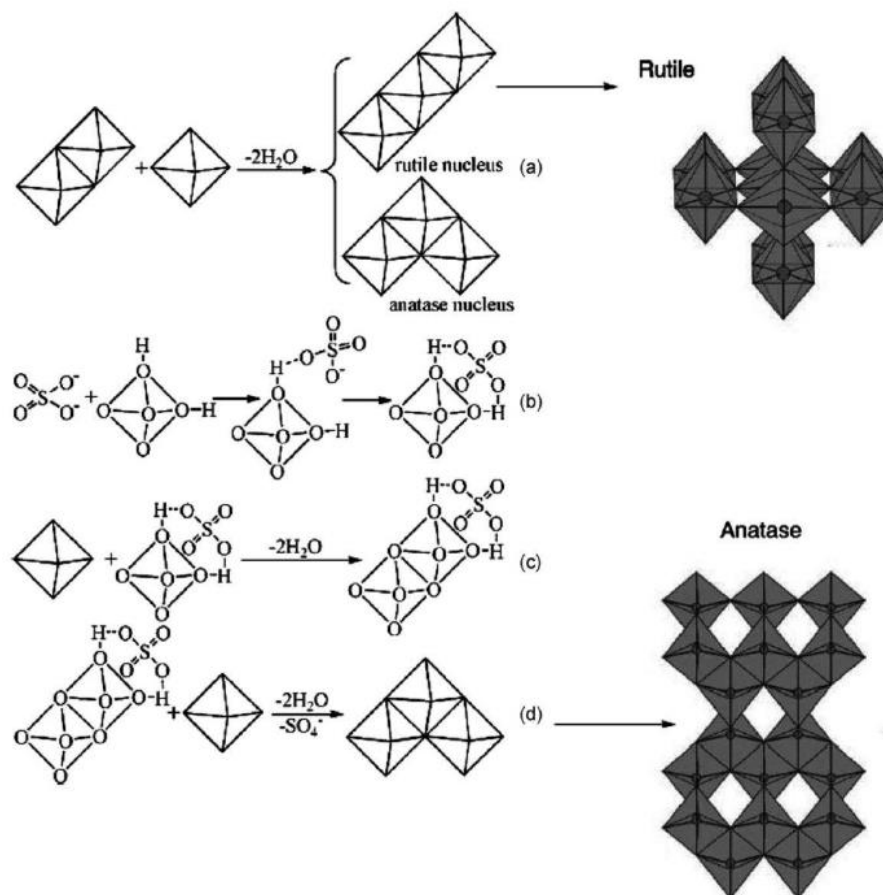


Figure II.11 : Illustration du mécanisme de condensation du TiO_2 sous la forme anatase en présence des ions sulfate¹⁶⁹

Comme il est possible *via* la synthèse en milieu $\text{HCl}:\text{H}_2\text{SO}_4$ de faire croître une nanostructure principalement constituée d'anatase sur le silicium, nous avons ensuite cherché à obtenir une structure 1D avec une grande surface accessible, notamment des nanobâtonnets avec une longueur pouvant atteindre ou dépasser le micromètre. Pour cela, plusieurs paramètres ont été étudiés dans une solution contenant le mélange $\text{HCl}:\text{H}_2\text{SO}_4$. Ces paramètres sont : le ratio des deux acides, l'ajout d'un agent structurant tel que l'éthylène diamine, la température (150 à 180 °C) et la durée de synthèse (4 à 8 heures).

Tous les résultats de cette étude ne sont pas présentés dans ce manuscrit, car certains se sont révélés peu concluants. Uniquement quelques images MEB des films d'anatase obtenus sont présentées sur la figure II.12. Ces synthèses ont conduit à la formation d'un film très dense ou, dans le meilleur des cas, d'un film constitué de cristaux allongés d'anatase à la surface du silicium. Dans ce dernier cas, la face cristalline (101) de l'anatase, la plus thermodynamiquement stable²⁰⁰ est principalement exposée (Figure II.12b). Par ailleurs, aucune porosité ou structure 1D impliquant une surface spécifique importante n'a pu être observée au MEB. Ces résultats peuvent s'expliquer par la forte énergie de surface des faces

(110), (010) ou (001), qu'il faut nécessairement stabiliser pour l'obtention de l'anatase sous forme de bâtonnets ou de fibres. En effet, selon la construction de Wulff, les synthèses d'anatase conduisent généralement à un cristal constitué à 94 % de la face (101), les autres faces sont essentiellement inhibées au cours de la croissance car elles possèdent des énergies de surface trop importantes pour leurs apparitions²⁰¹. Des études réalisées sur ce type de synthèse en présence d'ions sélectivement adsorbants comme les fluorures ont été faites pour contrôler la croissance selon la direction c ou pour stabiliser les faces (010) et (001) au cours de la synthèse de particules d'anatase en solution²⁰¹⁻²⁰³. Cependant, l'application de telles conditions de synthèse sur des substrats (FTO, ou Si) avec ou sans ajout de structurant se résume à l'obtention de film mince d'épaisseur sub-micrométrique de faible surface active¹⁸⁷.

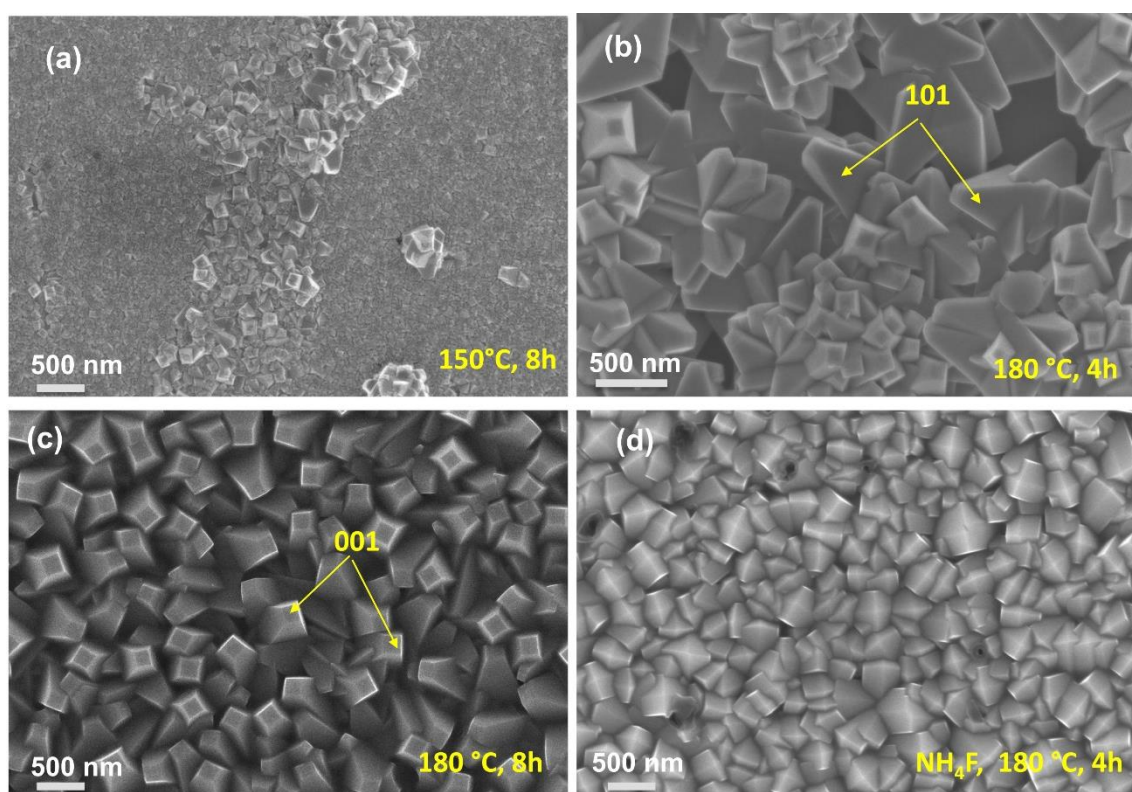


Figure II.12 : Films d'anatase synthétisés en présence d' $\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$ (14:1) et 0,5 ml de TTIP à diverses températures et temps de synthèse.

Au final, même si la forme rutile possède un nombre de fonctions OH plus faible que l'anatase, il est préférable de l'utiliser dans notre cas précis comme nanostructure pour augmenter la surface active du levier car des bâtonnets d'environ $4\text{ }\mu\text{m}$ de long sont déjà obtenus en milieu hydrothermale. Les nanostructures de la figure II.9 (pour les échantillons synthétisés uniquement en présence d' HCl) ont une structure 1D et certainement une surface de capture largement supérieure à celle des différents films d'anatase décrits dans la section

précédente. Dans la suite de cette étude, nous allons chercher à optimiser les paramètres permettant d'augmenter la surface de ces bâtonnets 1D de rutile.

Il est aussi important de souligner que les divers films (rutile ou anatase) décrits jusqu'à présent possèdent tous un inconvénient majeur. Pour la plupart, ils ont une faible adhérence à la surface de Si. Malgré la présence d'une couche d'accroche, les films se décollent très facilement de la surface lors de l'étape de séchage sous flux d'azote, ce qui les rend quasi inutilisables pour le greffage de molécules. De plus, pour le cas des films constitués majoritairement de rutile (les échantillons Rut-5M, Rut-6M et Rut-7.2M), les bâtonnets sont tous enchevêtrés et forment des ilots à la surface, ce qui augmente leur volume mort et contribue à une perte de surface active. Ce dernier phénomène est probablement causé par la faible densité des germes constituant le pré-dépôt de TiCl_4 , la croissance se poursuivant à partir de ces nucléis. Comme l'espace libre entre deux germes à la surface est grand, les bâtonnets qui croissent à partir d'un germe ont suffisamment d'espace autour d'eux pour s'incliner sans causer un encombrement stérique. La figure II.12 illustre le mécanisme de croissance des bâtonnets à la surface du substrat à partir de 2 couches d'accroche, l'une ayant une faible densité de germes (pré-dépôt de TiCl_4) et l'autre une forte densité. Avec cette dernière couche de nucléation, on pourrait s'attendre à la formation d'un film compact, avec une surface par unité de volume plus importante.

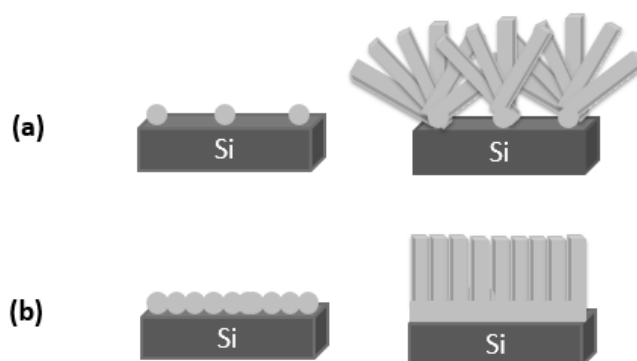


Figure II.13 Illustration de la croissance des bâtonnets à partir d'une couche de nucléation possédant une (a) densité faible (b) densité forte de germes de TiO_2

Bien que la couche de germes de TiCl_4 s'avère inadaptée pour une accroche efficace de la nanostructure, l'étude paramétrique préliminaire réalisée au moyen de cette dernière a toutefois permis d'examiner quelques conditions de synthèse. Les résultats ont finalement permis de déterminer les conditions qui favorisent la préparation d'une nanostructure 1D avec une phase cristalline bien déterminée. Pour poursuivre l'optimisation de la nanostructure en respectant les critères du cahier de charges, il est donc indispensable de trouver un autre moyen de remédier aux différents problèmes et d'améliorer l'adhérence de la nanostructure. Une optimisation de cette couche de germes est donc nécessaire. L'objectif étant de se rapprocher de la couche de germes présentée sur la figure II.13b

2.3 Optimisation de la couche d'accroche

A titre de rappel, la couche d'accroche utilisée au départ provenait de l'immersion du substrat dans un sol de TiO_2 préparé à partir du TiCl_4 qui est un précurseur de l'oxyde de titane fortement réactif à l'humidité^{189,204}. Cette technique permettait d'obtenir de petits bâtonnets de TiO_2 d'environ 740 nm en taille dispersés à la surface. Cette taille déjà importante des germes contribue fortement à l'obtention d'un film très peu adhérent et d'épaisseur élevée entraînant son détachement après autoclavage. Comme alternative, nous avons testé d'autres méthodes de dépôts en solution comme le dip-coating, avec des précurseurs moins réactifs que le TiCl_4 et un solvant ayant de meilleures propriétés de mouillabilité. Une méthode de dépôt physique par pulvérisation cathodique a aussi été testée.

2.3.1 Dépôt par dip-coating

Cette méthode repose sur l'association du trempage-retrait d'un substrat dans une solution contenant les particules à déposer. Le nombre de cycles et la vitesse de retrait doivent être correctement sélectionnés pour garantir l'homogénéité du dépôt. Nous avons utilisé pour préparer les suspensions, des précurseurs de titane présentant des réactivités modérées et des vitesses d'hydrolyse plus faibles¹⁸⁹. Il s'agit de l'isopropoxide de titane (TTIP) ou le tétrabutoxide de titane (TBOT). Les suspensions de TTIP et TBOT ont été alors préparées de la façon suivante :

Pour le TTIP : 5 mL de TTIP (Sigma Aldrich, 97 %) est dissout à température ambiante dans un mélange contenant 30 mL d'éthanol et 0,72 mL d'eau distillée. 0,025 mL d'acide chlorhydrique (HCl, 37 %), est ensuite ajouté dans le mélange pour ralentir davantage l'hydrolyse du TTIP, afin de mieux contrôler la formation de germes. La suspension ainsi préparée est utilisée pour le dépôt de la couche d'accroche sur substrat de Si.

Pour le TBOT : le sol de TBOT est également déposé sur les substrats par la méthode de dip-coating. Ainsi, 5 ml de TBOT (Sigma Aldrich, 98 %) est ajouté goutte à goutte dans un mélange de 60 ml d'éthanol et 0,2 ml de HCl (37 %) préalablement réalisé et maintenue sous agitation constante pendant la dissolution du précurseur. La solution résultante est ensuite portée à reflux pendant 12 heures à 70 °C.

Quel que soit le précurseur utilisé, les films déposés vont ensuite subir une étape de calcination (450 °C, 2h) sous air pour densifier l'oxyde.

2.3.2 Dépôt par pulvérisation cathodique

C'est une technique de dépôt physique sous vide dans laquelle les substrats propres sont placés dans une chambre contenant un gaz inerte, généralement l'argon. L'application d'une tension suffisante entre la cible (cathode) et la paroi du réacteur (anode) entraîne la formation d'un plasma froid constitué de diverses espèces (chargées, neutres, photons...etc.) à l'état fondamental ou excité. Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives (Ar^+) du plasma seront attirées par la cible et vont entrer en collision avec cette dernière, provoquant ainsi

l'éjection d'atomes la constituant. Les atomes ainsi éjectés vont condenser sur le substrat et former progressivement un film à la surface²⁰⁵.

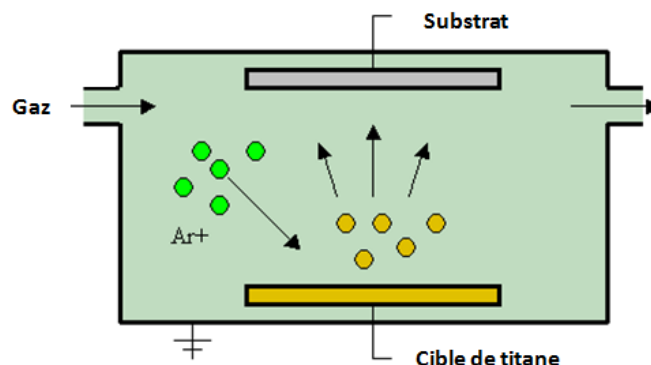


Figure II.14 : Schéma de principe de la technique de pulvérisation cathodique

Dans cette étude, la cathode qui est la cible de titane métallique est placée dans une chambre préalablement mise sous vide secondaire avant le dépôt. Une fois que la pression de 10^{-5} mbar est atteinte, le plasma d'argon est créé via un générateur de courant possédant une densité de puissance de 1.7 W.cm^{-2} pour réaliser un dépôt pendant 2 minutes. La pression d'argon est maintenue à $2,2 \cdot 10^{-2}$ mbar pendant toute la durée du dépôt. Ces conditions résultent d'une calibration mise au point pour obtenir une épaisseur finale de 50 nm de titane. Le film de titane métallique ainsi obtenu est ensuite traité thermiquement sous air à 800°C pendant 6 heures pour oxyder la couche. Cette température de traitement a été choisie pour favoriser l'oxydation de la couche métallique en rutile, puisque c'est majoritairement cette phase qui forme ultérieurement la nanostructure.

2.3.3 Comparaison des différents dépôts et essai de synthèse

Il ressort de la figure II.15 présentant les films obtenus à partir du sol de TTIP et TBOT, la formation d'une couche constituée de particules primaires de taille nanométrique (Figure II.15b et II.15c). Le film de TBOT réparti de façon uniforme à la surface résulte probablement d'une hydrolyse plus lente des précurseurs et d'un meilleur contrôle du dépôt par dip-coating. Par ailleurs, quelques défauts (trous) sont observés sur la couche de TTIP pour une raison inconnue. Ces films apparaissent néanmoins beaucoup plus denses que le film de TiCl_4 (Figure II.15a). Quant au dépôt de titane réalisé par pulvérisation cathodique (Figure 15d), il présente un film très homogène et continu constitué de petits grains de TiO_2 dispersés uniformément sur l'ensemble de la surface. En dehors du dépôt de TTIP qui peut poser des problèmes d'accroche lors de la synthèse, les deux derniers dépôts semblent visiblement appropriés pour la croissance de la nanostructure.

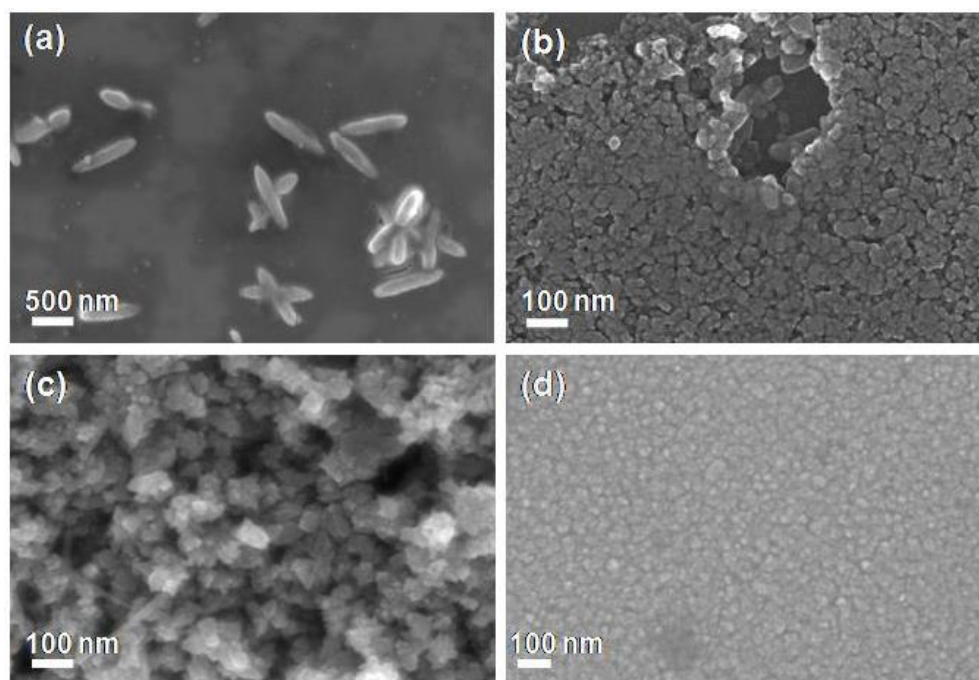


Figure II.15 : Image MEB des diverses couches d'accroche (a) Immersion sol de TiCl_4 (b) Dip-coating TTIP (c) Dip-coating TBOT (d) Pulvérisation cathodique du titane métallique (50 nm) et recuit thermique

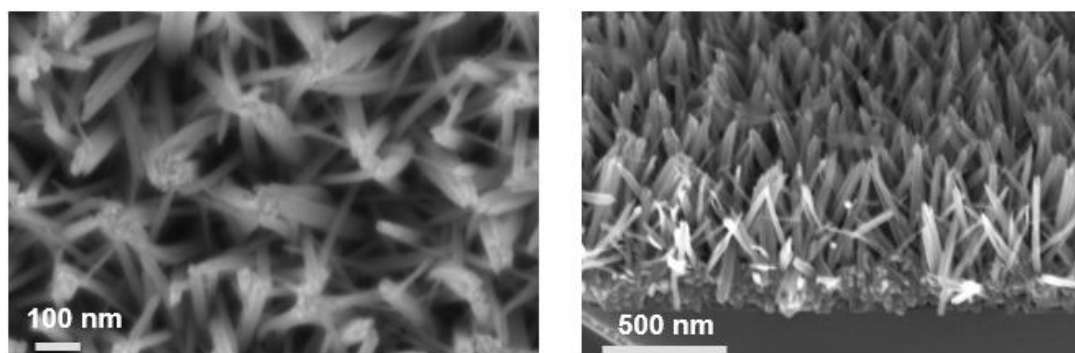


Figure II. 16 : Images MEB (à gauche vue de dessus et à droite vu en coupe) de la nanostructure obtenue par synthèse hydrothermale avec une couche d'accroche de titane métallique oxydé

La synthèse du TiO_2 a été réalisée à partir de ces nouveaux pré-dépôts, en présence de 15 ml d'acide chlorhydrique et de 15 ml d'eau et de 0,25 ml de TTIP dans les conditions standards (150 °C, 8h). Seul le film obtenu par pulvérisation cathodique conduit à la formation d'un film blanc transparent, parfaitement accroché à la surface et résistant même à une sonication. Ce résultat s'expliquerait par la fine couche de titane métallique sous-jacente qui améliore l'accroche et réduit fortement les contraintes dans le film de NBs. Il a déjà été reporté qu'une excellente adhésion entre le substrat et le dioxyde de titane permet de réduire les tensions qui existent dans un film compact²⁰⁶. De plus, il est possible qu'il existe une inter-diffusion entre la couche de titane et le substrat de silicium, qui peut aussi contribuer à la bonne

adhérence de la nanostructure²⁰⁷. La nanostructure obtenue dans ce cas comprend des nanobâtonnets (NBs) qui s'inclinent légèrement pour s'agglomérer à leurs extrémités (Figure II.16). En milieu aqueux, les forces de répulsions qui existent entre les faces latérales des nanobâtonnets ne sont pas suffisantes pour séparer distinctement les NBs sur toute leur longueur²⁰⁸. Ces bâtonnets semblent mieux organisés que ceux obtenus à partir de la couche de germes formés par le TiCl_4 , cependant le degré d'alignement des NBs reste faible sur le substrat. Notons aussi que l'analyse DRX de cet échantillon montre uniquement la présence de divers pics de rutile, aucun pic d'anatase n'est observé (Figure II.17). Ce résultat confirme que le pic d'anatase mis en évidence dans le cas des nanostructures synthétisées à partir de la couche de TiCl_4 provenait effectivement de la couche d'accroche. D'après la fiche JCPDS du rutile, le rapport d'intensités entre les pics (110) et (002) doit être proportionnel à 10. Pour la couche de titane oxydé, ce rapport est inférieur à la valeur théorique attendue, il n'est que de 6. Ceci montre que le film d'accroche de titane possède une orientation préférentielle selon la direction c .

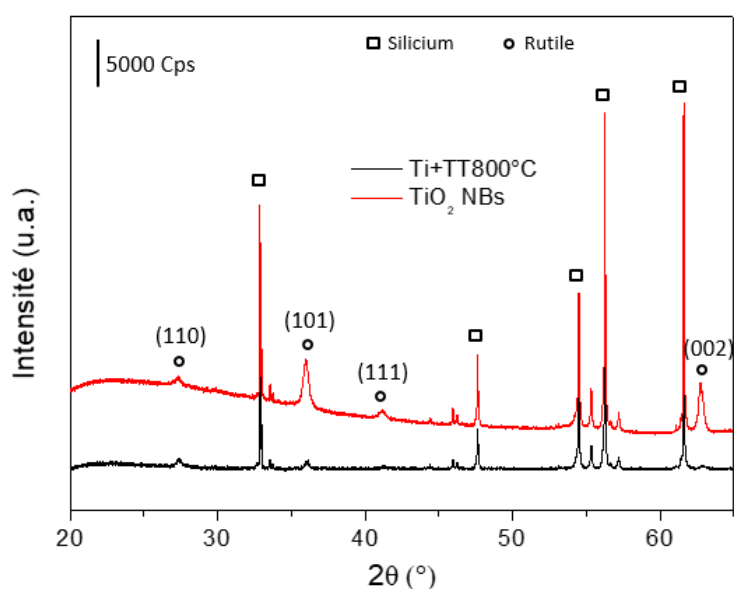


Figure II.17 : Analyse DRX de la couche d'accroche de titane oxydé avant (Ti+TT800°C) et après synthèse hydrothermale

Les autres films d'accroche (TBOT et TTIP) déposés sur Si par dip-coating sont moins bien attachés après l'étape de nanostructuration. Le dépôt de TTIP se décolle facilement tandis que celui de TBOT est légèrement plus résistant. Le détachement des films provenant de ces dépôts en solution est probablement dû à la forte agrégation des particules (cas particulier du TBOT) qui augmente les contraintes dans le film obtenu après synthèse. Il se peut aussi que l'épaisseur du film déposé soit toujours trop importante pour éliminer ces contraintes structurales à cause de la faible interaction entre les particules et le substrat ou de la forte concentration des germes en solution. Cette dernière hypothèse a été rapidement vérifiée en réalisant une dilution par 10 des solutions mères de TTIP et de TBOT. Le dip-coating réalisé

avec des suspensions diluées a permis d'obtenir des films d'accroche beaucoup plus fins sur le silicium, ce qui a contribué à favoriser davantage l'adhérence de la nanostructure.

Pour la suite de ces travaux, la couche d'accroche retenue pour toutes les futures synthèses est celle déposée par **pulvérisation cathodique**. En dehors du fait que la technique soit moins fastidieuse et totalement reproductible sur plusieurs substrats, elle permet d'obtenir en une étape un film d'accroche constitué de germes orientés, très approprié pour la bonne adhésion et la croissance du rutile 1D et surtout elle ne se délamine pas. De plus, cette technique pourra facilement être adaptée sur les microleviers, le dépôt pouvant être réalisé simultanément sur une dizaine d'échantillons mais aussi sur un wafer complet.

2.4 Optimisation des paramètres de synthèse des bâtonnets de rutile sur wafer

Une fois les conditions d'obtention de la couche d'accroche parfaitement maîtrisées, il faut à présent trouver les conditions optimales pour une nanostructure possédant une surface spécifique élevée transférable sur microlevier. Une étude paramétrique de la synthèse de la nanostructure sous la forme de rutile sera donc effectuée. L'objectif est d'augmenter la longueur des bâtonnets, l'accessibilité de la surface et la porosité du film de bâtonnets.

Rappelons que la synthèse standard des bâtonnets fait intervenir un mélange contenant l'acide chlorhydrique (15 mL, 6 mol.L⁻¹), l'eau (15 mL) et le TTIP (0,25 mL, 0,025 mol.L⁻¹), tout ceci transféré dans un autoclave hermétiquement fermée et chauffée à 150 °C pendant 8 heures. Les nanostructures obtenues dans ces conditions sont constituées de bâtonnets de taille sub-micrométrique répartis aléatoirement à la surface. Or, pour obtenir une grande surface spécifique, il faut que les bâtonnets soient parfaitement organisés à la surface et qu'au moins une de leur dimension, notamment la largeur, soit de taille nanométrique avec une longueur dépassant le micromètre.

Ainsi, l'influence du solvant, de la température de synthèse, du temps de réaction et du volume de TTIP sur les caractéristiques géométriques de la nanostructure a été investigué. Des modifications post-synthèses ont aussi été faites pour améliorer l'accessibilité de la surface.

2.4.1 Influence du solvant de synthèse

Dans cette étude, l'eau utilisée précédemment a été remplacée par d'autres solvants en conservant les paramètres de synthèse standard. L'éthanol et l'éthylène glycol sont les deux solvants testés dans cette nouvelle synthèse solvothermale. Ces échantillons seront notés par la suite Rut-EtOH et Rut-EG. L'ajout de l'un de ces deux solvants dans la solution précurseur va former un co-solvant avec l'eau provenant de l'HCl (37 %). Ce mélange de solvants pourra non seulement affecter la réactivité, la solubilité et la diffusion des espèces mais aussi les propriétés de coordination du cation métallique^{209,210}. Tout ceci peut éventuellement conduire à des différences morphologiques et structurales. La faible quantité d'eau provenant de l'HCl est tout de même nécessaire pour initier les réactions d'hydrolyse et de condensation de l'oxyde.

2.4.1.1 Analyses MEB et DRX des nanostructures

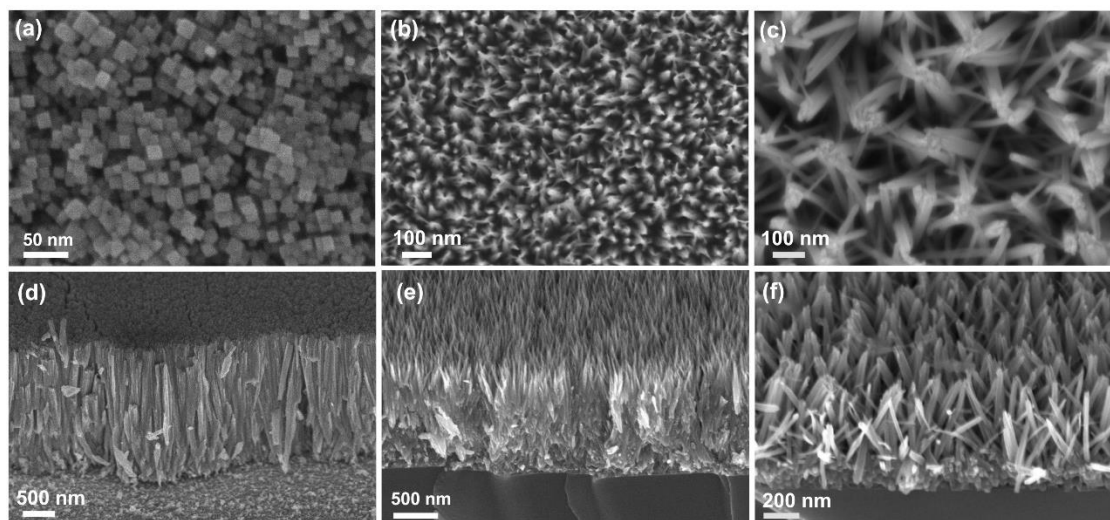


Figure II.18: Nanobâtonnets de rutile croissant verticalement à la surface du Si en milieu solvo(hydro)thermale. Images MEB des NBs vue de dessus et à 45° (a et d) Rut-EtOH (b et e) Rut-EG (c et f) H₂O

Les images MEB des nanostructures montrent que le solvant de synthèse affecte l'alignement des NBs à la surface du silicium. Des nanobâtonnets de section rectangulaire, perpendiculaire au substrat sont observés pour la nanostructure préparée dans l'éthanol. Ces nanobâtonnets (NBs) possèdent une longueur moyenne de $2 \pm 0,04 \mu\text{m}$ et une largeur estimée à $15,7 \pm 3 \text{ nm}$. Une structure formée de nano-aiguilles de TiO₂ clairement séparées est formée dans le cas de la synthèse avec l'éthylène glycol. Le film Rut-EG apparaît beaucoup plus poreux que le film dense de nanobâtonnets de section rectangulaire. Ces deux dernières structures 1D présentent en principe une plus grande surface spécifique par rapport à la structure de NBs non alignés préparée dans l'eau (Rut-H₂O). Elles peuvent être très intéressantes pour améliorer les performances du microlevier.

Plusieurs hypothèses pourraient expliquer ces divergences morphologiques. En effet, lorsque l'eau est largement ajoutée dans la solution précurseur, la croissance des bâtonnets se fera toujours plus rapidement, car les ligands hydroxo ou aquo sont constamment disponibles dans la sphère de coordination du titane. Selon Pottier *et al*, divers complexes tels que $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_3(\text{OH}_2)]^{2-}$ ou $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ sont formés successivement en solution. La réaction de déshydratation est ensuite initiée pour former le précurseur de charge nulle qui génère rapidement en début de réaction, de nombreux nucléis. Ces derniers vont croître et s'agréger facilement. C'est probablement la raison pour laquelle, malgré le fait qu'une couche d'accroche orientée soit utilisée comme support, qu'une croissance désordonnée des bâtonnets pourra aisément se produire. Il en résulte la formation d'un film composé de nanobâtonnets non alignés (Rut-H₂O). Par ailleurs, l'utilisation d'un solvant tel que l'éthanol ou l'éthylène glycol va

réduire considérablement le nombre de ligands aquo ou hydroxo dans le complexe métallique. Dans le cas de l'éthanol, des complexes de la forme $[\text{Ti}(\text{OH})_m\text{Cl}_n(\text{OC}_2\text{H}_5)_{6-m-n}]^{2-}$ sont générés au cours de la réaction, limitant la formation rapide de nucléis¹⁸¹. La condensation des espèces et la croissance se feront alors plus lentement. L'éthylène glycol quant à lui est connu pour être un bon ligand dans les complexes métalliques²¹⁰⁻²¹², en particulier pour l'octaèdre $[\text{TiO}_6]$. Contrairement aux alkoxydes métalliques qui réagissent fortement à l'humidité, les complexes de glycolate sont plus stables et résistants à l'hydrolyse ou à une précipitation rapide. Dans ce cas de figure, il est donc possible d'obtenir des nanobâtonnets qui sont verticalement alignés à la surface avec une morphologie et une longueur homogènes (Figure II.18).

De plus, ces trois solvants possèdent des points d'ébullition différents respectivement 78 °C, 100 °C, 197,3 °C pour l'EtOH, l'eau et l'éthylène glycol, qui génèrent des pressions variées dans l'autoclave en fonction de ces températures. Cela peut aussi considérablement affecter la vitesse de la réaction solvothermale et entraîner aussi des stabilisations préférentielles de faces cristallines du rutile résultant en diverses nanostructures.

Tableau II. 3: Caractéristiques de nanostructures synthétisées dans l'eau, l'éthanol et l'éthylène glycol.

Nanostructure	Orientation	Longueur (μm)	Largeur (nm)
Rut-H ₂ O	aucune	$0,62 \pm 0,03$	$21 \pm 4,5$
Rut-EtOH	002	$2,00 \pm 0,04$	$15,7 \pm 3$
Rut-EG	002	$1,30 \pm 0,06$	$13,5 \pm 1,7$

NB : Les erreurs sur les mesures sont déterminées en calculant la moyenne et l'écart-type sur une série de 20 mesures de largeur et longueur relevées sur les images MEB en utilisant le logiciel ImageJ.

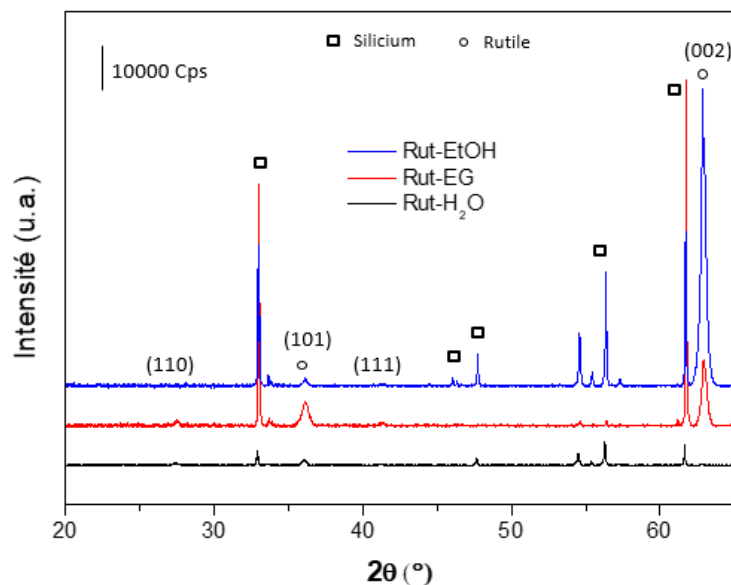


Figure II.19 : Diffractogrammes des nanostructures synthétisées dans divers solvants (H_2O , éthylène glycol et éthanol).

Contrairement aux nanostructures préparées dans l'eau (Rut- H_2O) et dans l'éthylène glycol (Rut-EG) où plusieurs pics de rutile correspondant aux plans (110), (101), (111) sont mis en évidence par DRX (Figure II.19), on identifie un pic très intense à $62,7^\circ$ dérivant du plan (002) pour l'échantillon Rut-EtOH. La faible largeur à mi-hauteur (FWHM = 0.315°) de cet unique pic traduit un degré de cristallisation élevé pour la nanostructure Rut-EtOH. La présence d'un unique pic intense sur l'analyse DRX de Rut-EtOH signifie qu'il y a une forte orientation préférentielle selon la direction c des cristallites. Ce même pic apparaît moins intense pour l'échantillon Rut-EG, démontrant par conséquent une orientation plus faible des différents grains de cette nanostructure.

Soulignons tout d'abord que la croissance sous forme de nanobâtonnets, quel que soit le solvant utilisé, est due à une adsorption sélective des ions chlorures (Cl^-) sur la face latérale polaire positive (110) du rutile^{175,213,214}. La présence d'espèces adsorbées (Cl^-) empêche le contact entre les nucléis de TiO_2 sur cette facette pendant la germination et impose de ce fait, une croissance anisotrope accélérée du cristal dans la direction [001].

La croissance préférentielle fortement marquée de la structure Rut-EtOH est facilitée tout d'abord par le film d'accroche qui est déjà constitué de particules orientées de rutile, comme démontré sur le diffractogramme de la figure II.17. D'autre part, ce résultat pourrait aussi s'expliquer par la différence de solubilité des espèces mises en jeu dans la réaction. En effet, le TTIP est plus soluble dans l'éthanol que dans un milieu aqueux alors que l'HCl présente plutôt un comportement inverse dans ces solvants. Il est possible que le mélange HCl-EtOH favorise la formation d'une bicouche amphiphile autour du nanocristal de TiO_2 qui agit comme un microréacteur ou un template et impose une structuration plus organisée de la

nanostructure^{210,215}. Cette bicouche pourrait assurer aussi une hydrolyse plus lente du TTIP et une précipitation beaucoup plus homogène des particules de rutile, favorisant l'obtention d'un monocristal.

Il est à noter que ces synthèses ont été réalisées plus de trois fois sur les substrats de Si et on conduit à des morphologies similaires. Les synthèses sont donc parfaitement répétables et reproductibles.

2.4.1.2 Analyse par microscopie électronique à transmission

Une analyse de structure plus poussée de l'échantillon ne présentant aucune orientation cristalline privilégiée (Rut-H₂O) et de l'échantillon hautement orienté (Rut-EtOH) a été réalisée par microscopie électronique à transmission (MET) et diffraction électronique. Ces analyses ont été conduites avec un microscope JEOL 2100F TEM/STEM équipé d'un filament thermique LaB₆ opérant à une tension de 200 kV, la résolution maximale est de l'ordre de 0,1 nm.

Un agglomérat de NBs de la structure Rut-EtOH est représenté sur la figure II.20a. L'image MET à forte résolution montre les différents plans cristallographiques d'un nanobâtonnet de rutile isolé provenant de cette même nanostructure (Figure II.20b). La distance inter-planaire mesurée est de 0,324 nm, cette valeur correspond parfaitement à la distance existant entre les plans (110) d'un cristal de rutile¹⁸⁵. On peut aussi voir que le nanobâtonnet de rutile croît selon la direction cristallographique [001], ce résultat est en parfaite adéquation avec la structure monocristalline du film synthétisé déjà révélée par DRX. L'absence de joint de grains ou de rugosité sont aussi à noter sur cette image MET à haute résolution, cela indique également le caractère monocristallin du bâtonnet isolé.

De plus, le cliché de diffraction électronique (Figure II.20c) montre la présence de quelques taches de diffraction, caractéristiques d'un monocristal, à la différence d'anneaux concentriques obtenus pour une structure polycristalline (Figure II.20f). Par ailleurs, toutes les taches observées sont non sphériques, indiquant la présence de défaut dans la structure. La position d'une tache par rapport au centre est directement liée à la distance inter-réticulaire entre les plans cristallographiques de la structure de rutile. Les 6 taches les plus visibles sur le cliché de la structure Rut-EtOH correspondent parfaitement aux différents plans réticulaires du rutile.

Tableau II. 4 : Distances inter-réticulaire mesurées à partir du cliché de diffraction électronique de la structure Rut-EtOH

d_{hkl} mesurée (nm)	0,217	0,223	0,252
d_{hkl} théorique (nm)	0,218	0,229	0,248
Plan associé	(101)	(200)	(111)

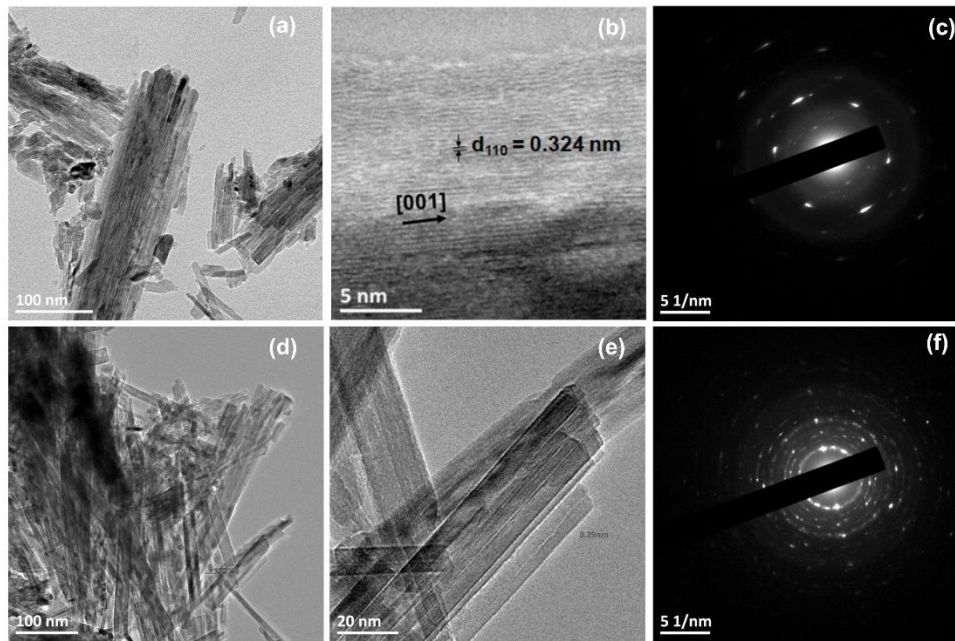


Figure II.20 : Images MET de la (a et b) nanostructure Rut-EtOH et d'un nanobâtonnet isolé de rutile obtenu dans EtOH montrant les plans cristallographiques, (d et e) nanostructure Rut-H₂O. Cliché de diffraction électronique de nanobâtonnet synthétisé dans (c) EtOH (f) H₂O

2.4.1.3 Détermination de la surface des nanostructures

La surface développée par la nanostructure Rut-EtOH a été estimée de façon théorique à partir de la densité des nanobâtonnets à la surface d'un substrat de Si et de l'aire d'un nanobâtonnet de TiO₂. En considérant que les NBs sont des parallélépipèdes, la surface d'un nanobâtonnet est donnée par la relation suivante:

$$S_{NBs} = h.l + 2l.L + 2L.h \quad \text{Equation. 20}$$

Où h et l représentent respectivement la petite et grande largeur des NBs (nm) et L , la longueur des NBs.

Comme il a été observé sur les images MEB de cette structure, le film de NBs est très compact, par conséquent il est difficile d'estimer avec précision la densité de NBs à la surface du silicium à partir de ces images à cause des problèmes de contraste engendrés par des différences de longueur entre les nanobâtonnets. Pour déterminer cette densité, la surface expérimentale (S_{exp}) d'une nanostructure de référence de Rut-EtOH a été comparée à sa surface théorique calculée à partir de la densité maximale des NBs (S_{th}). Cette densité maximale (N_{th}) est calculée à partir de la surface de base d'un nanobâtonnet (eq.21).

$$N_{th} = \frac{1}{h \times l} \quad \text{Equation. 21}$$

La surface expérimentale (S_{exp}) mesurée par BET (Brunauer, Emmett, and Teller) Krypton (le protocole est décrit en Annexe 6) du film de référence de NBs de TiO_2 recouvrant complètement un substrat de Si de $14,7 \text{ cm}^2$ est de $1,496 \pm 0,017 \text{ m}^2$. Ceci correspond à une surface expérimentale (S_{exp}) de 1018 cm^2 pour 1 cm^2 de Si. Les caractéristiques dimensionnelles des NBs de TiO_2 (structure de référence) sont de $3 \mu\text{m}$, $9,5 \text{ nm}$ et $12,2 \text{ nm}$ respectivement pour la longueur, la petite et la grande largeur des NBs. La densité théorique maximale des NBs de cette structure est de $8.63 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ et la surface théorique développée donnée par l'équation (22) est de 1123 cm^2 pour 1 cm^2 de Si.

$$S_{th} = N_{th} \times S_{NB} \quad \text{Equation. 22}$$

Le ratio entre la surface expérimentale déterminée par BET et la surface théorique calculée par MEB est de 0,906. Compte tenu de la bonne cristallinité des NBs et de l'absence de rugosité de surface démontrée par MET, ce ratio donne une idée de la compacité du film de NBs. Cette valeur sera prise en compte pour estimer la densité des NBs à partir d'une image MEB. Ainsi, pour la structure Rut-EtOH dont les dimensions ont été données dans le tableau II.3 ($L = 2 \mu\text{m}$, $l = 15,7 \text{ nm}$, $h = 13,8 \text{ nm}$), la surface théorique développée est de 495 cm^2 de TiO_2/cm^2 de Si.

Pour la structure Rut-EG, la surface expérimentale d'un film de référence a été également déterminée par BET Kr. Cette surface est d'environ $0,700 \pm 0,001 \text{ m}^2$ pour un substrat de Si ($14,5 \text{ cm}^2$) entièrement recouvert par les nanoaiguilles mesurant $2,70 \pm 0,02 \mu\text{m}$ de long. Ceci correspond à une surface expérimentale de 493 cm^2 TiO_2 pour 1 cm^2 de Si. Cependant, cette nanostructure ne présente pas une structure géométrique bien définie et les aiguilles ne sont pas distinctement séparées, ce qui rend difficile la détermination de la densité et de la surface théorique.

Pour la structure Rut- H_2O , la mesure BET n'a pas été concluante, car la surface développée était encore plus faible que pour celles des 2 structures précédentes, la précision de la mesure devenant faible pour les très petites surfaces. La surface théorique de cette structure est également difficile à estimer par MEB.

Ces mesures BET nous permettent tout de même de conclure que les nanobâtonnets rectangulaires (Rut-EtOH, $S_{exp} = 1018 \text{ cm}^2$) ont une surface spécifique plus grande que les nanoaiguilles de Rut-EG ($S_{exp} = 493 \text{ cm}^2$). Comme les **substrats nanostructurés dans l'éthanol** présentent une surface théorique ou expérimentale plus grande par rapport aux autres

nanostructures, ce solvant sera maintenu pour l'étude complète et l'optimisation de la synthèse.

2.4.2 Influence du chlorure de triéthylammonium

L'image MET de la nanostructure obtenue dans l'éthanol montre que les nanobâtonnets ne sont pas totalement séparés sur toute leur longueur et semblent partager leurs faces latérales (Figure II.20a). Pour réduire la taille des particules ou limiter l'aggrégation des particules en solution, un sel ou un surfactant peut être ajouté dans cette dernière^{175,216}. En effet, ce sel permet d'augmenter la force ionique de la solution qui stabilise les répulsions entre particules. Le sel communément utilisé est le chlorure de sodium (NaCl). Par analogie, différents volumes de solution saturée en sel seront ajoutés dans la solution précurseur de TiO₂ pour améliorer la séparation entre les nanobâtonnets au cours de leur croissance. L'objectif visé est de rendre la surface des NBs totalement accessible pour le greffage ultérieur de molécules.

Dans notre cas, comme le NaCl n'est pas soluble dans les solvants organiques et que la synthèse est effectuée en milieu solvothermale, un autre sel a été sélectionné. Pour ce faire, nous avons ajouté dans la solution précurseur contenant au préalable 15 ml d'HCl, 0,25 ml de TTIP, 15 ml d'EtOH, des volumes variant de 0,5 à 15 ml de solution d'éthanol saturé en chlorure de triéthylammonium (Et₃NCl, Sigma Aldrich, 98 %). Ces différents ajouts conduisent à des solutions précurseurs contenant une concentration finale en ions Cl⁻ comprises entre 6,01 et 6,30 mol.L⁻¹. Au cours de la préparation de la solution précurseur, le sel Et₃NCl est dilué dans l'éthanol et cela substitue une partie du solvant de synthèse afin de conserver la même acidité et le même volume de solution dans l'autoclave.

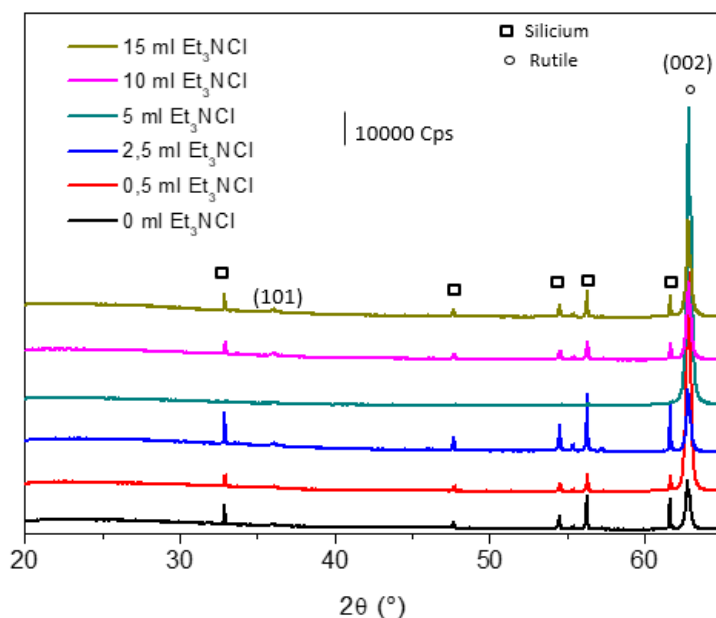


Figure II. 21 : Analyse DRX des films de NBs synthétisés avec différents ajouts de solution d'éthanol saturée en chlorure de triéthylammonium

La modification de la force ionique de la solution par ajout de sel ne semble pas influencer l'orientation cristalline des nanobâtonnets. En effet le pic associé au plan de diffraction (002) à $62,7^\circ$ demeure de loin le plus intense comparé aux autres pics du rutile, indiquant que tous les bâtonnets sont orientés perpendiculairement au substrat. Aucun changement significatif de l'intensité du pic n'est observé à partir d'un volume non nul de sel ajouté. Par ailleurs, la morphologie de la structure reste également inchangée, des nanobâtonnets de section rectangulaire sont obtenus, toutefois leurs caractéristiques géométriques varient suivant les différents ajouts. Il semblerait qu'il y ait une tendance à la diminution de la largeur des bâtonnets (de 15,7 nm à 9,8 nm) lorsque la quantité de sel augmente (Figure II.22).

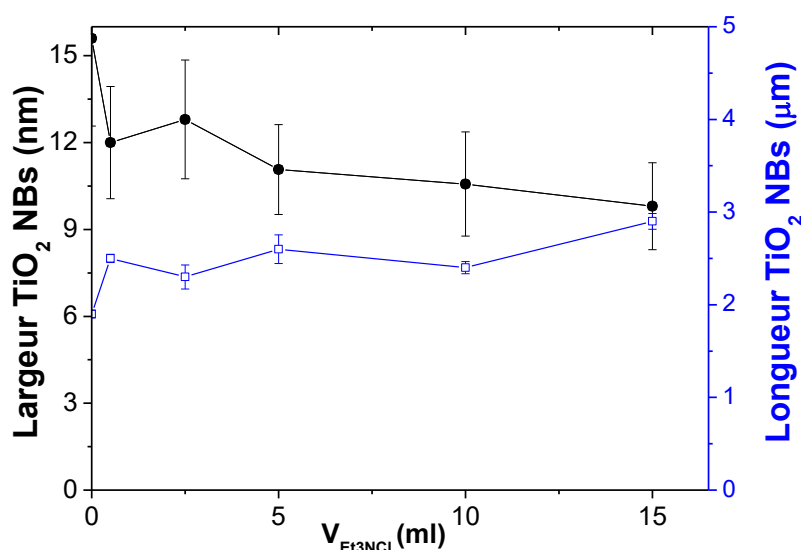


Figure II.22 : Largeur et longueur des NBs de TiO₂ en fonction de la quantité de sel ajouté dans la solution précurseur

La diminution de la largeur des NBs pourrait être causée par l'augmentation de la concentration des ions chlorures en solution. Comme mentionné précédemment, les ions Cl^- s'adsorbent préférentiellement sur les facettes (110) des NBs et empêchent leur croissance latérale au profit d'une croissance axiale. La réduction du diamètre des NBs due à l'addition d'une solution saturée en NaCl a déjà été observée dans une autre étude portant sur la synthèse des bâtonnets de TiO₂ à la surface du FTO en milieu hydrothermale²¹⁷. Certains auteurs ont expliqué qu'il y a formation d'une couche d'ions autour des bâtonnets lors de la croissance, et que cette couche peut agir comme une barrière en retardant la diffusion des précurseurs à la surface des NBs¹⁷⁵. Ce phénomène peut en effet contribuer à la réduction de la largeur des NBs. Cet effet est plutôt bénéfique car la diminution de la largeur entraîne une augmentation de la densité de bâtonnets à la surface du Si, et probablement une surface spécifique plus importante si le contact entre NBs voisins est effectivement minimisé.

Quant à la longueur des nanobâtonnets, elle oscille autour d'une valeur moyenne de $2,4 \pm 0,4 \mu\text{m}$ quelle que soit la quantité de sel introduite dans la solution. Ce résultat est toutefois surprenant car on s'attendait à une relation de proportionnalité entre la concentration d' Et_3NCl et la longueur des NBs, vu que la croissance axiale est privilégiée grâce aux ions chlorure adsorbés sur la face latérale. La longueur maximale ($2,9 \mu\text{m}$) est obtenue pour le volume de solution saturée maximal testé (15 ml). D'après les résultats du tableau suivant, le chlorure de triéthylammonium a un impact non négligeable sur la surface de la nanostructure.

Tableau II. 5 : Surface théorique et volume total des nanostructures synthétisées avec différents ajouts d' Et_3NCl

Volume d' Et_3NCl (ml)	S_{th} NBs (cm^2)	V_{th} NBs ($\times 10^{-10} \text{ cm}^3$)	$S_{\text{th}} / V_{\text{th}}$ ($\times 10^{12}$)
0	495	1,81	2,7
0,5	820	2,27	3,6
2,5	668	1,81	3,7
5	1036	2,45	4,2
10	1013	2,17	4,6
15	1203	2,62	4,6

On constate que le volume global TiO_2 formé de varie très peu entre les échantillons, ceci signifie que les différences géométriques observées entre les structures résultent d'une croissance plus rapide dans une direction que dans l'autre. En revanche, le facteur de forme augmente avec l'ajout du sel, démontrant l'augmentation de la surface de la nanostructure.

Seule l'étape de fonctionnalisation et de quantification du nombre de molécules greffées détaillées dans le chapitre suivant donneront une véritable indication sur l'efficacité du sel pour l'augmentation de la surface et l'ouverture inter-nanobâtonnets. Pour la suite de l'étude, un **volume de 0,5 mL** sera ajouté dans la solution de croissance car c'est ce volume qui nous a permis d'avoir la surface accessible la plus grande pour le greffage.

2.4.3 Effet de la température de synthèse

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la température de synthèse des nanobâtonnets. Ce paramètre peut avoir un effet significatif sur la taille des grains formés et sur le mécanisme de croissance de la structure²¹⁶. L'ensemble des synthèses réalisées jusqu'à présent a été mené à une température modérée de 150°C . Pour compléter l'étude, des températures plus basses ont été testées, l'idée était de trouver une température convenable

(plus faible si possible) pour laquelle une nanostructure 1D est toujours obtenue avec une grande surface disponible. A cet effet, la température de l'étuve a été variée de 100 à 160 °C en utilisant les conditions précédentes modifiées avec 0,5 mL d'éthanol saturée en Et₃NCl.

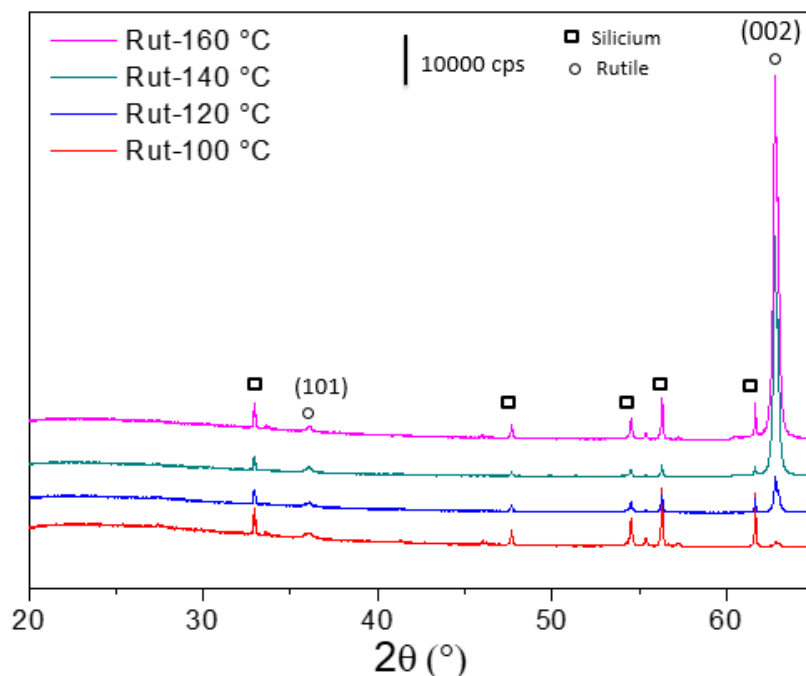


Figure II.23 : Diffractogrammes des nanostructures synthétisées à différentes températures.

Les analyses DRX indiquent que la forme rutile est obtenue pour toutes les températures testées. Par ailleurs, l'orientation cristalline de la nanostructure s'améliore significativement suivant la direction [001] avec la température. Le pic de rutile à 62,7° (002) devient plus intense lorsque la température de synthèse augmente alors que l'intensité du pic à 36,1° attribué au plan (101) ne varie quasiment pas. Ce résultat montre clairement que la température joue un rôle important dans la vitesse de croissance des bâtonnets. De manière générale, la vitesse de croissance selon la direction axiale [001] est plus grande que dans les autres directions car l'énergie de surface de la face associée est plus élevée¹⁸⁹. Les plans d'énergie élevée se forment rapidement, puis disparaissent pour laisser la place aux facettes de faibles énergies de surface. A basse température, la pression autogène dans l'autoclave est faible, les NBs croissent beaucoup plus lentement car la densité de nucléis de TiO₂ générés est faible. La génération des précurseurs serait limitée dans ce cas par la faible sursaturation de la solution. Il est également possible qu'à 100°C, des amas de nanobâtonnets composés de cristallites orientés dans diverses directions soient formés, d'où la faible orientation préférentielle. Lorsque la température augmente, il y'a une forte mobilité des espèces, combinée à une sursaturation importante, qui contribuent à la croissance orientée des NBs.

Les résultats reportés sur le graphe de la figure II.24 montrent que la longueur des NBs, déterminée à partir des images MEB, augmente avec l'élévation de la température, ceci est en accord avec l'augmentation de l'intensité du pic (002) à $62,7^\circ$ sur les diffractogrammes de la figure II.23.

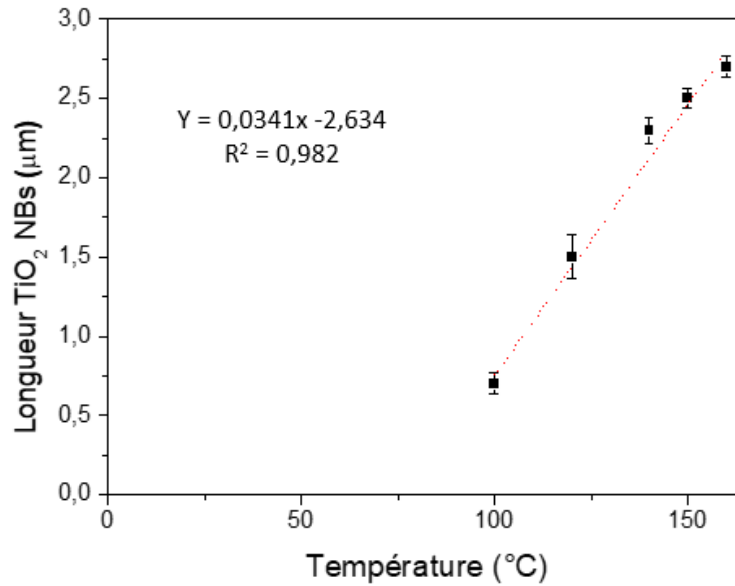


Figure II.24 : Evolution de la longueur des NBs en fonction de la température de synthèse.

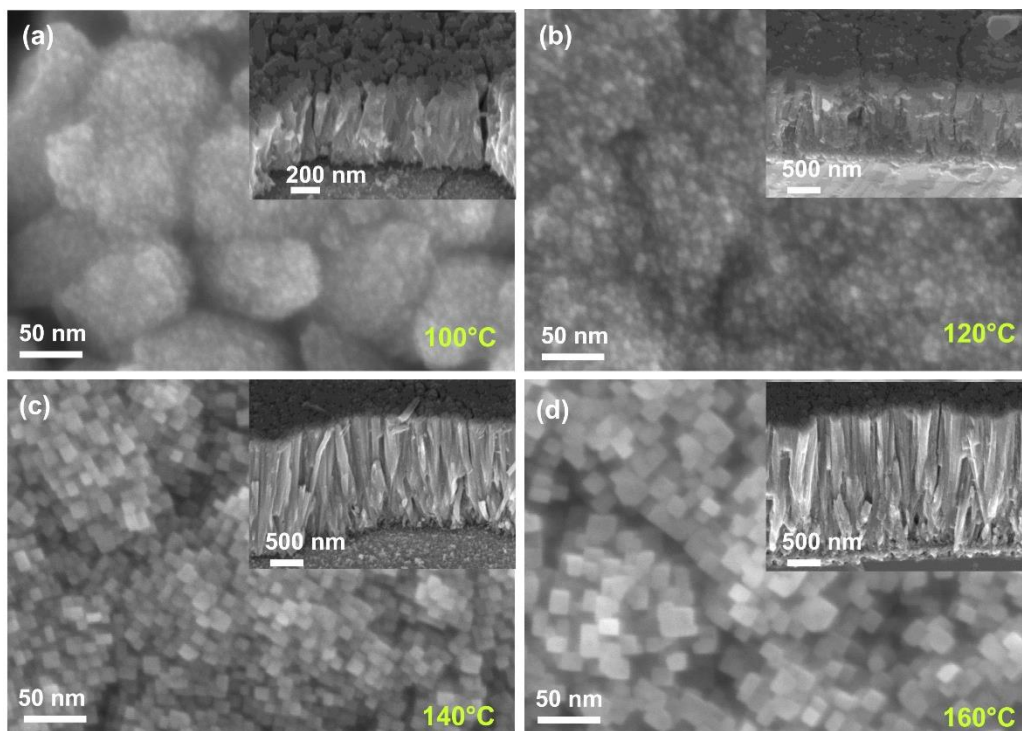


Figure II. 25 : Images MEB des nanostructures synthétisées à différentes températures.

On observe que la morphologie des NBs est dépendante de la température de synthèse. Dans les conditions solvothermales, la constante diélectrique de l'éthanol (égale à 24,5 à 25°C) varie en fonction de la température et peut influencer la morphologie de la nanostructure. Ainsi, le film synthétisé à la plus basse température, notamment à 100 °C est formé de très petits bâtonnets de rutile qui s'agglomèrent en micro-boules mesurant 200 nm de diamètre. Cette agglomération intervient certainement pour minimiser l'énergie de surface du matériau final. Compte tenu de cette agglomération, on pourrait s'attendre éventuellement à une faible surface de capture. Lorsque la température est fixée à 120 °C, la largeur des bâtonnets devient un peu plus conséquente, ce qui permet la dissociation partielle des boules de bâtonnets. Par ailleurs, plus la température sera importante, plus ces boules de bâtonnets vont complètement disparaître, pour laisser la place à des bâtonnets de largeur élevée, comme c'est le cas avec la nanostructure synthétisée à 150 °C présentée dans la section précédente. Dans ces derniers cas et particulièrement à partir de 140 °C, les cristaux facettés sous forme de petits rectangles séparés distinctement sont visibles sur les images MEB. A 160 °C, on obtient un film de NBs possédant à la fois une largeur et une longueur élevées respectivement de 15,5 nm et 2,7 μm , mais cette température reste assez proche de la température des conditions standards (150 °C). Finalement, la température de 150 °C sera maintenue dans cette thèse car elle permet d'obtenir des bâtonnets légèrement plus fins (12 nm) avec une longueur quasi similaire à la longueur des NBs préparés à 160 °C, vu l'erreur de la mesure.

2.4.4 Influence de la durée de synthèse

Parmi les paramètres étudiés jusqu'à présent, aucun n'a permis d'augmenter drastiquement la longueur des NBs, seulement quelques petites variations ont été mises en évidence. C'est la raison pour laquelle nous avons étudié la synthèse sur différentes durées allant de 2 à 24 heures en fixant la température à 150 °C et en gardant la même composition de la solution précurseur que celle utilisée pour l'étude en température.

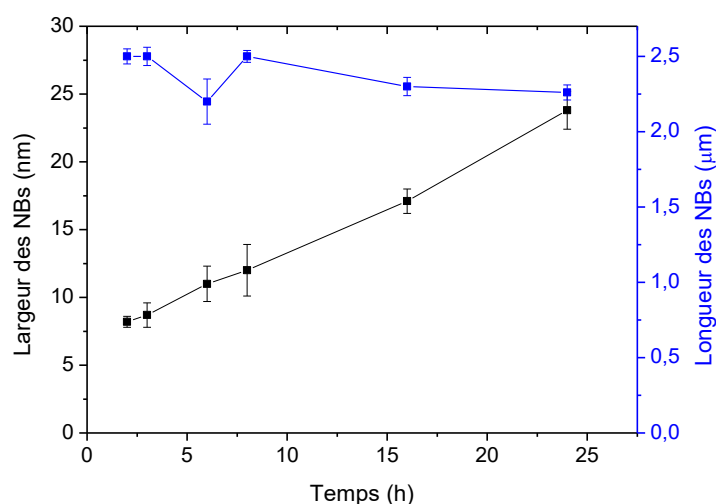


Figure II.26 : Evolution de largeur et longueur des NBs en fonction des durées de synthèse

Les différentes durées de synthèse choisies ont très peu d'influence sur la longueur de la nanostructure (Figure II.26). Quelle que soit la durée de la synthèse, une longueur moyenne de $2,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$ est obtenue, et ceci sans suivre aucune tendance. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les durées de synthèse testées sont déjà suffisantes pour consommer la totalité du TTP en solution ou pour atteindre l'équilibre de la réaction. Les petites variations observées peuvent provenir de la compétition entre les mécanismes de dissolution-recristallisation qui deviennent importants lorsqu'on se rapproche d'un état stable (la vitesse de croissance diminue). Ceci explique aussi la légère diminution de longueur observée pour des temps longs. Par ailleurs, il a été reporté dans la littérature une augmentation de la longueur des NBs de TiO_2 avec le temps de synthèse dans des conditions proches des nôtres^{189,218}. Les auteurs ont de plus montré, qu'il y'a une durée limite au bout de laquelle les films obtenus se détachent de la surface, généralement 20 heures. Ce dernier phénomène n'est pas observé dans la synthèse présente, certainement à cause de la meilleure interface formée par la couche d'accroche (titane oxydé en rutile) et le silicium. La figure II.26 montre aussi que l'augmentation du temps de synthèse affecte fortement la largeur des bâtonnets, celle-ci augmente respectivement avec la durée de la synthèse. Une croissance latérale est donc largement favorisée pour des durées longues. Plus la durée de synthèse augmente, plus les petites particules vont se dissoudre pour se combiner et former de plus grosses. Des NBs mesurant presque 24 nm de largeur sont obtenus après 24 heures.

2.4.5 Modifications post-synthèse

2.4.5.1 Synthèse en batch

Etant donné qu'une augmentation du temps de synthèse ne permet pas l'obtention de NBs de longueurs plus élevées, nous avons effectué des modifications sur ces derniers après leur synthèse. En effet, après la durée classique de 8 heures de synthèse, la solution précurseur a été remplacée par une nouvelle solution contenant le TTIP pour réaliser une deuxième synthèse de 8h dans les mêmes conditions solvothermales à 150 °C. Dans ce cas, la synthèse est effectuée sur un support possédant déjà 2,5 μm de nanobâtonnets au lieu d'un simple film d'accroche. Cette procédure a été répétées au totale 4 fois sur un substrat de silicium, c'est-à-dire 8h+8h+8h+8h, traduisant finalement une synthèse réalisée en 4 batch de solution. Le point d'ancrage étant à chaque fois des nanobâtonnets de TiO_2 , qui favorise une croissance épitaxiale de la nanostructure de rutile.

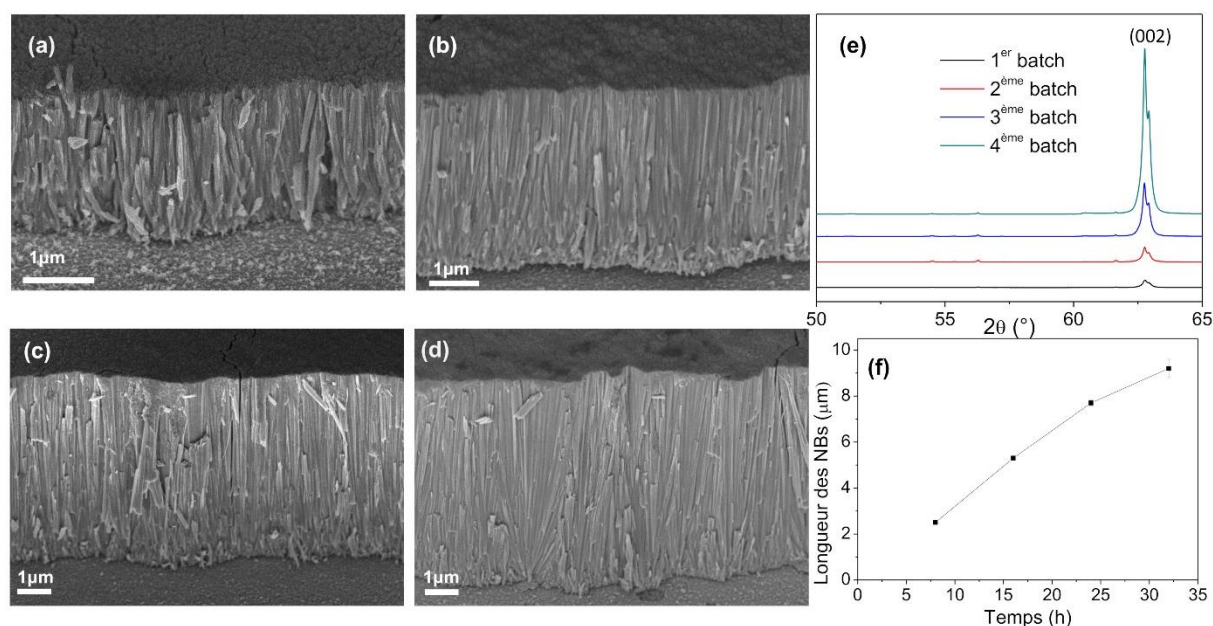


Figure II.27 : Images MEB d'un substrat de Silicium modifié avec la couche d'accroche à l'issue des différents batchs de synthèse. (a) 1^{er} batch: $L = 2,5 \mu\text{m}$, (b) 2^{ème} batch: $L = 5,3 \mu\text{m}$, (c) 3^{ème} batch: $L = 7,7 \mu\text{m}$, (d) 4^{ème} batch: $L = 9,2 \mu\text{m}$ (e) Analyse DRX de l'échantillon de rutile ayant subi 4 batch de synthèse (f) Evolution de la longueur des NBs en fonction du temps

On peut voir sur les images MEB que la longueur des nanobâtonnets augmente significativement avec le nombre de batchs tout en conservant la même morphologie. Il est à noter qu'aucune démarcation ou joint de grains n'est visible entre les différents batchs. La synthèse s'effectuant au 4^{ème} batch apparaît alors comme une synthèse unique conduisant à des NBs possédant une largeur et une longueur respectivement de $14 \pm 1,5 \text{ nm}$ et d'environ $9,2 \pm 0,4 \mu\text{m}$. La largeur des NBs ne varie pas entre les différents batchs. L'analyse DRX aux grands angles de la figure II.27e permet de voir que l'intensité du pic (002) augmente également de manière significative avec les différents batchs, ce qui est logique vu que l'épaisseur globale de la couche augmente successivement, la DRX étant aussi sensible à la quantité de matière déposée. Les autres pics du rutile sont très peu visibles ou totalement absents sur les diffractogrammes. Il est observé une augmentation de la longueur des NBs en fonction du temps, puis un changement de pente de la droite à partir du 3^{ème} batch (24 heures) (Figure II.27f).

Cette technique a permis d'augmenter la longueur des NBs d'un **facteur 4** approximativement, cependant il existe généralement un risque de perte de surface accessible lorsqu'on fait croître des bâtonnets sur un autre film de bâtonnets. Dans la littérature, un dépôt de nanoparticules sur les bâtonnets est souvent privilégié à une synthèse en batch, pour éventuellement réaliser ensuite des nanoarchitectures hyperbranchées²¹⁹. Ce type d'approche n'a pas été envisagé dans cette thèse car la nanostructure obtenue est déjà suffisamment dense. Décorer ces nanobâtonnets de longueur micrométrique avec les nanoparticules ou des bâtonnets

de dimension plus faibles risquent d'obstruer peut être la faible porosité qui existe et d'entraîner une diminution de la surface active.

2.4.5.2 Traitement de surface par l'HCl

L'obtention de nanobâtonnets de longueur élevée est encourageante mais il faut s'assurer que l'ensemble de la surface de ces derniers soit accessible par les molécules à greffer ou par les molécules à détecter. Ceci est l'un des objectifs à atteindre pour améliorer la sensibilité du microlevier. Les films de NBs synthétisés suivant un ou plusieurs batchs apparaissent très denses sur les images MEB. On peut supposer que ces derniers présentent une faible porosité. Pour ce faire, une autre modification post-synthèse visant à augmenter la porosité ou l'accessibilité de la surface des NBs a été réalisée par attaque chimique (*Etching*) de celle-ci après l'étape de nanostructuration du substrat.

Ce traitement chimique consiste à remplacer la solution de croissance à la fin d'une première réaction de 8 heures par une nouvelle solution contenant uniquement le mélange solvant (EtOH) et acide chlorhydrique (6 mol.L^{-1}). La nanostructure provenant du premier batch de synthèse ($L = 2,5 \text{ }\mu\text{m}$, $l = 12 \text{ nm}$) est de nouveau immergée dans cette nouvelle solution. Un traitement solvothermale à $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ est ensuite effectué pendant 3 ou 8 heures, sans précurseur de TiO_2 .

Dans ces conditions, il est possible que les ions chlorures dissolvent sélectivement les facettes (002) des NBs de rutile, cette face étant beaucoup plus réactive que les faces cristallines latérales^{206,220}. Le pic de DRX correspondant à ce plan de diffraction (002) devient moins intense au fur et à mesure que le traitement chimique se poursuit (Figure II.28). Ce plan est dissout en premier car il possède l'énergie de surface la plus élevée. Ce même comportement est observé pour des durées de synthèse extrêmement longues où la quantité de réactifs s'épuise avant la fin de synthèse, la dissolution de l'oxyde devient par conséquent prédominante. Par ailleurs, cette dissolution axiale a aussi un impact sur la longueur des bâtonnets, puisqu'on voit que celle-ci diminue de moitié pour un temps de traitement chimique long (8 heures). On ne note pas un changement notable de la largeur des NBs après le traitement.

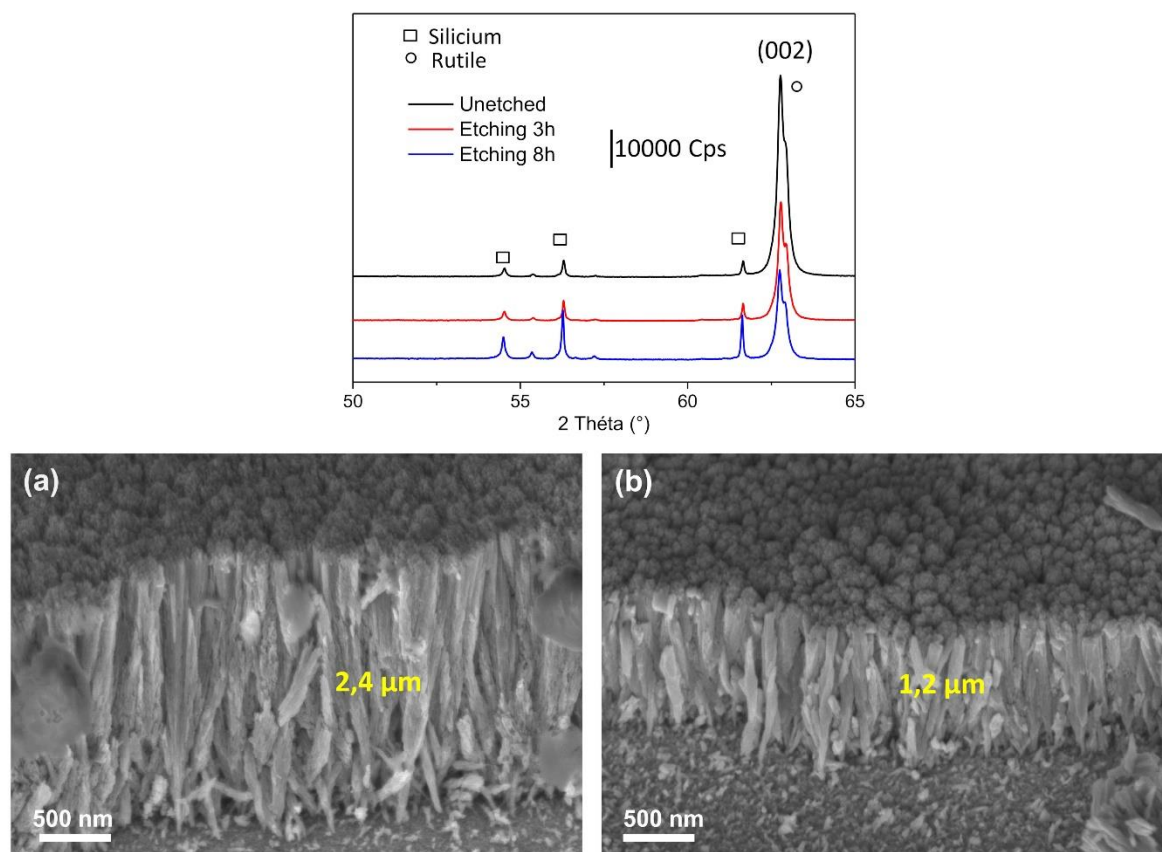


Figure II.28: Diffractogrammes et Images MEB des structures issues d'un traitement chimique HCl post-synthèse pendant (a) 3 heures (b) 8 heures.

Grâce à la synthèse en batch, il est possible d'augmenter d'un facteur 4 la longueur des NBs alors que le traitement chimique permet d'obtenir uniquement des NBs de $2,40 \pm 0,09 \mu\text{m}$ (longueur presque identique au premier batch) et $1,20 \pm 0,05 \mu\text{m}$ pour des temps de synthèse allant de 3h à 8h respectivement. Pour les deux traitements, il y'a très peu de variation de la largeur des NBs. Ces deux approches peuvent être intéressantes pour augmenter la surface spécifique

2.4.6 Influence du volume de TTIP

2.4.6.1 Cas de l'éthanol

Un autre paramètre qui peut avoir un impact sur les réactions d'hydrolyse et de condensation des espèces est la concentration du précurseur de TiO_2 disponible en solution. Ce paramètre affecte en particulier la densité des nucléis générés à la surface du Si. Le volume de TTIP a été étudié dans cette thèse pour évaluer son impact sur les caractéristiques géométriques des nanostructures. De ce fait, différents volumes de TTIP ont été ajoutés dans le mélange de solvant ($\text{EtOH} + \text{HCl}$), puis chauffé dans les conditions standards de synthèse définies précédemment.

Les résultats de la figure II.29 indiquent que plus on augmente le volume de TTIP dans la solution, plus les bâtonnets acquièrent une grande longueur, suggérant ainsi une surface active probablement importante. Ceci peut se justifier par l'augmentation de la source de titane en solution qui implique une forte sursaturation associée à une densité de nucléation importante. Comme montré dans l'étude de la synthèse à différentes températures (en section 2.3), l'augmentation de la sursaturation favorise la croissance axiale des NBs, d'où l'obtention de nanostructures constituées de plus longs NBs. Un volume de 3 mL de TTIP a ainsi permis d'obtenir des nanobâtonnets mesurant approximativement $9,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$ de long et 15 nm de largeur. Cette longueur est presque équivalente à la longueur obtenue après une série de 4 batchs de synthèse contenant à chaque fois, 0,25 mL de TTIP (section 2.4.1). Au lieu d'effectuer 4x8 h de temps pour obtenir des NBs de $9,2 \pm 0,4 \mu\text{m}$ avec une synthèse en batchs successifs, 3 mL de TTIP pourrait tout simplement être rajouté à la solution précurseur pour obtenir quasiment le même résultat en une synthèse unique de 8 heures. La largeur des bâtonnets quant à elle augmente légèrement jusqu'à atteindre une valeur maximale d'environ 15 nm, puis reste autour de cette largeur.

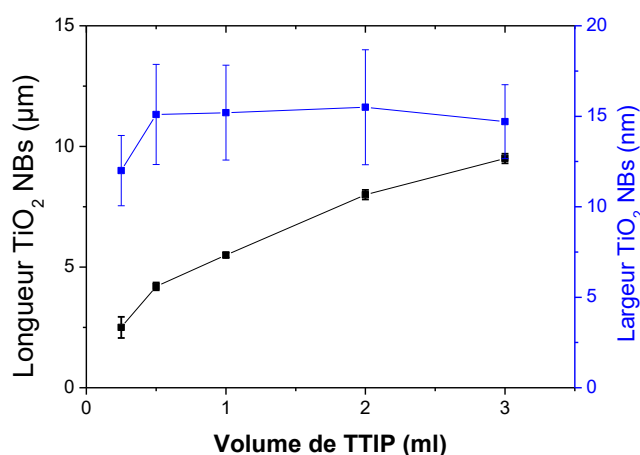


Figure II. 29 : Evolution de largeur et longueur des nanobâtonnets en fonction du volume de TTIP ajouté dans une solution contenant 15 ml HCl, 15 ml EtOH et 0,5 ml Et_3NCl .

Une autre remarque intéressante dans cette étude est que, les nanobâtonnets conservent leurs morphologies et croissent tous de façon verticalement alignés sur le substrat indépendamment du volume de TTIP (Figure II.30). Cette observation est contraire à celle faite par d'autres auteurs qui ont démontré que, lorsque le volume de TTIP en solution est faible, les NBs croissent sur le substrat en s'inclinant (à un angle). Ils ont expliqué cela par une faible densité de nucléis générés à la surface qui diminue la probabilité d'un bâtonnet à entrer en contact avec un nanobâtonnet voisin¹⁷⁵. Ce comportement n'est pas observé pour les volumes de TTIP testés dans les conditions solvothermales présentes. Ceci peut s'expliquer par la couche initiale de nucléation qui, en plus d'être dense est constituée de cristallites déjà orientés [001].

Cette couche défavoriserait la croissance de manière inclinée et faciliterait davantage une croissance perpendiculaire des NBs par rapport au substrat.

En résumé, le volume du précurseur influence très peu la largeur des NBs, mais affecte significativement la longueur, comme le décrit le graphe ci-dessus. Notons toutefois que, l'ajout de ces différents volumes ne modifie pas uniquement le rapport Titane/Cl en solution mais aussi le volume global de la solution dans l'autoclave (de 30,5 à 33,5 mL). Ce dernier paramètre peut aussi avoir une influence sur la pression autogène dans l'autoclave. Une forte source de titane en solution alliée à une pression élevée augmentent probablement la vitesse de croissance des NBs, d'où l'augmentation de leur longueur.

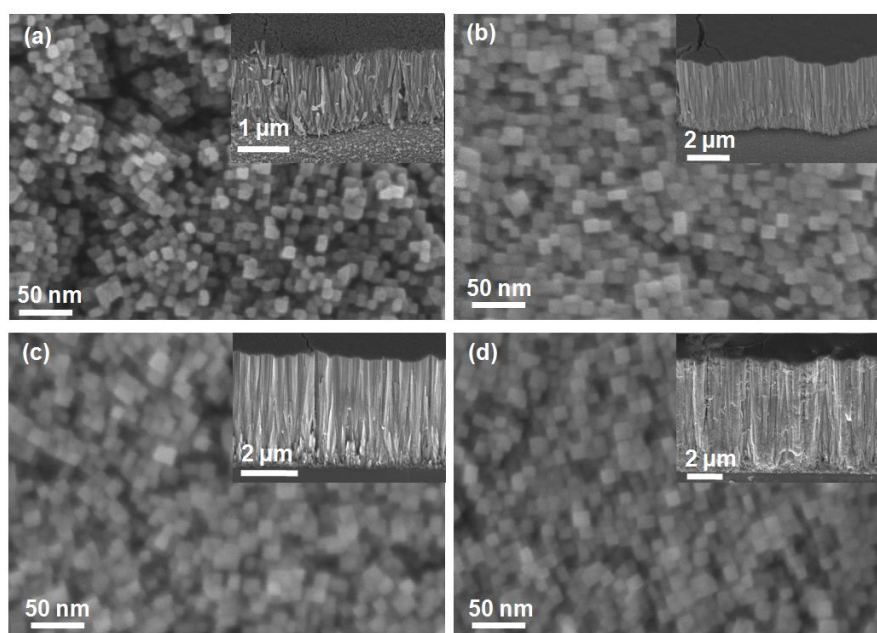


Figure II.30: Image MEB des nanostructures obtenues à l'issue d'une synthèse réalisée avec différents volumes de TTIP (a) 0,25 mL (b) 1 mL (c) 2 mL (d) 3 mL dans les conditions standards (éthanol et sel).

2.4.6.2 Cas des autres solvants

L'influence du volume de TTIP a aussi été évaluée dans d'autres solvants. Les synthèses dans l'eau et dans l'éthylène glycol ont été reprises et trois volumes de TTIP différents (0,25 mL, 0,5 mL et 1 mL) ont été testés. Comme on peut le voir sur le graphe de la figure II.31 montrant l'évolution de la longueur des NBs préparés dans les 3 solvants en fonction du volume de TTIP, la longueur des bâtonnets augmente aussi avec le volume de TTIP de manière générale. Pour les NBs préparés dans l'éthanol ils atteignent des longueurs plus élevées par rapport aux deux autres solvants pour les mêmes concentrations en TTIP.

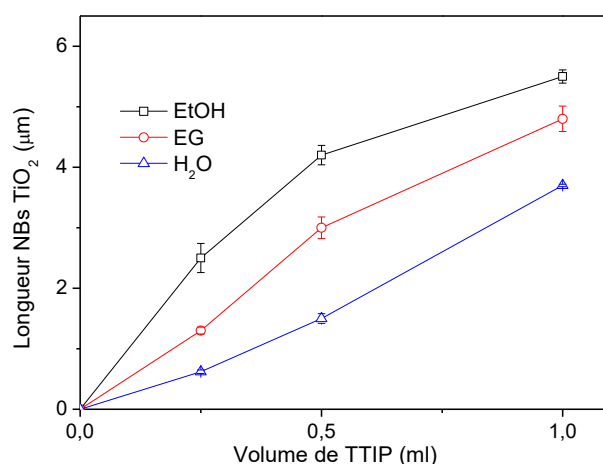


Figure II.31 : Influence du volume de TTIP sur la longueur des NBs synthétisés dans différents solvants

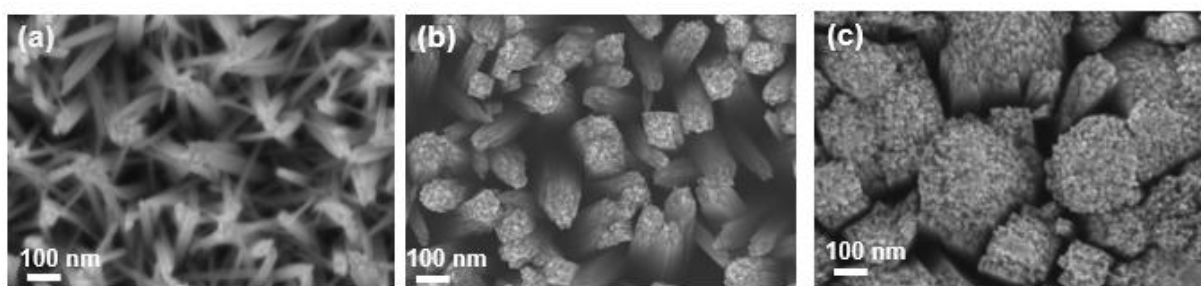


Figure II.32 : Images MEB des nanostructures synthétisées dans les conditions hydrothermales à partir de (a) 0,25 mL de TTIP (b) 0,5 mL de TTIP et (c) 1 mL de TTIP.

Alors que les nanostructures Rut-EtOH et Rut-EG conservent totalement leurs morphologies pour tous les volumes de TTIP employés, il n'en est pas de même pour l'échantillon Rut-H₂O nanostructuré dans l'eau. L'augmentation du volume de TTIP dans la synthèse hydrothermale s'accompagne plutôt d'une modification de l'alignement des NBs et de la morphologie de ces derniers. Dans ces conditions, plus le volume de TTIP augmente, plus les NBs deviennent verticalement alignés à la surface en acquérant une structure qui se rapproche davantage de la nanostructure obtenue dans l'éthanol. Ce constat est aussi confirmé par DRX, avec une forte orientation cristalline selon l'axe *c* pour les plus grands volumes de TTIP dans l'eau. Il est possible qu'un volume de 0,25 mL de TTIP ne soit pas assez pour générer une densité de germes de TiO₂ suffisante dans l'eau afin de maintenir une croissance perpendiculaire des NBs. Des agglomérats mesurant environ 124 nm de diamètre et constitués de petits nanobâtonnets de section rectangulaire sont obtenus à partir de 0.5 mL de TTIP.

Ces résultats confirment que le solvant de synthèse et le volume de TTIP jouent un rôle capital dans la stabilisation des faces cristallines du rutile et dans la vitesse de croissance des nanobâtonnets.

2.4.7 Recuit thermique après nanostructuration

Après la caractérisation par MEB et DRX, le film de nanobâtonnets a été volontairement détaché de la surface du substrat pour pouvoir la caractériser par analyse thermogravimétrique (ATG). L'objectif premier de cette analyse était de déterminer le pourcentage de groupements hydroxyle à la surface en suivant la perte de masse due à la déshydroxylation. Pour ce faire, une montée en température de la nanostructure a été effectuée entre 30 et 600 °C, avec une vitesse de chauffe à 10 °C/ min sous air et une isotherme à 100 °C durant 10 minutes a été aussi réalisée.

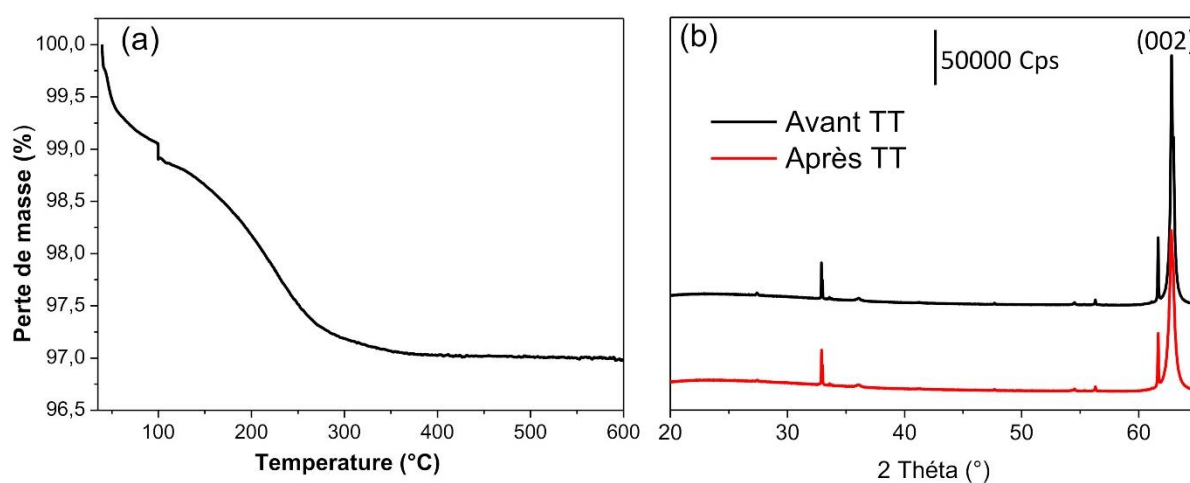


Figure II.33 : (a) ATG d'un film de nanobâtonnets synthétisé dans l'éthanol, (b) Diffractogrammes d'un film de NBs avant et après recuit thermique de 450 °C, 1h.

Il ressort du thermogramme l'existence de plusieurs pertes de masse (Figure II.33). La première située entre 30 et 150 °C correspond généralement à l'eau physisorbée qui se désorbe de la surface de l'oxyde²²¹. Une seconde perte plus large comprise aux alentours de 150 et 350 °C est celle attribuée aux fonctions OH chimisorbée (les tilanols). Cependant c'est dans cette même zone de température que se dégradent aussi les résidus organiques (TTIP, HCl, solvants)²²¹ provenant de la synthèse des NBs. De ce fait, il est difficile de déterminer avec précision la densité de fonctions OH à la surface, vu que les deux pertes se recouvrent.

Par ailleurs, ces résidus de synthèse peuvent contribuer au blocage des sites actifs à la surface des NBs. C'est pour cette raison qu'après l'étape de nanostructuration, une étape supplémentaire de calcination à 450 °C pendant 1 heure a été rajouté afin d'éliminer si possible toutes les impuretés provenant de la préparation du TiO₂. Les échantillons recuits ont été analysés par DRX et une légère diminution l'intensité du pic à 62,7° après traitement thermique est clairement observable sur les diffractogrammes.

2.4.8 Conclusion

La synthèse du TiO_2 1D a été développée et optimisée sur des substrats de silicium d'orientation cristalline $\langle 100 \rangle$. L'étude paramétrique nous a permis de comprendre le rôle que joue chaque paramètre dans la croissance de la nanostructure. Il a été observé que l'acidité de la solution, le volume de chlorure de triéthylammonium et la durée de synthèse affectent fortement la largeur des NBs mais très peu leurs longueurs. Une concentration d' HCl égale à **6 mol.L⁻¹**, ainsi qu'un volume de **0,5 mL d' Et_3NCl** ont été retenus pour effectuer des synthèses pendant une durée optimale de **8 heures**.

Notons aussi que le solvant de synthèse a un impact sur la morphologie des structures de TiO_2 et sur leurs vitesses de croissance. La structure finale présentant des caractéristiques intéressantes c'est-à-dire, une longueur élevée et une largeur nanométrique est celle mise au point dans **l'éthanol**. La surface théorique développée par une telle structure est d'environ 820 cm². C'est cette dernière qui sera effectivement transférée à la surface du microlevier. Les autres nanostructures réalisées à partir d'autres solvants (éthylène glycol et eau) seront cependant testées en greffage et détection pour comparer leurs efficacités et valider le choix précédent. En outre, on a constaté que la température de synthèse affecte simultanément la largeur et la longueur des NBs. Il est préférable de réaliser la synthèse solvothermale à **150 °C** afin d'obtenir des NBs de longueur élevée et de faible largeur pour promouvoir une forte densité de NBs sur le substrat.

Pour obtenir une nanostructure de TiO_2 sous la forme rutil avec une grande surface active, des modifications post-synthèses ont aussi été réalisées. Ces traitements englobent une synthèse en 4 batchs successifs, un traitement chimique à l' HCl et un recuit thermique. La synthèse en batch a permis d'augmenter la longueur alors que le traitement chimique à l' HCl a conduit à l'obtention de NBs de faibles longueurs. Quant au traitement thermique, aucun changement morphologique ou structural n'a été observé après calcination des NBs. Dans cette étude, le volume du précurseur (TTIP) est le paramètre de synthèse qui a permis d'obtenir, après 8 heures de réaction, des NBs atteignant quasiment la dizaine de micromètres. Ce dernier paramètre a un impact significatif sur la longueur des NBs et par conséquent sur la surface globale de la nanostructure.

L'ensemble de ces résultats démontre que la synthèse des NBs de TiO_2 est parfaitement contrôlée et maîtrisée sur les substrats centimétriques de Si. La suite de ces travaux sera axée sur le transfert des conditions idéales précédemment énoncées à la surface des microleviers.

3. Transfert de la synthèse sur microleviers

Les microleviers de silicium de référence TL-NCL-50 sont tous achetés chez Nanonis. Ils ont une épaisseur moyenne de $7 \pm 1 \mu\text{m}$, une longueur de $225 \pm 10 \mu\text{m}$ et une largeur de $38,0 \pm 7,5 \mu\text{m}$. La fréquence de résonance des leviers utilisés est comprise entre 146 et 246 kHz, et une constante de raideur variant de 21 à 98 N.m⁻¹. Une image de microscopie optique

du microlevier de silicium est présentée sur la figure suivante. Il est important de noter que ce sont ces microleviers à lecture optique qui seront nanostructurés et fonctionnalisés dans cette thèse

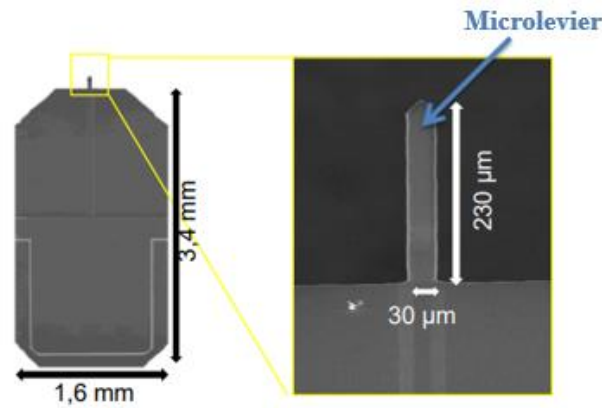


Figure II.34 : Image d'un microlevier de silicium nu à lecture optique

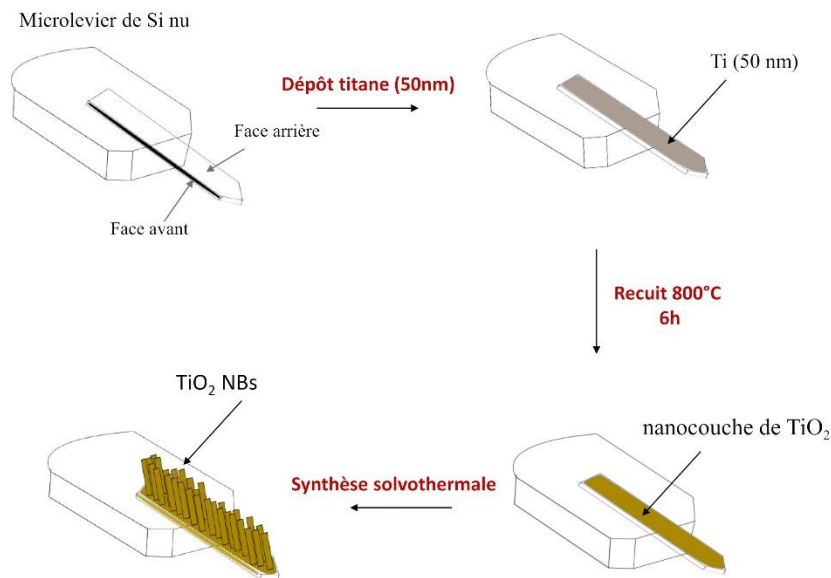


Figure II.35 : Les étapes de nanostructuration du microlevier

Pour réaliser la nanostructuration sur les microleviers, les différentes étapes qui ont été appliquées sur les substrats centimétriques de Si sont succinctement reproduites (Figure II.35). Les leviers étant très fragiles, le nettoyage aux ultrasons sera remplacé par un trempage sous une très faible agitation manuelle dans une solution d'acétone, d'éthanol et d'eau pendant 15 minutes. Ensuite la couche d'accroche de 50 nm de titane métallique est déposée par pulvérisation cathodique sur une seule face du levier, typiquement la face arrière du levier. Ceci

est possible en plaquant le levier sur le porte échantillon du sputtering à l'aide d'un gel. L'autre face doit rester propre pour assurer une bonne réflexion du faisceau laser, indispensable pour la lecture et le suivi de la fréquence de résonance.

Dans un premier temps, la nanostructuration a été effectuée dans les conditions qui nous ont permis d'obtenir sur substrats centimétriques une croissance verticalement alignée et fortement orientée d'une structure 1D de TiO_2 sous la forme rutile. Ces conditions standards sont à titre de rappel : un autoclave contenant **0,25 mL de TTIP, 15 mL d'HCl, 15 mL d'EtOH, 0,5 mL d'Et₃NCl chauffé pendant une durée de 8 heures à 150 °C**. Vu la faible taille des microleviers, très peu de techniques de caractérisations peuvent être appliquées, les principales seront le MEB ou la spectroscopie Raman. Les figures II.36 a et b présentent des images de microscopie optique de la face avant et de la face arrière d'un microlevier avant et après la synthèse des NBs.

3.1 Caractérisation des microleviers

3.1.1 Synthèse standard

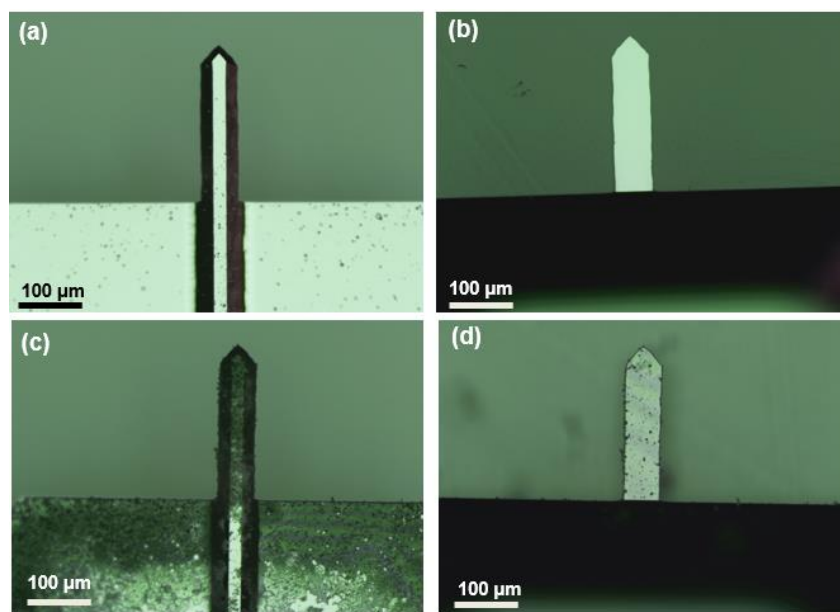


Figure II.36 : Images de microscopie optique de la face avant et de la face arrière d'un microlevier respectivement (a et b) avant nanostructuration (c et d) après nanostructuration

Sur les images de microscopie optique, on peut voir que la face arrière du microlevier à l'issue de la synthèse est entièrement recouverte par un dépôt relativement homogène (Figure II.36d). Cependant une croissance est aussi observable sur la face avant réservée à la lecture optique. Le TiO_2 déposée sur cette face avant diffuse complètement la lumière et peut rendre inexploitable le levier. Il est possible qu'un peu de titane ait diffusé entre le gel et le levier et se

soit déposé durant l'étape de pulvérisation cathodique, ce qui pourrait éventuellement expliquer cette croissance supplémentaire sur la face avant du levier.

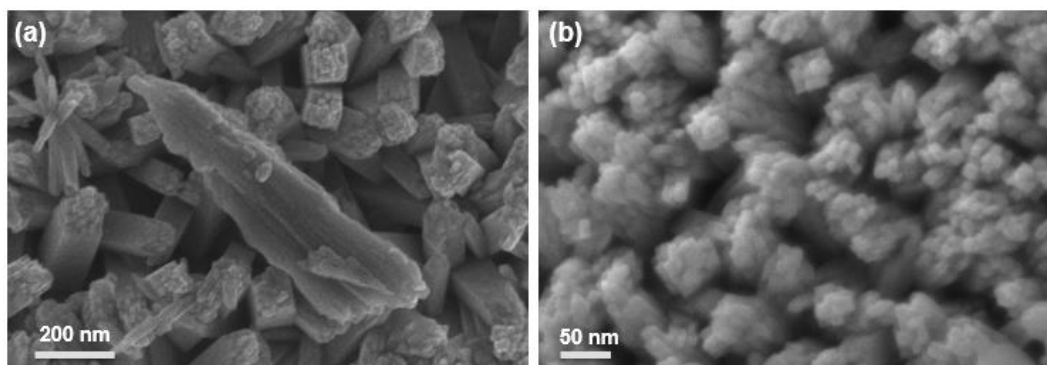


Figure II.37 : Images MEB de la nanostructure recouverte sur la (a) Face avant (b) Face arrière du microlevier

Les images MEB de la figure II.37 montrent plus en détail la morphologie des dépôts sur les deux faces. La nanostructuration obtenue sur le levier (face arrière) est très différente de celle obtenue sur morceau de Si pour les mêmes conditions de synthèse solvothermale appliquées sur les deux substrats. Les petits bâtonnets carrés de 12 nm de largeur obtenus sur les wafers dans les mêmes conditions sont remplacés par de petits nanobâtonnets agglomérés sous forme de boule (d'environ 50 nm de diamètre) à la surface des leviers. Cette différence pourrait être due au fait que l'orientation cristalline du silicium sur les deux supports ne soit pas la même ou que la très petite surface du levier ne favorise pas le même type de croissance. Sur la face avant du levier, on observe une morphologie totalement différente de la face arrière, ce qui est normal car sur cette face il n'y a pas de couche d'accroche qui oriente la croissance. Cette couche est constituée de fleurs de bâtonnets résultant probablement des particules de TiO_2 formées lors de la nucléation homogène en solution. Ce deuxième film est le plus souvent très mal accroché sur le support, mais à cause de la fragilité du levier il est difficile de l'enlever car il y a un risque de destruction du levier. Une solution à ce problème sera évoquée en section 3.2

3.1.2 Ajustement de la synthèse sur leviers

Pour retrouver la même morphologie constituée de structure 1D sur les leviers, plusieurs paramètres ont été variés. Etant donné que les bâtonnets recouvrant le levier semblent fortement agglomérés, l'éthanol pur a été totalement remplacé par la solution d'éthanol saturée en chlorure de triéthylammonium dans un premier temps. Rappelons que ce sel avait permis une réduction de la largeur des NBs. Dans le cas des leviers, le changement de ce paramètre n'a pas résolu le problème, les NBs sont toujours attachés en paquet à la surface. Une diminution du temps de synthèse a aussi été réalisée, cela a permis l'obtention de nouvelles morphologies visibles sur la figure II.38. Toutefois, celles-ci restent très éloignées de la morphologie visée.

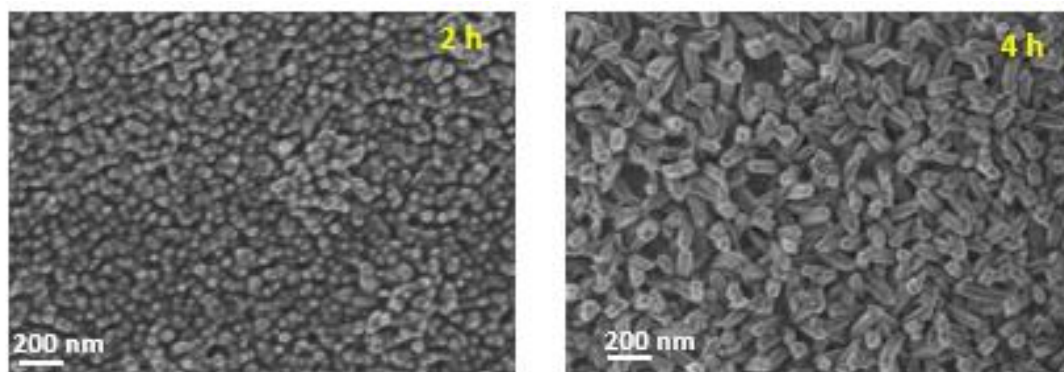


Figure II.38 : Images MEB de leviers nanostructurés dans les conditions standards pendant une durée de synthèse de (a) 2h (b) 4h

Par ailleurs, l'étude de la synthèse sur substrats centimétriques a montré que le volume de précurseur présente un effet significatif sur la morphologie notamment en milieu hydrothermale et sur la longueur des bâtonnets de rutile. Ainsi, ce paramètre a été modifié dans la solution précurseur avant l'autoclavage. La quantité de TTIP a été changée de 0,5 mL à 2 mL. Les résultats obtenus par MEB montrent une nanostructure parfaitement similaire à celle obtenue sur morceau de Si lorsque le volume est compris entre 0,5 et 1 mL. Il est donc possible que ce soit un effet de taille de substrat qui affecte la croissance de la nanostructure. Toutefois, on observe la formation de micro-boules à certains endroits du levier lorsque la quantité de TTIP augmente. La densité de ces boules devient de plus en plus importante pour un volume de 2 mL de TTIP, si bien que le levier est pratiquement invisible, et donc inutilisable. De plus, la morphologie de bâtonnets rectangulaires de TiO_2 obtenue pour les faibles volumes de précurseur devient différente pour ce même volume de précurseur (2 mL). Une structure très dense pouvant fortement altérer les propriétés mécaniques du capteur est obtenue.

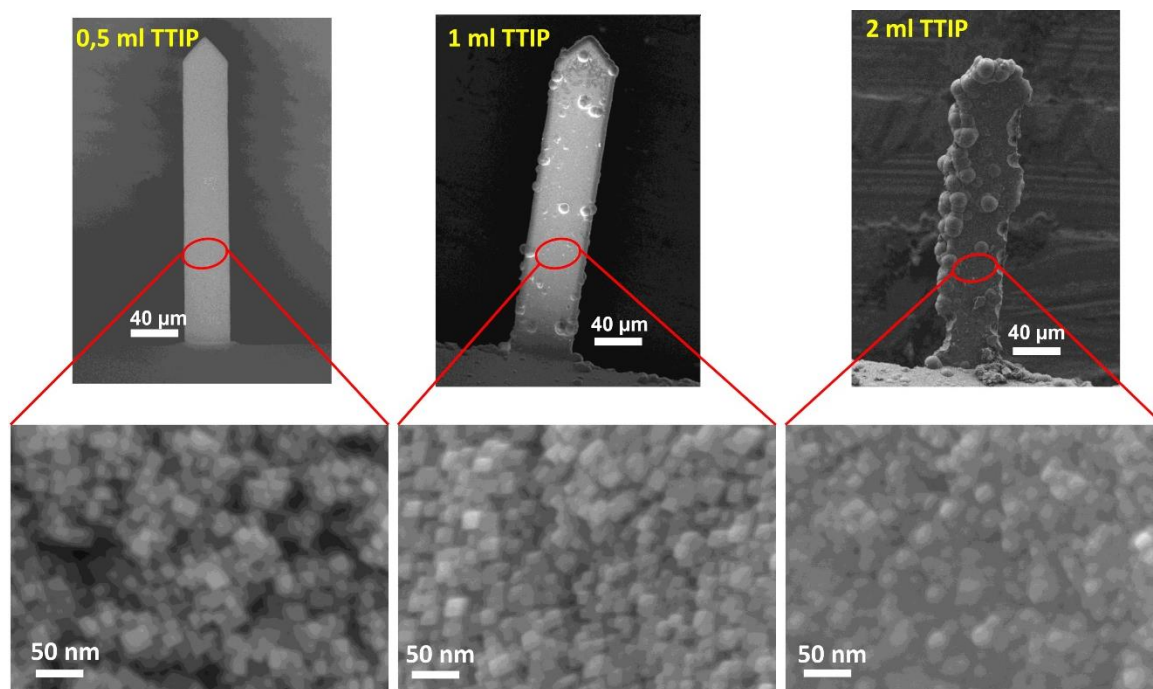


Figure II. 39 : Images MEB des microleviers nanostructurés avec différents volumes de TTIP.

Pour la nanostructuration des leviers, il sera donc préférable de travailler avec une faible quantité de TTIP dans l'intervalle 0,5 et 1 mL de précurseur. Les synthèses effectuées en milieu hydrothermale et dans l'éthylène glycol ont ensuite été testées sur les microleviers en fixant le volume de TTIP à 0,5 mL. Comme envisagé, une nanostructure similaire à celle obtenue sur des morceaux de Si a aussi été obtenue pour ces deux solvants (Annexe 1). La caractérisation structurale d'un microlevier nanostructuré dans l'éthanol a été réalisée à l'aide d'un spectromètre Raman LabAramis équipé d'un laser vert (532 nm). Le spectre a été enregistré dans la zone allant de 50 à 1500 cm^{-1} .

L'analyse Raman de la figure II.40 du microlevier nanostructuré avec 0,5 mL de TTIP montre la présence de différents pics à 244, 443 et 609 cm^{-1} respectivement attribués au mode de vibration E_g et A_{1g} de la phase rutile du TiO_2 . Ce résultat est en parfaite corrélation avec les analyses DRX sur substrats centimétriques de Si où la phase rutile avait été mise en évidence. Ils sont également en accord avec les pics obtenus sur une poudre de TiO_2 cristallisée en rutile. Les deux autres pics situés à 529 et 943 cm^{-1} sont caractéristiques du silicium monocristallin comme le montre le spectre Raman d'un substrat de silicium non recouvert.

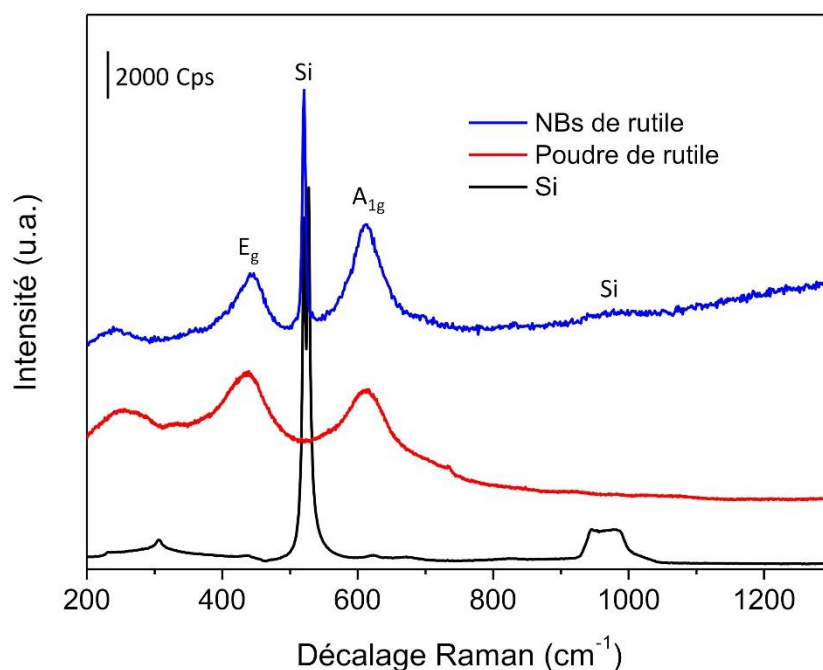


Figure II.40 : Spectres Raman d'un microlevier nanostructuré (NBs de rutile), d'une poudre de rutile et d'un substrat de silicium.

3.2 Stratégies pour le retrait de la couche de TiO₂ de la face avant du levier

Comme mentionné à la section 3.1.1 de ce chapitre, une limitation du transfert de la synthèse de TiO₂ sur levier a été l'obtention d'une structure sur ses deux faces. En effet, pour lire la fréquence de résonance d'un microlevier il faut qu'au moins une de ses deux faces soit parfaitement réfléchissante. Or dans notre cas, les deux faces sont recouvertes par le TiO₂ et la face avant qui est à priori destinée à la lecture optique de la fréquence de résonance diffuse le faisceau laser à cause de la taille importante des agglomérats de TiO₂.

Pour éviter cette croissance supplémentaire, une couche de résine à base de PMMA (polyméthacrylate de méthyle) a été déposée sur la face avant du levier pour la protéger au cours de la synthèse solvothermale. De manière générale, le dépôt de la résine s'effectue avant le dépôt du titane métallique par pulvérisation cathodique. Pour réaliser le dépôt, une goutte de la résine est déposée sur un support, puis la face du levier que l'on souhaite protéger est balayée délicatement sur la goutte afin de la recouvrir uniformément. La résine déposée est séchée à l'air ambiant sous hotte avant la synthèse.

Après avoir effectué la nanostructuration des leviers protégés, nous avons constaté que la résine de PMMA n'est pas stable dans les conditions de synthèses (milieu fortement acide) car un film de TiO₂ est toujours présent sur la face protégée. En effet, au fur et à mesure que la réaction se poursuit, la résine se dissout probablement dans la solution et le TiO₂ formé en solution se redépote sur la face qui n'est alors plus protégée. Une deuxième résine à base de Nafion a également été testée, celle-ci est connue pour bien résister aux milieux fortement acides et à des températures élevées. La résine a été déposée sur levier en suivant le même

protocole précédent. En fin de synthèse du TiO_2 , la formation du dépôt sur la face avant du levier est toujours observée malgré l'utilisation du Nafion. En effet, le Nafion s'est avérée inadaptée pour la protection d'une face du levier car il est soluble dans l'éthanol (solvant utilisé dans la réaction). Les deux résines choisies ne sont donc pas appropriées pour résister à un traitement solvothermal à haute température.

3.3 Stratégies pour la mesure de la fréquence de résonance des leviers

3.3.1 Mesure optique

Pour réaliser les tests de détection, des essais de lecture optique ont été effectués sur le côté où se trouve la nanostructure organisée de TiO_2 (face arrière du levier). Cette face arrière semble diffuser faiblement le laser comparé à l'autre face, rendant ainsi tout de même possible la lecture de la fréquence de résonance du levier. Ceci pourrait probablement se justifier par la plus petite taille des NBs déposés sur la face arrière, comparée à celle des particules recouvrant la face avant. Cette mesure de fréquence de résonance du levier *via* cette face est aussi possible car les NBs déposés sur cette dernière sont uniformément répartis et sont parfaitement organisés à la surface du microlevier. Le film de NBs de TiO_2 ainsi obtenu est quasi-transparent et permet au silicium de réfléchir la lumière. Cependant, la réflexion du laser *via* cette face arrière reste tout de même faible avec un nombre de photons captés par la photodiode largement inférieur à celui d'un microlevier nu. Cette atténuation de la lumière pourrait influencer la réponse finale du microlevier ou augmenter le bruit de la mesure.

Par ailleurs, les microleviers nanostructurés avec des NBs de longueur élevée présentant une grande surface de capture (notamment ceux préparés avec $V_{\text{TIP}} = 2 \text{ mL}$) ne peuvent pas être exploités par lecture optique, due à ces problèmes de diffusion. Bien que la lecture optique par l'intermédiaire d'un film de NBs permette d'effectuer des mesures de fréquence du levier, cette méthode demeure temporaire. D'autres solutions doivent être mises au point afin d'éliminer complètement le problème. Notons par ailleurs que, l'emploi de levier à lecture optique peut être problématique pour la conception d'un système de détection portable à cause de la nécessité d'un laser. Dans un souci de miniaturisation d'un système de détection complet, il sera plus facile de réduire la taille d'un système avec des leviers piézorésistifs. Ce sont les raisons pour lesquelles la synthèse des NBs sur des microleviers à lecture piezoresistive a été envisagée.

3.3.2 Mesure piezoresistive

Les microleviers piézorésistifs ne nécessitent pas la réflexion de la lumière d'un laser, la lecture de la fréquence de résonance se fait grâce à un circuit électrique comprenant un pont de Wheatstone directement intégré sur le levier. En effet, un matériau piézorésistif (silicium monocristallin dopé) est intégré au niveau de la surface du microlevier pour mesurer la variation de contraintes engendrées par sa déflexion. Ce changement de contraintes génère une force qui s'applique directement sur la piézo-résistance et modifie ainsi sa résistance. Cette résistance

mesurée par l'intermédiaire du pont de Wheatstone est ensuite corrélée à la déflexion du levier. Avec ce type de levier, des NBs de longueur élevée peuvent être parfaitement exploités. La figure suivante montre une image d'un microlevier à lecture piezoresistive montée sur une carte électrique.

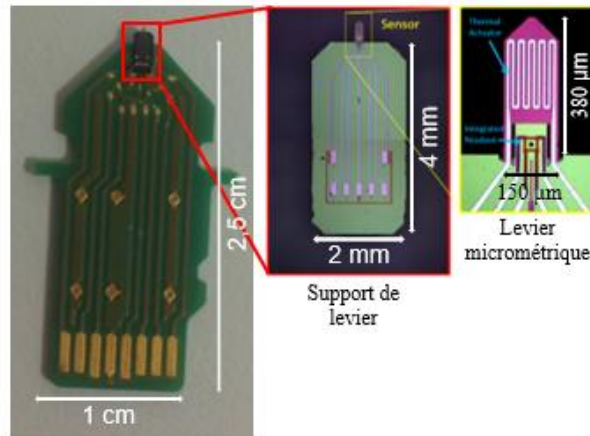


Figure II.41 : Image d'un microlevier de silicium à lecture piezoresistive

3.3.3 Fabrication des microleviers

De manière générale, les microleviers sont fabriqués à partir d'un wafer de silicium (3 ou 4 pouces) monocristallin dopé au phosphore, d'épaisseur comprise entre 350 et 500 μm . Le wafer subit divers étapes de gravure en salle blanche pour former des microleviers de géométrie bien définie¹³⁸. Le procédé de gravure consiste à enlever la matière en faisant réagir le wafer de silicium avec un agent de gravure¹⁵² tel que le SF_6 ou le Cl_2 . Des masques sont employés pour protéger et délimiter des zones spécifiques du substrat. Ainsi, le motif se forme sélectivement de façon soustractive sur les zones non protégées par le masque. Les différentes étapes qui rentrent dans la fabrication du microlevier sont décrites sur la figure suivante¹¹³.

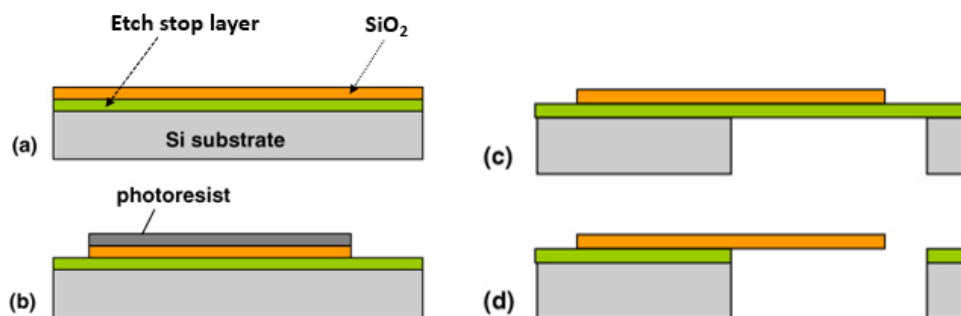


Figure II.42 : Microfabrication de microlevier à partir d'un wafer de silicium. (a) Préparation du substrat par dépôt d'un film mince de SiO_2 (b) Patterning du microlevier par photolithographie et gravure chimique (c) Gravure de la face arrière du wafer (d) Retrait de la couche de protection (etch stop layer) et libération du microlevier.

Pour le cas spécifique des microleviers piézorésistifs, un film de nitrure de silicium est déposé à la surface du wafer suivant des motifs bien définis pour délimiter la région où sera localisée les piézorésistances²²². Ensuite, le pont de Wheatstone et les résistances chauffantes sont fabriqués par implantation des ions borures dans la structure du silicium. Les interconnexions électriques sont réalisées par des fils d'or déposés successivement et sélectivement à des endroits précis du wafer. A la fin de la procédure, le wafer gravé est découpé en plusieurs microleviers piézorésistifs.

Les leviers ainsi fabriqués peuvent être chimiquement modifiés par divers dépôts ou fonctionnalisations. La nanostructuration de levier piézorésistif unitaire, comme pour les leviers optiques n'est pas simple à mettre en œuvre, vu les conditions de synthèse employées (acidité forte et température élevée). En effet, le circuit électrique monté sur le microlevier qui permet de le faire vibrer et de lire sa fréquence de résonance peut être endommagé après la synthèse en autoclave. De ce fait, ce circuit doit être protégé avant la synthèse pour éviter de l'abimer, cette tâche s'avérant fastidieuse, une autre alternative a été envisagée pour s'affranchir de ce problème.

Cette approche consiste à réaliser la synthèse solvothermale des NBs de TiO_2 sur l'une des faces polies d'un wafer de silicium de 3 pouces préalablement gravé. Un wafer gravé est un substrat sur lequel le support et la future position du levier sont déjà délimités avant l'étape de nanostructuration (Figure II.43). Sur l'autre face polie du wafer de Si, le pont de Wheatstone et les résistances chauffantes sont aussi intégrés avant la nanostructuration. Dans ce cas, le circuit électrique monté sur le wafer est entièrement recouvert par une couche d'alumine (*photoresist*) pour le protéger lors de la synthèse. Après la nanostructuration, le wafer est finalement découpé en plusieurs leviers piézorésistifs nanostructurés et la couche de protection est enlevée. Des montages électriques permettant de relier le microlevier nanostructuré et la carte électrique seront enfin réalisés après la synthèse des NBs.

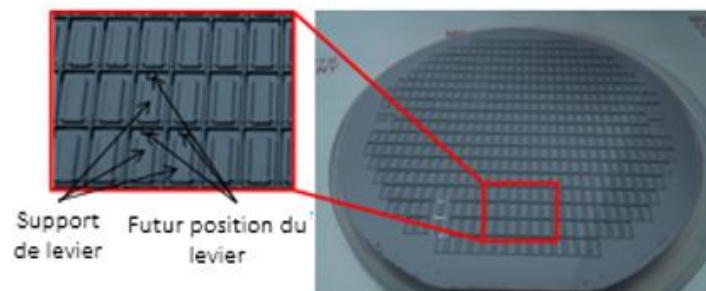


Figure II.43 : Image de la face avant d'un wafer de Si de 3 pouces pré-gravé

Dans la suite de ce chapitre, la synthèse des NBs de TiO_2 étudiée sur substrats centimétriques et sur microleviers optiques sera aussi réalisée sur des wafers de Si de 3 pouces, qui est la première étape pour la production en masse de leviers piézorésistifs nanostructurés. Ceci fera l'objet du paragraphe suivant.

4. Synthèse sur wafers de 3" pour leviers piézorésistifs

Cette partie a été faite dans le cadre d'une collaboration avec la compagnie NanoAnalytik située à Lllmenau en Allemagne qui fabrique des microleviers piézorésistifs. L'idée ici est de réaliser la synthèse de la nanostructure optimale sur des wafers de 3 pouces pré-gravé et d'envoyer ce wafer à cette entreprise qui sera responsable de la partie électrique et de la micro-fabrication des leviers structurés. L'avantage de cette méthode dite *top down* est qu'elle permet d'obtenir en une seule synthèse (8 heures) une centaine de leviers nanostructurés avec une structure similaire. Il ne restera plus que l'étape de fonctionnalisation des leviers pour effectuer les tests de détection. La figure II.43 montre l'exemple d'un wafer pré-gravé sur lequel sera synthétisée la nanostructure.

Avant d'effectuer la synthèse finale sur le wafer pré-gravé de NanoAnalytik, l'optimisation de la synthèse sur des wafers de Si de 3 pouces achetés dans le commerce a été réalisée. Pour ce faire, le dépôt de titane par pulvérisation cathodique et le protocole de synthèse utilisé sur substrats centimétriques a été repris. Seuls les volumes de solvants et précurseurs ont été réajustés car la synthèse est cette fois réalisée dans une autoclave ayant un volume de 1 litre. Un porte échantillon a été aussi spécialement conçu pour supporter le wafer à la même hauteur avec la face polie dirigée vers le bas du réacteur, comme pour la nanostructuration des substrats centimétriques.

Les volumes utilisés pour la synthèse dans l'autoclave de 100 mL ont été multipliés par un facteur 10 pour réajuster les conditions de réaction dans l'autoclave de 1 L. Soit 150 mL d'HCl est ajouté à 150 mL d'éthanol, puis 5 mL de TTIP et 5 mL d'éthanol saturé en chlorure de triéthylammonium y sont additionnés après agitation magnétique du mélange précédent. La solution obtenue a été transférée dans l'autoclave et le wafer recouvert par le film de titane métallique oxydé est immergé dans celle-ci pour réaliser la synthèse à 150 °C durant 8 heures.

Le film de TiO_2 obtenu après cette synthèse se décolle de la surface du wafer en conservant toute sa microstructure. Après des observations au MEB, on peut voir que ce film possède en surface la même morphologie de bâtonnets rectangulaires comme les films obtenus dans l'autoclave de 100 mL. Cependant, le détachement du film est problématique, celui-ci provient certainement du support du wafer et du wafer qui occupent beaucoup plus de place dans le réacteur, ajouté à cela, un volume de 310 mL de solution précurseur conduit finalement à une pression élevée à haute température. Cette forte pression autogène dans l'autoclave accélère la vitesse de la réaction et permet une croissance extrêmement rapide de la nanostructure et par conséquent un détachement du film. Pour y remédier, le volume de la solution transférée dans l'autoclave a été réduit afin de diminuer la pression générée au cours de la synthèse, tout en conservant le même rapport titane sur acide chlorhydrique.

Typiquement, sur les 310 mL de solution totale qui sont préparés, différents volumes de cette solution ont été prélevés et versés dans le réacteur en Téflon de 1 L de l'autoclave. Ces volumes sont notamment 280, 260, et 250 mL pour la même température et le même temps de synthèse (150 °C, 8 h).

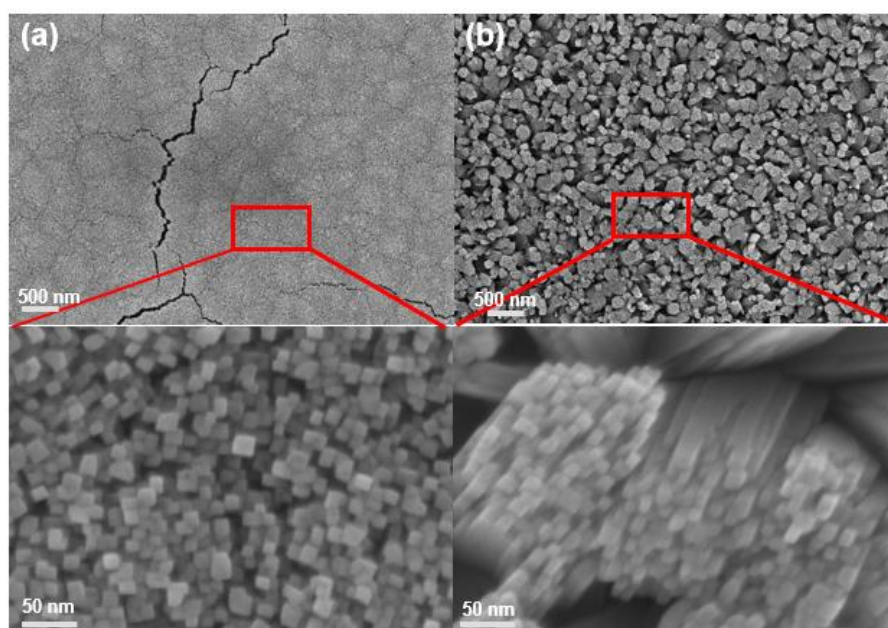


Figure II.44: Nanostructure synthétisée dans une autoclave contenant 280 ml de solution précurseur
(a) Image MEB du film de coloration bleue (b) Image MEB du film de coloration violette

Les films préparés avec les différents volumes de solution sont parfaitement accrochés à la surface du wafer en fin de synthèse. La diminution du volume dans l'autoclave a réduit la pression et par conséquent le décollement des films, toutefois les films préparés avec les volumes compris entre 280 et 250 ml ne sont pas totalement homogènes. Ils sont constitués de deux morphologies qui apparaissent sur le film sous deux colorations distinctes, l'une bleue et l'autre violette. Les bâtonnets rectangulaires (partie bleue du film) ne recouvrent que la moitié du wafer, l'autre moitié est recouverte par une autre forme de bâtonnets (partie violette) (Figure II.44). Cette différence de morphologie peut provenir de la formation d'une grosse bulle entre le porte échantillon et le wafer au cours de la synthèse causant ainsi une inhomogénéité dans la répartition des réactifs sur le wafer. La surface ne recevant pas simultanément la même quantité de réactifs favorise un ralentissement de la croissance des NBs à certains endroits de celle-ci. Cet effet est davantage marqué lorsque le wafer est complètement plongé dans la solution et que le liquide a du mal à circuler.

Au fur et à mesure que le volume de la solution diminue, le film de coloration bleue recouvre davantage la surface par rapport au film violet. Un volume de 240 ml a permis d'obtenir un film de coloration bleue fortement lié à la surface et parfaitement homogène, avec la morphologie de batonnets rectangulaires verticalement alignés désirée.

Les synthèses en présence des deux autres solvants (eau et éthylène glycol) ont été aussi reprises sur les wafers de 3 pouces commerciaux avec ce volume de 240 ml. Cela a conduit à des films uniformes et reproductibles, très comparables à ceux préparés dans l'autoclave de

100 mL. En fonction des résultats de détection, l'une de ces trois synthèses optimisées sera appliquée sur le wafer pré-gravé pour la fabrication des microleviers piézorésistifs. Néanmoins, la synthèse en présence d'éthanol a été déjà parfaitement reproduite sur un wafer prégravé test de Nanoanalytik (Figure II.45). D'autres analyses vont être effectuées sur ce dernier par NanoAnalytik afin de vérifier que la couche d'alumine déposée pour la protection du circuit électrique intégrée sur la face arrière a résisté à la synthèse solvothermale.

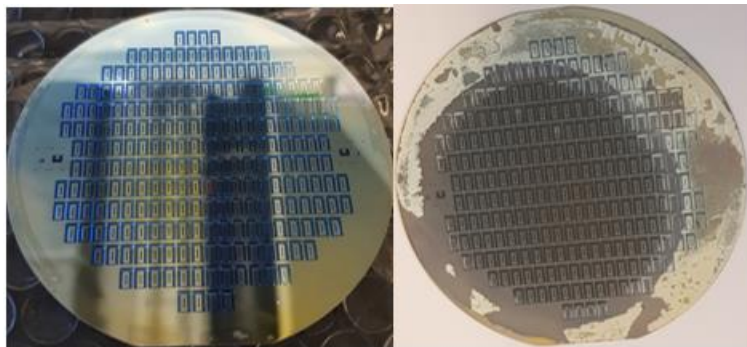


Figure II.45 : Photo d'un wafer test de Nanoanalytik avant (image de gauche, titane oxydé) et après nanostructuration (image de droite, TiO_2 NBs)

Conclusion

La nanostructuration des substrats centimétriques de silicium par les nanobâtonnets orientés et alignés de TiO_2 sous la forme rutile a été développée et optimisée à l'ICPEES. Les résultats obtenus ont montré que la morphologie et la taille des bâtonnets pouvaient être contrôlées en variant différents paramètres de synthèse. L'étude paramétrique nous a aussi permis de comprendre le rôle joué par chaque paramètre dans la croissance de la nanostructure. A titre d'exemples, le solvant, la température et le volume du précurseur sont des exemples de paramètres déterminants de la réaction qui affectent fortement les mécanismes et la vitesse de croissance des NBs. Ainsi, trois nanostructures principales de TiO_2 ont été mises au point, celles-ci résultent d'une synthèse en milieu hydrothermale et de deux synthèses dans les conditions solvothermales (EtOH et EG). La structure finale de TiO_2 présentant des caractéristiques intéressantes c'est-à-dire, une longueur élevée ($9,5 \mu\text{m}$) et une largeur nanométrique (15 nm) conduisant à une grande surface de capture théorique est celle préparée dans l'éthanol à 150°C pendant 8 heures.

Ainsi, la synthèse de référence retenue est préparée dans les conditions suivantes : un mélange comprenant **0,25 mL de TTIP, 15 mL d'HCl, 15 mL d'EtOH, 0,5 mL d'Et₃NCl** chauffé dans une étuve pendant une durée de **8 heures à 150°C** . C'est cette dernière qui a été ensuite transférée à la surface du microlevier de silicium. Des réajustements, en termes de volume de TTIP, ont été effectués pour retrouver une morphologie similaire sur substrats centimétriques et sur leviers. Les autres nanostructures synthétisées à partir d'autres solvants (H_2O et EG) ont également été parfaitement reproduites sur les leviers pour effectuer des tests

de greffage et de détection. L'obtention d'une structure de TiO_2 sur les deux faces du microlevier à lecture optique a été l'aspect limitant majeur de cette nanostructuration. Ceci pose en effet des problèmes pour la réflexion du faisceau laser. Les solutions testées ont été non concluantes et ont, de ce fait, suscité un intérêt pour une approche de synthèse top down conduisant à la production en masse de microleviers piézorésistifs nanostructurés en une unique synthèse de 8 heures. Pour ce faire, l'optimisation de la synthèse des NBs de TiO_2 sur des wafers de 3 pouces, indispensable pour la fabrication des leviers à lecture piezoresistive a été réalisée. Une morphologie de la nanostructure similaire à celles des deux autres supports (microleviers et morceaux centimétriques) a été obtenue, moyennant quelques ajustements des conditions de synthèse pour ces substrats de plus grande taille.

Les résultats présentés dans ce chapitre démontrent que la synthèse solvo(hydro)thermale des films de TiO_2 développée au laboratoire est très versatile et parfaitement maîtrisée. Le protocole optimisé a pu être facilement transféré d'un support de Si centimétrique à un levier micrométrique, puis à un wafer de Si mesurant 10 cm de diamètre, tout en conservant les mêmes propriétés morphologiques et structurales.

Dans la suite de ces travaux, la fonctionnalisation de la surface des nanostructures synthétisées avec des molécules capables de réagir spécifiquement avec les organophosphorés sera réalisée. Comme pour l'optimisation de la nanostructuration, l'étude complète se fera d'abord sur des surfaces centimétriques, afin de faciliter les mesures quantitatives et qualitatives des molécules greffées en surface. Les résultats obtenus seront présentés dans le chapitre 3.

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de surface

Introduction

Après avoir structuré les microleviers avec une nanoarchitecture cristallisée de TiO_2 pour l'amélioration de la surface de capture, il faut ensuite modifier la surface de cette nanostructure avec des molécules spécifiques qui doivent apporter une sélectivité, voire une sensibilité exaltée aux capteurs. Dans ce troisième chapitre, les principaux résultats concernant la modification chimique de la surface du TiO_2 nanostructuré seront présentés. Dans un premier temps, le greffage des molécules sera étudié sur des matériaux pulvérulents de grande surface spécifique. Pour ce faire, l'UV100 qui est une poudre commerciale de TiO_2 cristallisé sous la forme anatase sera employée. Ensuite, le protocole de greffage retenu sera appliqué pour la fonctionnalisation des substrats centimétriques et des microleviers nanostructurés. Différentes techniques d'analyses de surface seront employées pour identifier et quantifier les groupements fonctionnels disponibles sur la poudre et la nanostructure. Dans la dernière partie de ce chapitre, le mécanisme d'adsorption du DMMP à la surface du TiO_2 sera examiné par des analyses menées *in situ*. Ceci, dans le but de déterminer la nature des diverses interactions qui pourraient avoir lieu entre les organophosphorés et les microleviers nanostructurés et fonctionnalisés pendant les tests de détection.

1. Les différentes molécules

Il existe diverses fonctions chimiques dans la littérature qui sont utilisées pour la reconnaissance moléculaire des organophosphorés^{72,223,224}. Les auteurs exploitent généralement la capacité de certains groupements chimiques à former des interactions hydrogène avec les OPs. Les sites actifs usuels envisageables pour ce type d'interactions faibles sont les fonctions donneuses de liaison hydrogène comme les alcools (-OH), les amines (-NH₂), les thiols (-SH) qui peuvent interagir avec la fonction P=O des OPs, en particulier avec l'oxygène qui est très riche en électron. Des polymères ou petites molécules à base d'alcool fluorée (CF₃-OH)^{70,72} sont également employés, pour le fort caractère donneur de la fonction -OH conféré par l'électronégativité marquée du fluor dans cette configuration, créant un effet inductif sur le groupement -OH.

Dans ce projet de thèse, de petites molécules contenant soit une fonction amine ou alcool seront accrochées de façon covalente à la surface de la nanostructure pour assurer la sélectivité des capteurs. Une fonction chimique capable d'accepter une liaison hydrogène comme le groupement -CF₃ sera également testée. Par ailleurs, il a été reporté que l'atropine ou la pralidoxime, agissent comme antidote des OPs dans l'organisme²²⁵. Ces deux molécules comprennent dans leur structure la fonction oxime (=N-OH) qui est un très bon groupement nucléophile. Cette fonction étant très riche en électrons, elle présente une forte affinité pour les centres pauvres en électrons comme le phosphore de l'OPs. Cette fonction oxime, ainsi qu'un autre groupement alpha-nucléophile, l'hydrazone (=N-NH₂), ont été choisis pour réagir sélectivement avec les OPs. La réaction chimique envisagée avec ces deux derniers sites actifs est la formation d'une liaison covalente par une substitution nucléophile sur l'OP.

Afin de lier fortement ces fonctions à la surface de l'oxyde, il est nécessaire d'utiliser des molécules bi-fonctionnelles. Ainsi, le design des molécules à greffer comprends trois parties : (1) Le site actif pour l'affinité avec les OPs, (2) la fonction de greffage pour l'accroche du groupement réactif à la surface de l'oxyde et (3) le groupement espaceur qui définit la communication électronique entre le site actif et le point d'ancrage et influence la réactivité des deux sites. Le cycle aromatique est utilisé comme espaceur dans cette étude et l'acide carboxylique comme site de greffage. Les différentes molécules sont soit synthétisées ou achetées dans le commerce. L'oxime et l'hydrazone ont été synthétisées au laboratoire dans les travaux de thèse du Dr. Geoffrey Gerer en collaboration avec le Dr. Alessio Ghisolfi. Les molécules contenant la fonction alcool, fluor et amine sont achetées chez Sigma Aldrich. Les structures chimiques des molécules utilisées dans cette thèse sont présentées sur la figure III.1.

Tableau III. 1 : Nomenclature des molécules utilisées dans ces travaux. Les molécules seront citées dans le texte par leurs abréviations respectives.

Nom complet des molécules	Abréviation
Acide (E)-4-((hydroxyimino) méthylbenzoïque	Oxime
Acide (E)-4-(hydrazineylidene) méthylbenzoïque	Hydrazone
Acide 4-méthylhydroxybenzoïque	Alcool
Acide 4-aminobenzoïque	Amine
Acide 4-trifluoro méthylbenzoïque	CF ₃

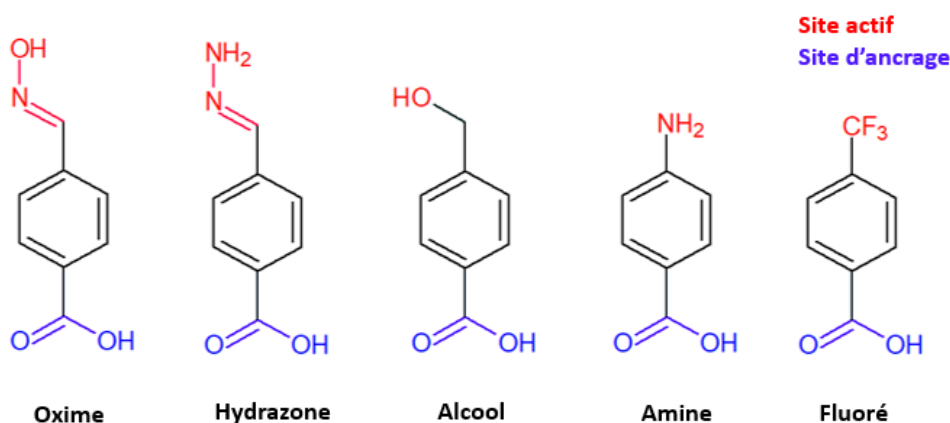


Figure III. 1 : Structure chimique des différentes molécules utilisées pour la reconnaissance des OPs

2. Greffage de molécules sur poudre

Le principe de greffage repose sur la réaction chimique (estérification) impliquant les tilanols de surface (groupement -OH) du TiO_2 et la fonction acide carboxylique des différentes molécules, comme le décrit le schéma réactionnel ci-après. Une réaction de condensation entre les fonctions -OH et -COOH se produit avec élimination d'une molécule d'eau.

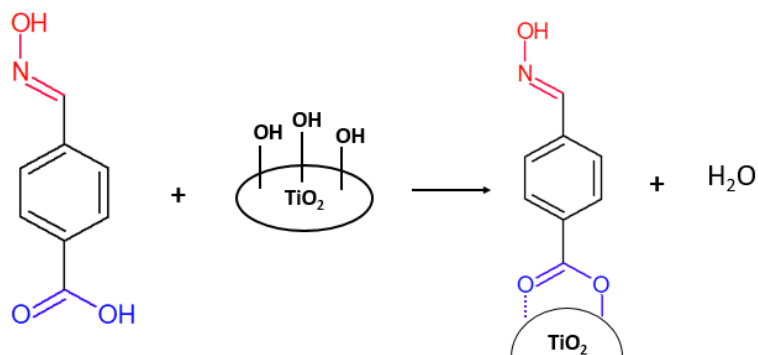


Figure III.2 : Principe du greffage chimique de molécules à la surface du TiO_2

L'acide carboxylique peut s'associer à un oxyde métallique selon différents mécanismes, soit par des ponts hydrogène (physisorption) ou en formant une liaison covalente par chimisorption. Les diverses configurations susceptibles d'avoir lieu sont illustrées sur la figure suivante :

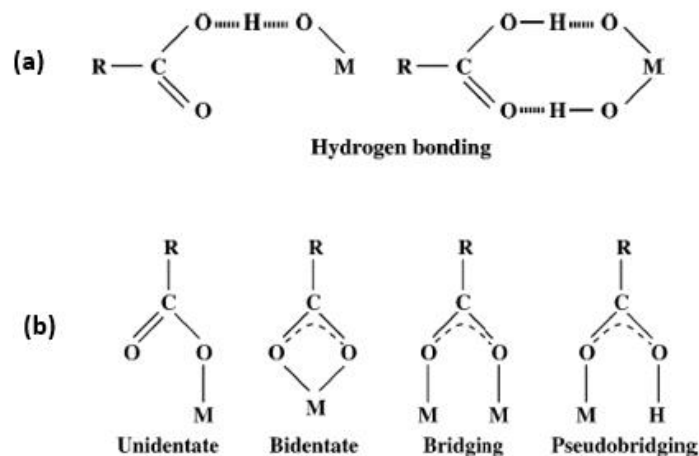


Figure III.3 : Les différentes coordinations possibles du titane avec l'acide carboxylique (a) par physisorption (b) et par chimisorption¹⁶¹

Une règle basée sur la détermination de la différence entre les fréquences de vibration liées à l'élongation (*stretching*) symétrique (ν_s) et antisymétrique (ν_{as}) des carboxylates est

généralement employée pour distinguer les différents types de coordination de ce groupement à la surface des cations métalliques^{226,227}. Si la différence entre ν_{as} et ν_s est comprise entre 60-100 cm^{-1} , il s'agit d'une liaison bidentate chelatant. Dans le cas où elle est située entre 150-180 cm^{-1} , l'association est de type bidentate pontant. Et enfin, si la valeur est dans la plage 350-500 cm^{-1} , il y a formation d'une liaison monodentate.

2.1 Protocole expérimental

Pour cette étude, un TiO_2 pulvérulent (UV 100-Hombikat) cristallisé sous la forme anatase et fourni par Sachtleben Chemie GmbH est utilisé. Cette variété commerciale a été choisie car elle présente une surface spécifique élevée (250 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) pour favoriser l'accroche d'une forte densité de molécules, comparée à 50 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ du TiO_2 P25-Evonik (25 % rutile, 75 % anatase) classiquement employé. Des premiers essais avaient été réalisés avec le rutile (structure analogue à celle des nanostructures synthétisées) obtenue par traitement thermique à 800 °C pendant 6h du P90-Evonik (90 % anatase, 10 % rutile), cependant la faible surface spécifique du rutile obtenue (8 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) n'a pas permis d'identifier les groupements fonctionnels en surface.

Expérimentalement, 150 mg de la poudre de TiO_2 (UV100) est dispersée dans 50 ml d'un mélange d'acétonitrile et de tert-butanol (ratio volumique 1:1), contenant $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de la molécule à greffer. Le mélange est agité et chauffé à 70 °C pendant 24 heures. En fin de réaction, les particules de TiO_2 sont séparées de la solution par filtration sous vide avec un Büchner. Après l'évacuation complète du solvant de greffage par filtration, la poudre obtenue est successivement lavée à l'acétone, puis à l'éthanol pour éliminer toutes les molécules qui ne sont pas liées fortement à la surface. La poudre ainsi modifiée est séchée à température ambiante pendant toute la nuit.

2.2 Caractérisations des poudres modifiées

Les différentes poudres sont mises en forme sous la forme de pastille pour l'analyse par spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier (FT-IR) en mode transmission, afin de déterminer les groupements présents en surface et la nature du greffage. Les spectres IR sont enregistrés avec une résolution de 4 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre Bruker Vertex 70v équipé d'un détecteur MCT (Mercure-Cadmium-Tellure). Chaque échantillon est scanné 32 fois et l'influence de l'eau et du dioxyde de carbone atmosphérique sont éliminés. La ligne de base relevée dans l'air est enregistrée avant chaque échantillon.

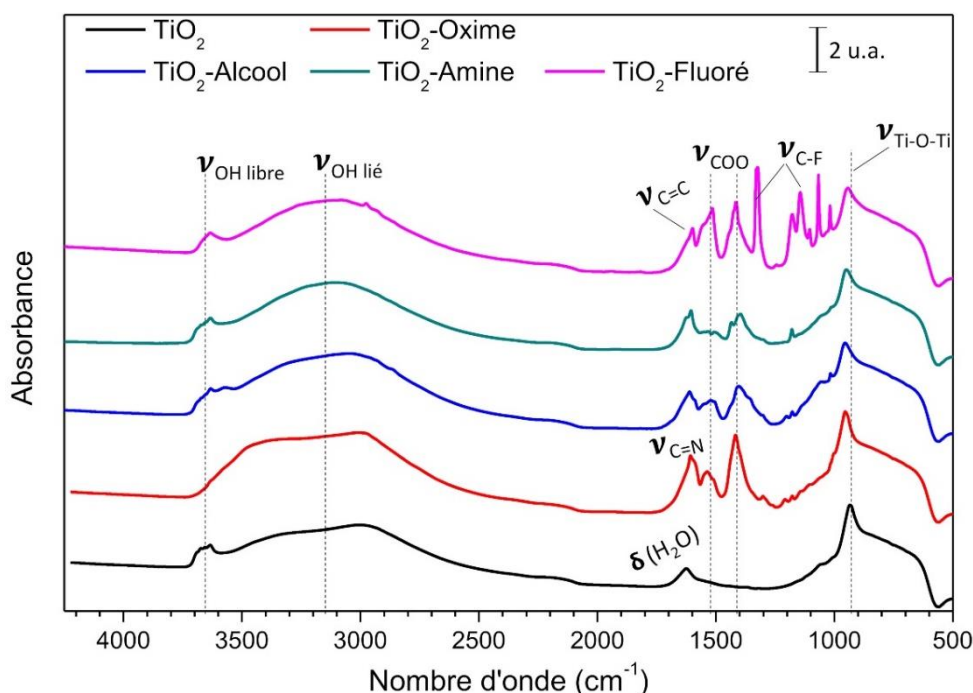


Figure III.4 : Spectres IR de la poudre de TiO_2 et des poudres fonctionnalisées

La figure III.4 présente les spectres IR obtenus avant et après fonctionnalisation de la poudre de TiO_2 . Des pics caractéristiques du TiO_2 sont visibles sur le spectre de référence (TiO_2 non greffé), notamment à 935 cm^{-1} pour la vibration de la liaison ν (Ti-O-Ti). Le pic situé à 1630 cm^{-1} correspond à la déformation de la fonction -OH de la molécule d'eau physisorbée à la surface de l'oxyde $\delta(\text{H}_2\text{O})$. La large bande des -OH ($\nu_{\text{OH}} \text{ lié}$) formant des liaisons hydrogène avec d'autres fonctions -OH ou avec l'eau est clairement dissociée à 3100 cm^{-1} du pic plus fin correspondant aux groupements -OH isolés de surface, localisé à 3640 cm^{-1} .

Toutes les poudres fonctionnalisées présentent des pics supplémentaires sur leurs spectres. Un shift minimal de 15 cm^{-1} de la bande principale Ti-O-Ti de l'oxyde est observé sur les échantillons greffés, suggérant ainsi la modification de la surface du TiO_2 . Deux pics d'absorption situés à 1417 et 1514 cm^{-1} marquant la signature des carboxylates $\nu(\text{COO}^-)$ sont aussi identifiables sur les spectres. Ces pics correspondent respectivement au stretching symétrique (ν_s) et antisymétrique (ν_{as}) du groupement COO^- , démontrant ainsi l'ancrage solide des molécules à la surface. Comme explicité précédemment, la séparation ($\Delta\nu_{as}$) entre ces bandes de vibration permet de déterminer le type de coordination mis en jeu. Dans le cas présent, cette différence est approximativement égale à 100 cm^{-1} pour toutes les poudres fonctionnalisées, parfaitement en accord avec les valeurs obtenues pour un greffage de type bidentate chelant^{226,228}. L'adsorption de l'acide carboxylique suivant une configuration bidentate est également confirmée par l'absence de la fonction carbonyle, $\nu(\text{C=O})$ située généralement entre 1680 et 1700 cm^{-1} . Ceci signifie que toutes les molécules faiblement liées ont été éliminées pendant le lavage de la poudre. En fonction de l'échantillon fonctionnalisé,

on note sur les spectres un pic entre 1598 et 1611 cm^{-1} attribué à la double liaison $\nu(\text{C}=\text{C})$ du cycle aromatique (l'espaceur).

Comme attendu, chaque poudre modifiée présente des bandes spécifiques liées aux différentes fonctions actives de sa structure. Dans le cas de l'oxime, les vibrations des liaisons $\nu(-\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{N}-\text{O})$ et $\delta(-\text{OH})$ sont représentées par les bandes situées respectivement à 1594, 1000 et 1216 cm^{-1} . La vibration $\delta(\text{N}-\text{H})$ à 1538 cm^{-1} est observée pour le TiO_2 fonctionnalisé avec l'amine primaire. Des pics caractéristiques entre 1323 et 1018 cm^{-1} de la fonction CF_3 , sont également mis en évidence sur le spectre IR. Pour le TiO_2 -Alcool, Le stretching de la liaison $\nu(\text{C}-\text{O})$ et la déformation $\delta(-\text{OH})$ caractérisant les alcools primaires sont respectivement identifiées à 1016 et 1200 cm^{-1} . Un résumé de toutes les vibrations identifiées sur ces échantillons est également reporté dans un tableau en Annexe 2.

Cette première étude montre clairement que les conditions de greffage appliquées ont permis la modification chimique de la surface du TiO_2 avec différents groupements fonctionnels. Ce protocole sera par conséquent utilisé pour la fonctionnalisation des substrats nanostructurés avec les NBs de TiO_2 .

3. Greffage de molécules sur substrats nanostructurés

La nanostructure de TiO_2 synthétisée dans l'éthanol (Rut-EtOH) sur substrat modèle de Si a été prise comme référence pour le greffage des divers sites actifs. Comme précédemment, les molécules ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) sont dissoutes dans 5 ml du mélange de solvants (ACN : t-Butanol), ensuite un morceau centimétrique de Si complètement recouvert par les bâtonnets de TiO_2 est immergé dans la solution. Les piluliers contenant l'ensemble substrat-solution (Figure III.5) sont chauffés dans un bain d'huile à 70 °C, sans agitation pour éviter d'abimer le film de TiO_2 . Après 24 heures de greffage, les substrats sont successivement rincés à l'acétone et l'éthanol, puis séchés à température ambiante sous flux d'azote.



Figure III.5 : Substrat de Si recouvert par la nanostructure de TiO_2 immergé dans la solution de greffage contenue dans un pilulier.

3.1 Caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge

Pour les substrats nanostructurés, l'analyse par spectroscopie IR a été réalisée en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR). Cette variante de mesure en ATR-IR est mieux adaptée pour l'étude de film mince déposé sur support. Le spectre IR de la nanostructure est mesuré en prenant l'air comme référence. Pour les mesures des structures fonctionnalisées, le film de NBs de TiO_2 est utilisé comme background.

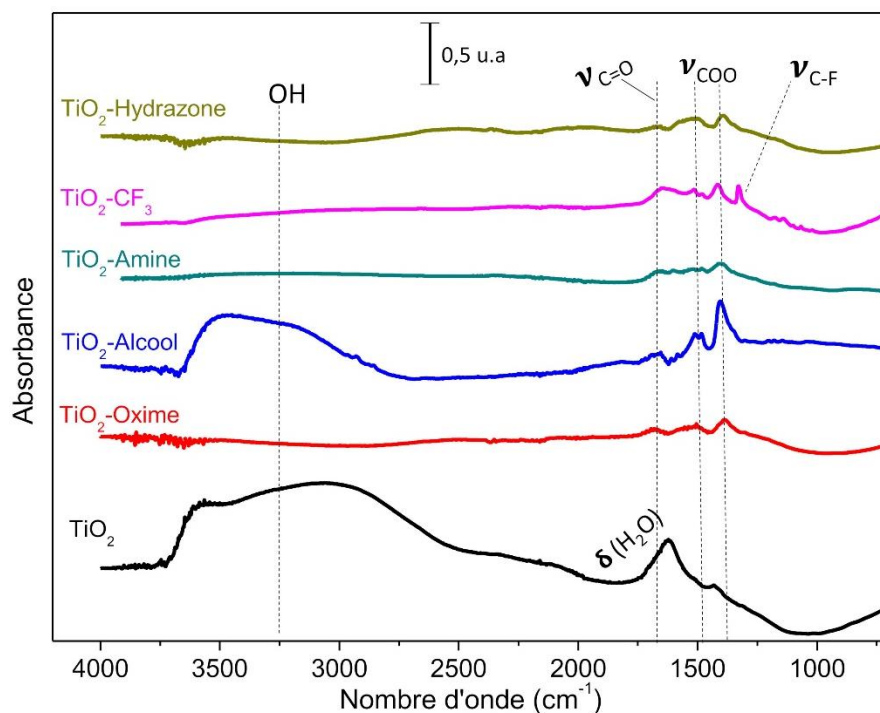


Figure III.6: Spectre IR des substrats de Si nanostructurés et fonctionnalisés avec les 5 molécules.

Les spectres obtenus permettent de mettre en évidence quelques pics précédemment observés sur les spectres des matériaux pulvérulents. Ainsi, les vibrations liées aux carboxylates se retrouvent sur tous les échantillons suivant une coordination bidentate chelatant/pontant. En effet, Les divers shifts ($\Delta\nu_{a-s}$) sont dans la zone allant de 100 à 119 cm^{-1} . Cependant, on observe un pic supplémentaire de faible intensité autour de 1681 cm^{-1} qui n'existait pas sur les poudres modifiées. L'absence de cette vibration sur les spectres IR des poudres fonctionnalisées peut éventuellement résulter des différences structurales existantes entre la phase anatase (poudre) et la phase rutile (nanobâtonnets). Cette bande correspond au stretching de la fonction C=O de l'acide carboxylique, indiquant la présence de groupements carbonyles libres à la surface.

Ces résultats montrent qu'il pourrait y avoir un mélange de molécules physisorbées et chimisorbées à la surface des NBs. Ceci est possible compte tenu de la structure chimique des molécules. Celles-ci possèdent toutes un cycle aromatique capable de former des liaisons intermoléculaires de type π - π stacking si elles sont suffisamment proches. Il peut également y avoir une interaction entre le site actif (=N-OH pour l'oxime par exemple) des molécules

adsorbées et le COOH des molécules libres. Ces interactions seraient à l'origine des fonctions carbonyles libres en surface. Dans une étude concernant l'adsorption de l'acide benzoïque sur un monocristal de rutile, les auteurs ont montré qu'une adsorption multicouche de l'acide benzoïque se matérialise sur le spectre IR par un pic très intense du carbonyle à 1701 cm^{-1} et par d'autres pics caractérisant les nombreux modes de vibrations du noyau aromatique (à 1301 , 1327 , 1602 , 1425 , 1455 et 1495 cm^{-1})²²⁹. Par contre, une adsorption monocouche de l'acide se traduit sur le spectre par une vibration unique des carboxylates suivant une liaison bidentate chelatant (1426 et 1498 cm^{-1}). La faible intensité du pic du carbonyle comparé aux pics des carboxylate et l'absence de plusieurs pics résultant des liaisons intermoléculaires entre les cycles benzéniques dans notre cas confirme qu'il n'y a pas formation de multicouches. Ce pic de carbonyle peut être dû à la présence de quelques molécules piégées entre les NBs de TiO_2 qui n'ont pas pu être éliminées par rinçage.

Des pics caractéristiques de chaque groupement fonctionnel sont aussi observés sur les spectres, la liaison $\nu(\text{C-F})$ en particulier est visible à 1329 cm^{-1} pour la molécule fluoré. La fonction ν (-OH) de l'alcool primaire est identifiée à 3400 cm^{-1} . Pour l'oxime, on retrouve comme sur la poudre, la vibration $\nu(\text{C=N})$ autour de 1555 cm^{-1} . Notons que les intensités des bandes d'absorption IR obtenues sur les substrats nanostructurés et fonctionnalisés sont très faibles et parfois absentes, dues à la faible surface spécifique du film de nanobâtonnets de rutile, comparée à celle de la poudre d'anatase modifiée. Une analyse par spectroscopie Raman a également été effectuée sur ces substrats pour une double vérification du greffage des molécules.

3.2 Caractérisation par Raman

Les substrats nanostructurés et fonctionnalisés avec les différentes molécules ont été caractérisés par spectroscopie Raman. Les spectres sont enregistrés avec un laser vert de longueur d'onde d'excitation égale à 532 nm , dans le domaine compris entre 100 et 2000 cm^{-1} en employant le spectromètre LabRaman Aramis. La puissance du laser est à 100% et le temps d'exposition de l'échantillon est de 30 secondes.

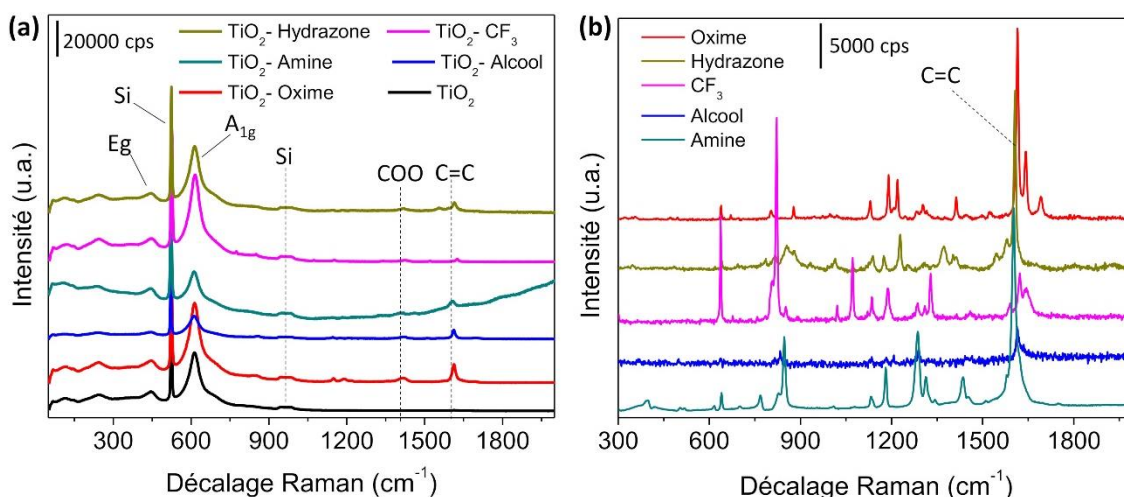


Figure III. 7 : (a) Spectres Raman des NBs de TiO₂ avant et après fonctionnalisation (b) Spectres Raman des molécules libres

L'analyse par Raman des NBs de TiO₂ et des substrats modifiés chimiquement permet de mettre en évidence divers modes de vibration (Figure III.7). Il est observé pour tous les échantillons des pics à 443 et 609 cm⁻¹, respectivement attribués au mode E_g et A_{1g} de la phase rutile. Ce résultat est en corrélation avec la phase rutile révélée par DRX dans le chapitre 2. Deux pics du silicium sont aussi identifiés sur ces spectres à 520 et 940 cm⁻¹. Les spectres Raman des substrats fonctionnalisés présentent en plus des bandes citées précédemment, deux pics aux alentours de 1412 et 1610 cm⁻¹ correspondant respectivement à la vibration des carboxylates (point d'ancrage) et à la liaison C=C du noyau aromatique caractérisant l'espaceur de la molécule. Ce dernier pic est le plus intense parmi tous les pics identifiés sur les résultats d'analyse Raman des molécules libres (Figure III.7b).

3.3 Analyse des films par MET-EDS

Les spectroscopies Raman et IR ont permis de confirmer que des groupements chimiques sont présents à la surface de la nanostructure, cependant elles ne donnent aucune information sur l'endroit précis où ces derniers sont localisés, ou sur la façon dont ils sont répartis à la surface du matériau. De plus, compte tenu de la forte compacité du film de NBs de TiO₂, l'une des questions était de savoir si le greffage est homogène sur toute la longueur des NBs. Pour répondre à cela, une analyse chimique de différentes zones localisées sur une nanostructure modifiée a été réalisée par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) couplée à un MET. Pour cette analyse précise, seul le substrat fonctionnalisé avec la molécule fluoré a été caractérisé, car il est plus facile de distinguer sans ambiguïté l'atome de fluor par rapport aux autres atomes des molécules. Le carbone, l'azote ou l'oxygène constituant principalement les différentes molécules peuvent aussi provenir d'une contamination extérieure ou être adsorbés sous différentes formes à la surface du TiO₂, ils ne peuvent pas être facilement déconvolués. Ainsi, le film de TiO₂ fonctionnalisé avec le fluor a été détaché du substrat avec

une pince, puis une goutte d'éthanol est déposée sur le substrat pour former une dispersion du film. Une grille de carbone est ensuite balayée sur ce mélange pour l'analyse MET.

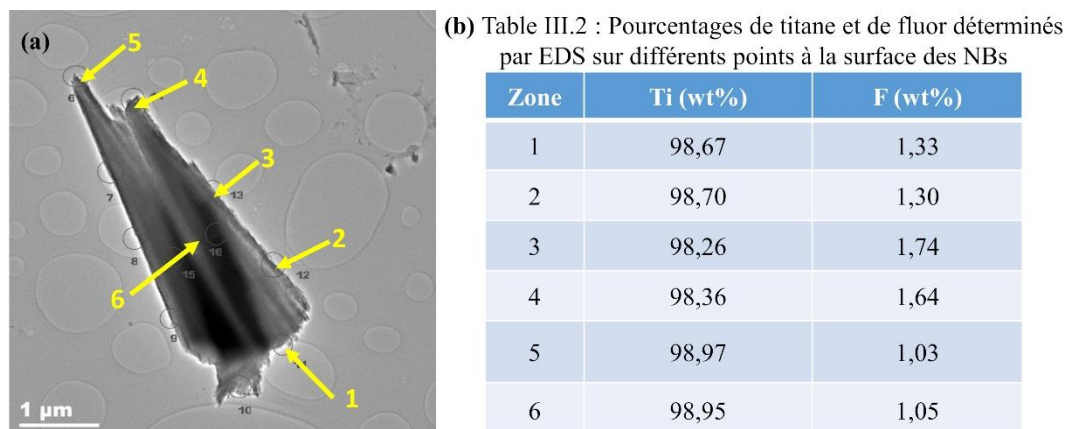


Figure III.8 : (a) Image MET montrant les différents points analysés sur les NBs par EDS (b) Quantification du titane et du fluor par analyse chimique EDS de 6 zones.

La figure III.8a correspond à l'image MET d'un morceau du film de NBs de TiO_2 fonctionnalisé avec la molécule fluorée. Cette image indique les six zones de l'échantillon sur lesquelles des pointées d'EDS ont été faites, précisons que toute la longueur des NBs est visible sur l'image MET. Un tableau résumant les quantités de titane et de fluor de la nanostructure modifiée est présenté sur la même figure pour les différentes zones. Les pourcentages de fluor (autour de $1,34 \pm 0,29$ %) et de titane ($98,65 \pm 0,29$ %) déterminés par l'analyse quantitative est quasi identique pour toutes les zones ciblées entre le haut et le bas des NBs. Ce résultat prouve que la molécule fluorée est présente sur l'ensemble de la surface de la nanostructure malgré la compacité élevée du film de TiO_2 .

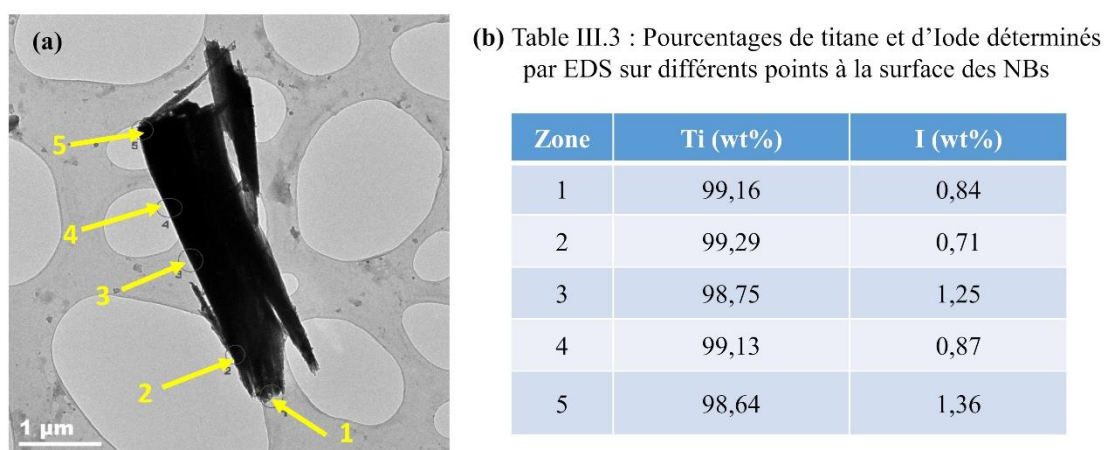


Figure III.9 (a) Image MET montrant les différents points analysés sur les NBs (b) Quantification du titane et d'iode par analyse EDS de 5 zones.

Pour confirmer ce résultat, l'acide 4-iodobenzoïque a aussi été greffé sur les NBs de TiO_2 en utilisant le même protocole de fonctionnalisation que pour les autres molécules. L'objectif visé était de pouvoir doser l'iode à la surface de l'oxyde. L'image MET du morceau de film fonctionnalisé est présentée sur la figure III.9a. L'analyse EDS réalisée sur cet échantillon indique aussi la présence de l'iode sur toutes les zones étudiées à la surface de la nanostructure, avec un pourcentage moyen de $1,00 \pm 0,28 \%$ (Figure III.9b). Ces deux expériences (avec l'iode et le fluor) permettent de conclure qu'il y'a suffisamment d'espace entre les nanobâtonnets pour permettre la diffusion et le greffage des molécules organiques de cette étude jusqu'au bas des films des NBs. Ceci conduit à un taux de greffage homogène sur toute la longueur des NBs.

Les résultats obtenus à partir des techniques de spectroscopie vibrationnelle et l'analyse chimique par EDS permettent de confirmer sans ambiguïté la présence de différents groupements chimiques sur l'ensemble de la surface des NBs de TiO_2 . La prochaine étape consistera à quantifier le nombre de groupements attachés à la surface de la nanostructure. Ceci sera principalement effectué par spectroscopie UV-visible. La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) sera également utilisée pour déterminer le pourcentage des éléments chimiques présents en surface avant et après greffage.

3.4 Analyse quantitative par spectroscopie UV-visible

Pour déterminer la quantité de molécules greffées en surface des NBs de TiO_2 , les molécules sont désorbées de la surface dans une solution basique afin de rompre la liaison covalente préalablement formée entre l'acide carboxylique et les tilanols. En effet, la fonction acide carboxylique est régénérée en milieu basique par saponification de l'ester, ce qui permet de libérer les molécules dans le solvant. Cette solution de désorption contenant les molécules libres sera ensuite titrée par UV-vis afin de déterminer le nombre de mole de molécules qui avaient été greffées.

3.4.1 Titration des molécules par UV-vis

3.4.1.1 Principe de la mesure

La spectroscopie UV-vis est basée sur l'absorption d'un rayonnement d'énergie $h\nu$ donnant lieu à une transition électronique dans une molécule donnée. Cette technique permet de mesurer l'absorbance de molécules dissoutes dans un solvant. La bande d'absorption associée à une transition est généralement caractérisée par sa longueur d'onde λ (nm) et son coefficient d'absorption molaire ϵ (L.mol.cm^{-1}). Ces deux paramètres varient en fonction du solvant utilisé ou des différents groupements ou substituants présents dans le composé. Pour mesurer l'absorbance (A) d'une solution, on compare l'intensité de la lumière (I) passant à travers un échantillon avec l'intensité de la lumière (I_0) qui traverse une solution de référence ne contenant pas la molécule à titrer. Le solvant utilisé doit être le même pour la référence et l'échantillon à doser. L'équation suivante exprime la relation existante entre la transmittance (T) et l'absorbance.

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T \quad \text{Equation. 23}$$

L'absorbance maximale de la solution à une longueur d'onde spécifique permet ensuite d'accéder à la concentration des molécules à partir de la loi de Beer-Lambert. Ainsi, pour une unique espèce absorbante, l'absorbance est donnée par :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad \text{Equation. 24}$$

l : Trajet optique (épaisseur de la cuve) en cm

C : Concentration des molécules en mol.L⁻¹

Notons que les molécules utilisées dans cette étude ont dans leur structure des liaisons π du noyau benzénique. En effet, le benzène présente trois bandes caractéristiques dans le domaine spectral UV, notamment à 180, 200, 250 nm impliquant ses liaisons π . De ce fait, c'est l'une des transitions π - π^* du benzène qui sera suivie pour la détermination de la quantité de molécules greffées à la surface des NBs.

3.4.1.2 Protocole expérimental

Les substrats de Si nanostructurés et fonctionnalisés sont immergés pendant 30 minutes dans une solution de NaOH à pH = 12, pour désorber les molécules de la surface du TiO₂. L'absorbance de la solution contenant les molécules libres est ensuite mesurée.

Pour calculer la concentration des différentes molécules dans la solution, il faut au préalable réaliser une courbe d'étalonnage pour chaque molécule afin de déterminer le coefficient ϵ . Pour ce faire, des solutions mères des molécules contenant respectivement la fonction oxime, alcool, amine, fluor et hydrazone, ayant une concentration de 2.10⁻³ mol.L⁻¹ ont été préparées. Différentes solutions filles de concentrations connues ont été ensuite obtenues par dilution respective de la solution principale. Ainsi, pour chaque molécule, 5 concentrations variant de 2.10⁻⁶ à 1.10⁻⁴ mol.L⁻¹ ont été préparées dans le NaOH à pH =12, sauf pour la molécule de CF₃ qui n'est pas soluble dans l'eau. Pour cette molécule, l'hydroxyde de tétraéthylammonium (35 %, Sigma Aldrich) qui est une base organique forte a été dissous dans l'éthanol pour la titration de la molécule fluorée.

Tous les spectres UV de cette thèse sont enregistrés avec le spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 950. Les solutions sont introduites dans une cuve en quartz et sont analysés entre 200 et 400 nm, l'absorption maximale de la solution dans cette plage spectrale est relevée.

3.4.1.3 Résultats de la calibration des molécules

La figure III.10 présente les spectres d'absorption de la molécule d'oxime, ainsi que les cinq courbes de calibration reportant l'absorbance en fonction de la concentration des espèces. Sur ces spectres, on observe des bandes d'absorption caractéristiques de la transition $\pi-\pi^*$ du benzène à 292 nm pour l'oxime. Les spectres UV des autres molécules sont reportés en Annexe 3. On constate que l'absorbance des molécules augmente de façon linéaire avec la concentration des espèces en solution. La valeur du coefficient R^2 très proche de l'unité, montre qu'il existe une bonne corrélation linéaire entre l'absorbance et la concentration pour toutes les molécules testées. De ce fait, la pente de la droite obtenue est directement proportionnelle au coefficient d'absorption molaire de la transition $\pi-\pi^*$. Ce coefficient est de l'ordre de 10^4 pour toutes les molécules (Tableau III.2), c'est un résultat proche des valeurs attendues pour ce type de transition. L'exception est faite pour la molécule fluorée qui présente un plus faible coefficient, probablement due à la forte électronégativité des atomes de fluor qui attirent tous les électrons du cycle aromatique et créent cet effet hypochrome²³⁰. Les coefficients d'absorption ainsi obtenus vont servir pour la titration des molécules désorbées des substrats nanostructurés.

Tableau III.2 : Longueur d'onde et coefficient d'absorption molaire des molécules

Molécules	Oxime	Alcool	hydrazone	CF ₃	Amine
λ (nm)	292	231	289	270	265
ϵ (L.mol.cm ⁻¹)	17920	10510	10954	1084	14721

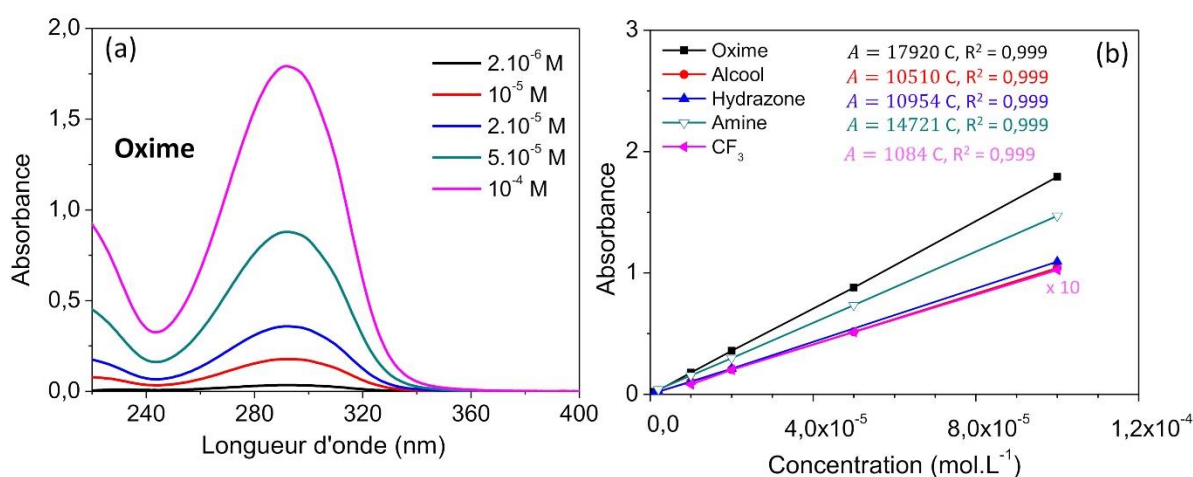


Figure III.10 : (a) Spectres UV relevés de la molécule d'oxime diluée pour différentes concentrations. (b) Courbes de calibration des cinq molécules

3.4.1.4 Calcul de la densité de molécules greffées sur nanostructure de référence

En utilisant l'équation de droite de calibration respective à chaque molécule, la concentration (C) des molécules dissous en solution est calculée. Le nombre de mole (n_{mol}) par cm² de substrat de Si est ensuite obtenu à partir de la relation suivante :

$$n_{mol} = \frac{A(\lambda) \times V_{sol}}{\varepsilon(\lambda) \times S_{Si}} \quad \text{Equation. 25}$$

S_{Si} est la surface du substrat recouvert par la nanostructure en cm^2 et V_{sol} le volume de la solution de désorption (3 mL). Dans un premier temps, nous avons réalisé un test de reproductibilité afin de déterminer l'erreur de la mesure. La molécule d'oxime a été choisie comme référence et a été greffée dans les conditions décrites dans la section 3 sur trois substrats de Si nanostructuré provenant de la même synthèse (0,25 mL de TTIP, HCl : EtOH (1:1), 0,5 mL Et_3NHCl , 150 °C, 8h). On observe sur la figure suivante, les spectres UV des trois solutions de désorption contenant à priori l'oxime (ils sont notés Ref 1, Ref 2 et Ref 3) et un spectre de la molécule d'oxime libre ($C = 2.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans la soude). Le maximum d'absorption est positionné à la même longueur d'onde pour tous les spectres, confirmant ainsi, la désorption effective de l'oxime. On suppose que le protocole utilisé permet de désorber toutes les molécules, car aucune bande d'absorption liée à l'oxime n'est observée par Raman ou Infrarouge après cette procédure. De plus, le protocole de désorption a été répétée une deuxième fois sur les substrats déjà défonctionnalisés et aucune bande n'est également visible en UV-vis.

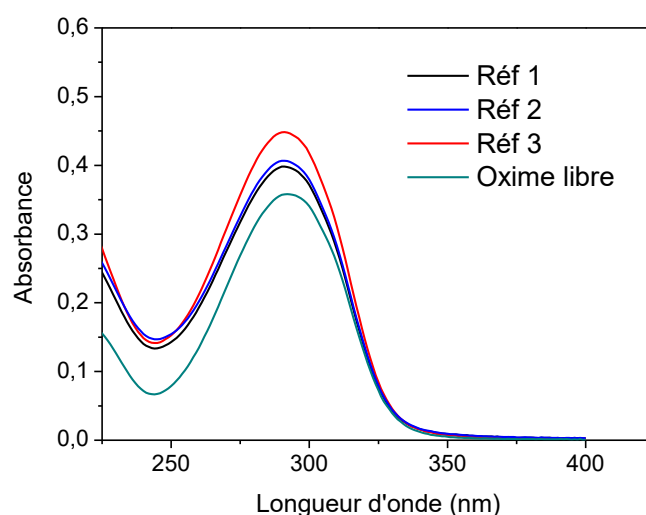


Figure III.11 : Spectres UV des molécules d'oxime désorbées des nanobâtonnets (Ref 1, 2 et 3) et de la molécule d'oxime libre de concentration égale à 2.10^{-5} M

La nanostructure de référence utilisée pour les essais de désorption est constituée de nanobâtonnets de TiO_2 mesurant environ $2,50 \pm 0,04 \mu\text{m}$ et $12,0 \pm 1,9 \text{ nm}$ de largeur (déterminée sur les images MEB avec le logiciel ImageJ). Le tableau III.3 présente la quantité de molécules d'oxime (n_{Oxime}) sur les trois références.

Tableau III.3 : Quantité de molécules d'oxime déterminée par UV-vis sur les références

Substrat	A (292 nm)	S _{Si} (cm ²)	n _{Oxime} (nmol.cm ⁻² _{Si})	S _{NBs} (cm ²)	Noxime (cm ⁻² _{TiO2})	Θ (ML)
Réf 1	0,39	0,48	67	820	4,9.10 ¹³	0,19
Réf 2	0,40	0,68	68	820	4,9.10 ¹³	0,19
Réf 3	0,45	0,33	75	820	5,5.10 ¹³	0,21

Le nombre de moles moyen de molécules d'oxime greffées à la surface de la nanostructure est de $70,0 \pm 4,5$ nmol.cm⁻². Cette expérience permet également de déterminer l'erreur relative de la mesure, celle-ci est de 6,4 %. La surface théorique (S_{NBs}) de cette nanostructure de référence étudiée dans ce cas est estimée à 820 cm² de TiO₂ pour 1 cm² de substrat, si on considère que toutes les faces des bâtonnets sont accessibles par la molécule. Rappelons que cette surface théorique est calculée en tenant compte de la densité des NBs sur le substrat et de l'aire théorique d'un NBs (en considérant une structure parallélépipédique).

Par ailleurs, nous considérons que le mécanisme d'ancrage (fonction acide carboxylique) des molécules de cette étude est le même que celui de la molécule d'acide benzoïque. Une étude d'adsorption de l'acide benzoïque à la surface d'un monocristal de rutile, a montré que la moitié des sites actifs de la surface est occupée par les benzoates²³¹, ce qui correspond à une densité maximale (N_{max}) de molécules pour une monocouche (1ML, *monolayer*) d'acide benzoïque de $2,605.10^{14}$ molécules.cm⁻². La structure chimique des molécules dans la présente étude est très proche de celle de l'acide benzoïque. En supposant que la fonction réactive (pour l'OPs) de nos molécules n'affecte pas significativement l'accroche du site d'ancrage à la surface, on peut considérer que la densité maximale de molécules contenant la fonction oxime (ou les autres fonctions chimiques) est équivalente à celle de l'acide benzoïque, soit N_{max}.

La densité d'oxime (Noxime) à la surface de la nanostructure (S_{NBs}) et le taux de recouvrement de surface sont calculés par :

$$N_{Oxime} = \frac{n_{oxime} \times N_A}{S_{NBs}} \quad \text{Equation. 26}$$

$$\Theta = \frac{N_{Oxime}}{N_{max}} \quad \text{Equation. 27}$$

N_A est la constante d'Avogadro et Θ le taux de recouvrement en nombre de ML.

Le tableau III.3 présente des densités de molécules (N_{oxime}) qui sont largement inférieures à la densité maximale, indiquant un taux de recouvrement de surface plus faible que 1 pour tous ces échantillons. Ceci démontre qu'il y a formation d'une monocouche d'oxime (Θ = 0,2 ML) à la surface de la nanostructure et confirme aussi les conclusions faites en spectroscopie IR. Des interactions intermoléculaires ne sont pas formées au cours du greffage, l'encombrement

chimique des molécules ou la faible porosité de la nanostructure empêchent probablement ce phénomène.

Les autres molécules (l'alcool, le fluor, l'amine et l'hydrazone) ont aussi été greffées sur les substrats nanostructurés, dans les mêmes conditions. La nanostructure dans ce cas est constituée de NBs de longueur plus grande que les références précédentes, les NBs mesurent $4,2 \pm 0,1 \mu\text{m}$ de long. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.4, ils montrent que le site actif influence l'accroche de la molécule à la surface en termes de densité de groupements. Le nombre de molécules greffées est quasiment similaire pour les échantillons contenant l'oxime, l'hydrazone et le fluor. Cependant, pour l'alcool et l'amine, il y'a une augmentation de la densité de molécules. Ceci peut provenir d'un plus faible encombrement de ces sites actifs, comparé aux trois autres.

Tableau III.4: Nombre de molécules désorbées de la surface de TiO_2 et taux de recouvrement

Molécule	Oxime	Hydrazone	Amine	CF_3	Alcool
$n \text{ (nmol.cm}^{-2} \text{ si)}$	$133 \pm 8,6$	$114 \pm 7,3$	$205 \pm 13,2$	$113 \pm 7,3$	$180 \pm 11,6$
$\Theta \text{ (ML)}$	0,26	0,22	0,40	0,22	0,35

3.4.2 Influence des paramètres de synthèse solvothermale des NBs

Dans le chapitre 2, plusieurs nanoarchitectures de TiO_2 ont été développées pour permettre l'obtention d'une forte densité de groupements fonctionnels *via* une surface active plus grande. Dans cette partie, nous allons montrer l'impact de quelques paramètres étudiés en synthèse de NBs sur la quantité de molécules greffées à la surface. C'est la molécule d'oxime qui sera la molécule de référence pour les différents essais.

3.4.2.1 Influence de la température de synthèse des NBs

Dans le chapitre précédent, il a été montré que la température de synthèse solvothermale affecte simultanément la largeur et la longueur des NBs. La molécule d'oxime a été greffée sur des NBs préparés à des températures variant de 100 à 160 °C dans les conditions suivantes : 0,25 mL de TTIP, $\text{HCl} : \text{EtOH} (1:1)$, 0,5 mL Et_3NHCl , x °C, 8h.

Tableau III.5 : Nombre de moles d'oxime en fonction de la température de synthèse solvothermale

Temperature (°C)	Largeur (nm)	Longueur (μm)	n_{oxime} ($\text{nmol.cm}^{-2} \text{ si}$)	$S_{\text{NBs}} \text{ (cm}^2\text{)}$	$\Theta \text{ (ML)}$
100	/	$0,60 \pm 0,07$	$11,0 \pm 0,7$	/	/
120	/	$1,50 \pm 0,14$	$25,0 \pm 1,6$	/	/
140	$9,5 \pm 1,2$	$2,30 \pm 0,08$	$47,0 \pm 3,0$	1040 ± 167	0,10
150	$12,0 \pm 1,9$	$2,50 \pm 0,04$	$70,0 \pm 4,5$	820 ± 143	0,20
160	$15,5 \pm 2,3$	$2,70 \pm 0,06$	$61,0 \pm 4,0$	750 ± 127	0,18

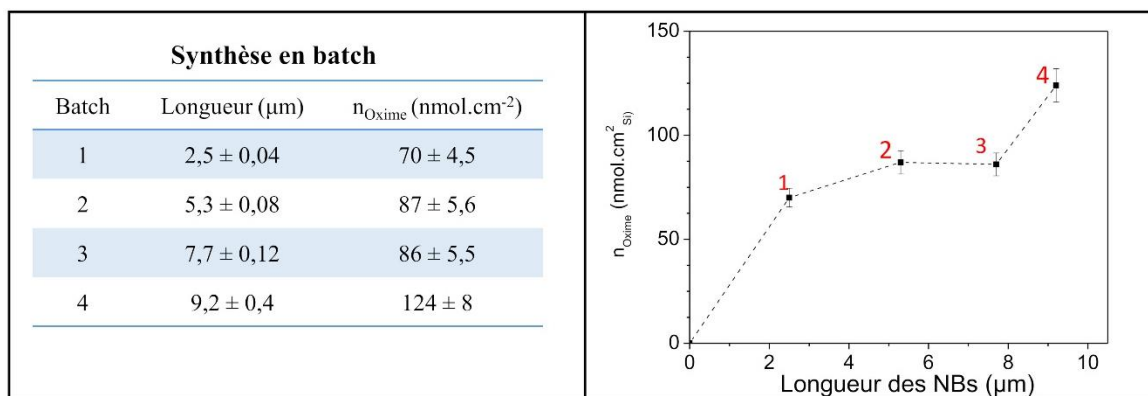
On note que le nombre de moles d'oxime évolue de façon linéaire avec la température de synthèse ou avec la longueur des NBs jusqu'à 150 °C. Pour les NBs synthétisés à 160 °C, on observe une diminution de 13 % de la quantité d'oxime, ce qui pourrait être due à une augmentation de la largeur des NBs. En effet, des NBs de large diamètre entraîne une réduction de la densité de NBs à la surface et par conséquent, une surface active plus faible. Pour vérifier cette hypothèse nous avons déterminé la surface développée par la nanostructure synthétisée à 160 °C en utilisant le modèle de calcul et les approximations faites pour la détermination de la densité de NBs sur un substrat de Si (Chapitre 2). Les surfaces théoriques développées par les nanostructures préparées à 150 et 160 °C sont respectivement de 820 et 750 cm². Cette surface plus faible des NBs obtenus à 160 °C expliquerait la légère diminution du nombre de molécules.

3.4.2.2 Influence de la longueur des NBs

- **Synthèse en batch**

La modification post-synthèse par synthèses successives a conduit à des nanostructures possédant la même morphologie mais de longueurs différentes. Cette synthèse permet spécifiquement d'obtenir des NBs de section rectangulaire dont la longueur varie de 2,5 à 9,2 µm, toutefois le nombre de molécules désorbées des différentes structures n'augmente pas de façon proportionnelle avec la longueur.

Tableau III.6 : Nombre de moles d'oxime greffées à la surface après une modification post-synthèse de la nanostructure



Il n'y a pas de différence de nombre de moles d'oxime greffées entre les NBs du 2^{ème} et du 3^{ème} batch, alors que la longueur augmente d'un facteur 1,45. Des NBs mesurant 9,2 µm de long sont obtenus à partir du 4^{ème} batch de synthèse. Le nombre de moles d'oxime greffées sur une telle structure est de 124 nmol.cm⁻², cette densité est faible comparée à la surface théorique développée par cette structure (environ 2590 cm² de TiO₂). Le faible taux de recouvrement de cette nanostructure ($\Theta = 0,11$) montre qu'une grande partie de la surface n'est pas accessible. En effet, la synthèse successive des NBs de TiO₂ pour obtenir des NBs de plus grande taille s'accompagne certainement d'une diminution de l'accessibilité de la surface ou de la porosité du film. Il est possible que la croissance des NBs du 2^{ème} batch s'effectue en bloquant une partie

de la surface active des NBs du 1^{er} batch et ainsi de suite. Il en résulte une augmentation de la compacité du film avec le nombre de batch. Ceci pourrait générer un gradient de concentration de molécules sur la surface des NBs et conduire à une inhomogénéité dans la répartition des molécules en surface.

- **Effet du Volume de TTIP**

Les résultats du chapitre 2 ont montré que le volume du précurseur de titane est le paramètre déterminant pour une augmentation drastique de la longueur des NBs en une synthèse unique de 8 heures.

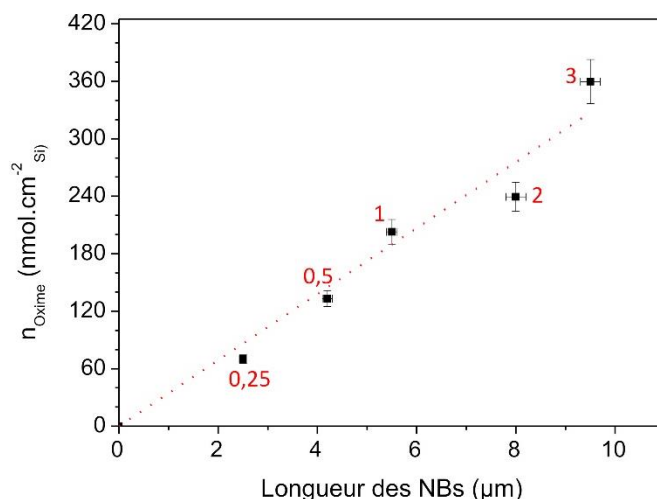


Figure III.12 : Evolution du nombre de moles d'oxime greffées en fonction de la longueur pour différents volumes de TTIP (0,25 à 3 mL)

Les essais de greffage sur les nanostructures préparées avec des volumes de TTIP variant de 0,25 à 3 mL montrent une évolution significative et linéaire de la quantité d'oxime en fonction de la longueur des NBs (Figure III.12). Le taux de recouvrement moyen de la molécule d'oxime pour ces structures est d'environ 0,27 ML. L'augmentation du nombre de molécules en fonction de la longueur des bâtonnets sur FTO a aussi été observée dans une étude portant sur la fabrication des cellules solaires à colorant (DSSCs). Dans cette étude, les auteurs justifient l'efficacité de leurs cellules par la forte capacité d'adsorption des colorants, obtenue grâce aux NBs de TiO₂ de longueur élevée¹⁸¹. Comparée à la synthèse en 4 batch réalisée en 32 heures qui fournissait des NBs de 9,2 μm, mais présentant finalement une faible densité de molécules d'oxime (124 nmol.cm⁻²), cette synthèse unique de 8h permet l'obtention de long NBs (L = 9,5 μm), avec une densité d'oxime de 360 nmol.cm⁻².

3.4.2.3 Influence de la largeur des NBs

Les structures constituées de NBs de largeurs différentes ont été obtenues en variant la durée de synthèse solvothermale de 2 à 8 heures et en fixant les conditions de la façon suivante : 0,25 mL de TTIP, HCl : EtOH (1:1), 0,5 mL Et₃NHCl, 150 °C. La quantité de molécules d'oxime greffées sur ces structures est reportée sur le tableau suivant.

Tableau III.7 : Paramètres géométriques des NBs obtenus par MEB et nombre de moles d'oxime en surface

Temps (h)	Longueur (μm)	Largeur (nm)	S_{NBs} (cm^2)	n_{Oxime} ($\text{nmol.cm}^{-2}_{\text{Si}}$)	Θ (ML)
2	$2,5 \pm 0,05$	$8,2 \pm 0,4$	1270 ± 87	$17 \pm 1,1$	0,03
3	$2,5 \pm 0,06$	$8,7 \pm 0,9$	1140 ± 145	$35 \pm 2,3$	0,07
6	$2,2 \pm 0,15$	$11 \pm 1,3$	760 ± 141	$66 \pm 4,2$	0,20
8	$2,5 \pm 0,04$	$12 \pm 1,9$	820 ± 143	$70 \pm 4,5$	0,20

On constate que la largeur des NBs a une influence significative sur la densité de sites actifs, celle-ci est d'autant plus élevée lorsque la largeur augmente. En effet, lorsque la nanostructure est formée de NBs de faible largeur, ceux-ci auront tendance à s'agglomérer pour minimiser l'énergie de surface, ceci rend le film plus compact et empêche la diffusion des molécules entre les NBs. Cette hypothèse pourrait expliquer la plus faible densité de molécules obtenue pour les structures synthétisées pendant 2 ou 3 heures alors que leur surface théorique respective est plus importante. Une durée de 8 heures de synthèse semble être optimale pour une structure ayant une forte densité de groupements actifs.

Il a également été observé pour les films synthétisés avec différents ajouts de chlorure de triéthylammonium (0 à 15 mL), que ce sel avait tendance à favoriser l'obtention de NBs de faible largeur. Rappelons que ces ajouts avaient été testés pour améliorer la séparation entre les NBs. Très peu de différences sont notées sur la densité des molécules greffées sur ces structures (54 à 72 nmol.cm^{-2}), cependant pour celles dont la largeur semble plus petite, le nombre de moles d'oxime greffées s'est avéré plus faible. Ceci permet de confirmer que la largeur affecte la compacité du film et l'espacement entre les NBs.

3.4.2.4 Influence de la morphologie du film

Nous avons montré dans le chapitre 2 que le solvant de synthèse solvothermale affecte la morphologie de la nanostructure. Afin de déterminer la morphologie de TiO_2 qui fournira la surface active la plus grande, l'oxime a été greffée sur les structures préparées dans l'éthanol, l'éthylène glycol et dans l'eau.

Le nombre de moles est respectivement de 70 , $34,6$ et $8,4 \text{ nmol.cm}^{-2}$ pour des structures provenant des synthèses effectuées respectivement dans l'éthanol, l'éthylène glycol et l'eau. Notons tout de même que les longueurs et largeurs des NBs sont très différentes pour chaque structure, ces caractéristiques géométriques sont non négligeables sur la surface active développée. Elle est visiblement plus importante pour l'éthanol ($L_{\text{NBs}} = 2,50 \pm 0,04 \mu\text{m}$) que pour les autres structures. L'éthylène glycol conduit à des nanoaiguilles de TiO_2 mesurant $1,30$

$\pm 0,06 \mu\text{m}$, révélant une densité de molécules proportionnelle à la moitié de celle obtenue avec la nanostructure de section rectangulaire (Rut-EtOH). On pourrait s'attendre à un meilleur taux de recouvrement de la surface de TiO_2 développée par la structure Rut-EG que pour la structure Rut-EtOH, toutefois la surface globale de Rut-EG dans ce cas reste faible. Ces résultats semblent être en accord avec les mesures BET krypton. Rappelons que les surfaces expérimentales mesurées par BET pour des films de référence de Rut-EtOH et Rut-EG étaient respectivement de $1018 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$ de Si et $493 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$ de Si. Pour la structure synthétisée dans l'eau, le faible nombre de moles d'oxime est directement lié à l'absence d'alignement des NBs et à la faible longueur des NBs ($0,62 \pm 0,03 \mu\text{m}$). Soulignons aussi que cette dernière nanostructure (Rut- H_2O) ne présente aucune bande liée à l'oxime en Raman. La limite de détection de la vibration des molécules d'oxime en Raman étant certainement plus faible.

Les résultats de titration des solutions désorbées pour chaque structure montrent que les NBs de section rectangulaire obtenue dans l'éthanol est la mieux adaptée pour avoir une forte densité d'oxime. Ces résultats justifient la raison pour laquelle l'optimisation de la nanostructuration a été réalisée dans l'éthanol et valide ainsi le transfert d'une telle synthèse sur les microleviers pour l'obtention des NBs de TiO_2 .

3.4.2.5 Influence des traitements post-synthèse

- **Traitement HCl**

Les tests de greffage réalisés avec les nanostructures obtenues dans l'éthanol et ayant subi un traitement chimique à l'HCl après la synthèse ont conduit à des densités de greffage de 64 et 101 nmol.cm^{-2} , respectivement pour 8 et 3h de traitement. Les nanostructures respectives ont des longueurs de 1,2 et $2,4 \mu\text{m}$ et des largeurs mesurant 14,5 et 15,5 nm. Il est possible que l'attaque de la surface par l'HCl entraîne une diminution de la compacité du film et favorise une plus grande surface de capture. Certains auteurs reportent l'utilité de ce traitement dans la transformation des nanobâtonnets en nanotubes de TiO_2 pour l'augmentation de la surface^{206,220}. Pour augmenter le nombre de molécules, il serait intéressant d'appliquer ce traitement chimique à l'HCl sur la nanostructure pendant une durée de 3 heures pour augmenter l'accessibilité et la porosité du film.

- **Influence du traitement thermique des NBs**

Une calcination des NBs à 450°C , pendant 1 heure a été réalisée sur une nanostructure préparée dans 0,5 ml de TTIP avec l'éthanol. Les nanobâtonnets ayant subi ce traitement thermique post-synthèse présentent une densité d'oxime plus élevée ($n_{\text{oxime}} = 215 \text{ nmol.cm}^{-2}$, $\Theta = 0,42\text{ML}$) que ceux qui n'ont pas été recuit ($n_{\text{oxime}} = 133 \text{ nmol.cm}^{-2}$, $\Theta = 0,26\text{ML}$). Ce résultat est inattendu, car la calcination du dioxyde de titane entraîne généralement une transformation des fonctions Ti-OH en pont titoxane, et donc une réduction du nombre de groupements OH de surface. Il peut également s'ensuivre une agglomération des NBs suite à la perte d'eau et de groupements hydroxyle à la surface.

Toutefois, comme ce traitement thermique des NBs permet d'obtenir une forte densité de molécules, il sera appliqué en fin de synthèse sur les microleviers nanostructurés. La sensibilité

du levier dépendant surtout du nombre de sites actifs disponibles à la surface. De plus, le traitement thermique permet d'éliminer les résidus provenant de la synthèse des NBs sur les microleviers, ce qui pourrait libérer des sites actifs.

3.4.3 Conclusion

Le greffage des différentes molécules (oxime, alcool, hydrazone, amine, CF_3), à la surface de la nanostructure de référence (Rut-EtOH) s'effectue avec formation au maximum d'une monocouche. Un taux de recouvrement inférieur à l'unité a été obtenu pour toutes les molécules. Nous avons ensuite montré qu'il était possible de moduler la surface active des structures en variant les conditions de synthèse pour améliorer la densité de greffage.

Les tests de greffage réalisés avec des NBs préparés à différentes températures et dans différents solvants ont permis de sélectionner une température optimale de 150 °C et l'éthanol comme étant le solvant le plus adéquat pour l'obtention de structures présentant un nombre de sites actifs élevé. La synthèse en batch a permis d'augmenter considérablement la longueur, cependant le taux de recouvrement n'est pas aussi élevé que la surface théorique. Il y'a probablement une diminution de la surface active à partir du 2^{ème} batch de synthèse. C'est finalement le volume de TTIP qui a été le paramètre de synthèse permettant d'obtenir des structures de plus grande surface spécifique pour l'adsorption des molécules. Néanmoins, il a été montré dans le chapitre 2 qu'à partir d'un volume de précurseur supérieur à 1 mL, la morphologie de la nanostructure obtenue sur microlevier était différente et que le levier devenait inutilisable pour des tests de détection. En effet, les NBs de grande taille génèrent des problèmes de diffusion du laser. Ainsi la fonctionnalisation sera uniquement effectuée sur des microleviers nanostructurés dans une solution dont le volume de TTIP est compris entre 0,5 et 1 mL. Nous avons également montré que, les NBs de faible largeur synthétisés en diminuant la durée de synthèse, possèdent la plus grande surface théorique mais conduisent à de plus petites densités de molécules. Ceci a été justifié par la formation d'un film plus compact pour ces NBs. Enfin, il a été observé une augmentation significative inattendue du nombre de molécules greffées après avoir effectué un traitement thermique sur des substrats nanostructurés. L'élimination des résidus de synthèse qui bloquaient certains sites actifs pourrait être à l'origine d'un tel résultat.

3.5 Analyse quantitative par spectroscopie de photoélectrons (XPS)

3.5.1 Cas des substrats nanostructurés

Dans cette étude l'XPS a été réalisé sur les différentes structures pour estimer la quantité relative de fonctions hydroxyles présent à la surface du TiO_2 . A cet effet, les substrats nanostructurés dans l'eau, l'éthanol et l'éthylène glycol ont été analysés. Ces échantillons seront respectivement notés Rut-EtOH, Rut-EG, Rut- H_2O .

L'ensemble des analyses XPS a été conduit sur un spectromètre ultravide (UHV) Multilab 2000 (Thermo) ayant une source d'irradiation double anode d'aluminium Al $\text{K}\alpha$ X-Ray (1486,6 eV).

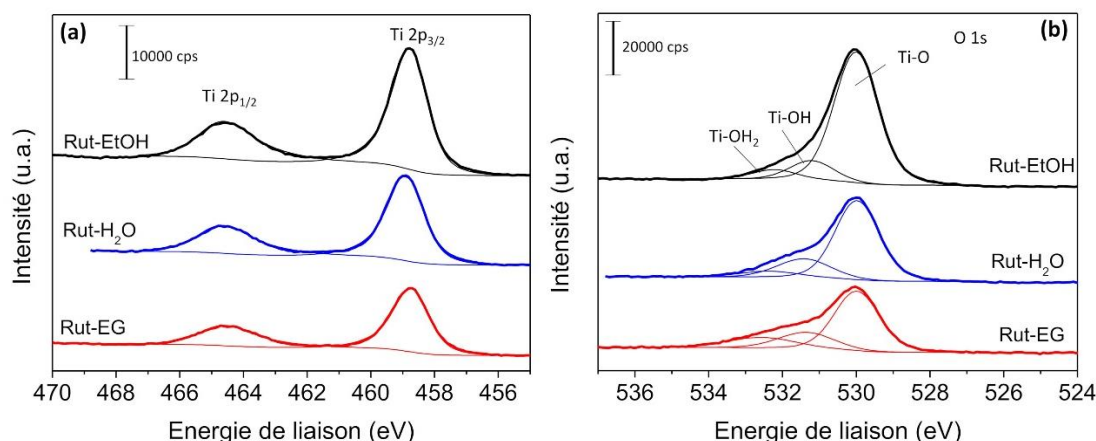


Figure III.13 : Spectre XPS montrant (a) les pics de titane et (b) pics d'oxygène des NBs de TiO_2 obtenus dans les solvants EtOH, EG et H_2O

Les spectres XPS des trois substrats nanostructurés montrent des contributions des atomes d'oxygène O 1s et de titane Ti 2p sous la forme oxydée Ti^{4+} . En particulier, le doublet Ti 2p_{3/2} et Ti 2p_{1/2} de la structure de référence Rut-EtOH est indexé respectivement à 458,7 et 464,7 eV, avec une constante de couplage spin-orbite de 6 eV. Le pic principal de l'oxygène de cette même structure est décomposé en trois pics distincts. L'ion O^{2-} appartenant au *bulk* situé à 530,1 eV est clairement différencié des oxygènes de surface. Les fonctions OH sont identifiées à 531,2 eV et l'oxygène provenant de l'eau physisorbée est localisé aux alentours de 532,3 eV. Aucun décalage important des pics n'est observé entre les différentes structures analysées, toutefois quelques différences sont notées sur la quantité relative d'eau ou d'OH de surface.

Tableau III.8 : Rapports atomiques obtenus par intégration des pics XPS

Echantillon	O^{2-}/Ti	OH/Ti	$\text{O}_{\text{surface}}/\text{O}_{\text{bulk}}$	C/Ti
Rut-EtOH	2,43	0,34	0,20	0,45
Rut-EG	2,12	0,70	0,59	1,96
Rut-H ₂ O	2,04	0,57	0,38	1,04

Les différents ratios déterminés à partir des pourcentages atomiques de chaque élément sont reportés dans le tableau III.8. Des rapports de l'ion O^{2-} sur l'ion Ti^{4+} compris entre 2,04 et 2,43 sont obtenus pour les divers substrats nanostructurés. Ces valeurs sont proches de la valeur attendu ($\text{O}/\text{Ti} = 2$) pour les deux atomes constituant la maille cristalline. Par ailleurs, les ratios OH/Ti ou $\text{O}_{\text{surface}}/\text{O}_{\text{bulk}}$ des NBs synthétisés dans l'éthanol (Rut-EtOH) sont plus faibles que les ratios atomiques des deux autres nanostructures (Rut-EG, Rut-H₂O). Ce résultat signifie que les structures Rut-EG et Rut-H₂O possèdent une densité de groupements hydroxyle de surface plus importante que la structure Rut-EtOH. Ceci est contradictoire avec les mesures de titration réalisées par UV et avec la mesure de surface spécifique par BET krypton qui ont montré que les NBs synthétisés dans l'alcool présentaient une forte capacité de greffage, présageant de ce

fait un nombre de fonctions OH plus important pour Rut-EtOH. La faible densité de fonctions OH de cette structure pourrait s'expliquer par l'existence d'une forte orientation préférentielle des NBs, qui favoriserait l'exposition de facettes cristallines pauvres en oxygène. L'impact de l'orientation cristallographique sur la densité des groupements OH a déjà été suggéré dans une étude par XPS de nanoparticules d'anatase et de nanotubes de carbone décorés par l'anatase^{232,233}.

On observe pour tous les échantillons la présence de carbone (C 1s) à la surface. Des résidus d'alkoxydes de titane ou de solvant mis en évidence par ATG dans le chapitre 2 peuvent être une source de carbone à la surface de l'oxyde. D'après les rapports C/Ti déterminés pour les différents échantillons, la structure Rut-EtOH présente le moins d'éléments carbonés que ses homologues.

Pour quantifier la densité des fonctions -OH de surface des différentes nanostructures, il faut intégrer le pic correspondant à ce groupement. Cependant le pic associé au groupement OH, englobe également la contribution des atomes oxygène liés au carbone de contamination (C1s), précisément pour les fonctions O-C et O=C-O. Il est par conséquent nécessaire de prendre en compte toutes ces différentes contributions pour la quantification afin d'éviter des surestimations. Le pic lié aux fonctions OH étant faiblement intense, il est difficile de séparer les différentes contributions et de les quantifier avec précision. De plus, certaines nanostructures présentent une forte orientation (Rut-EtOH en particulier), il est possible que la valeur calculée ne reflète pas vraiment la réalité, vu que la densité de groupements hydroxyles n'est pas la même sur toutes les faces cristallines du rutile.

3.5.2 Cas des substrats nanostructurés et fonctionnalisés

Les trois nanostructures (Rut-EtOH, Rut-EG, Rut-H₂O) ont été fonctionnalisées avec la molécule contenant la fonction CF₃. Cette molécule a été choisie parce qu'elle contient du fluor, qui peut être plus facilement discriminé à la surface que les différents éléments chimiques (C, N, O) des autres molécules.

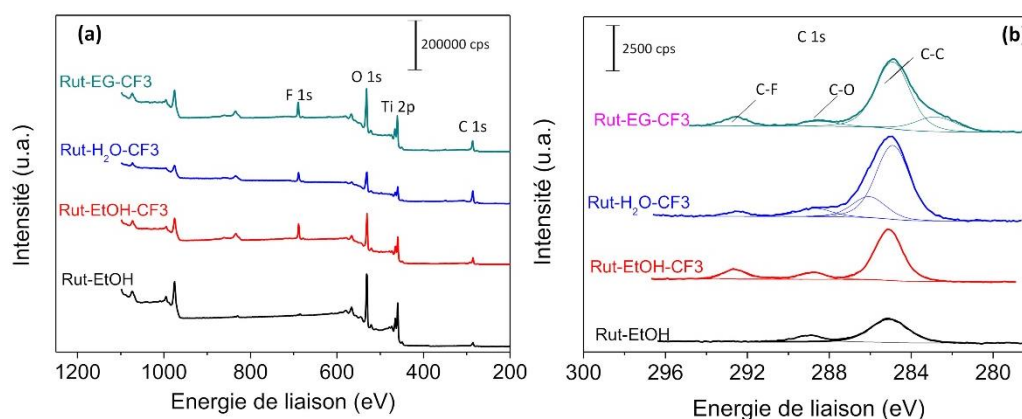


Figure III.14 : (a) Spectres XPS des nanostructures avant et après greffage (b) Les différentes contributions du carbone

On constate après fonctionnalisation des 3 nanostructures la présence d'un nouveau pic situé à 688 eV sur tous les spectres XPS. Ce pic attribué au fluor (F 1s) indique la modification de l'environnement chimique de la surface des NBs et confirme le greffage de la fonction CF₃ en surface (Figure III.14). De plus, la présence de la liaison C-F est identifiée par le pic supplémentaire du carbone mis en évidence à 292,4 eV sur toutes les structures greffées. Les différents ratios atomiques calculés à partir des pourcentages atomiques sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau III. 9 : Ratios atomiques déterminés pour les structures greffées

Echantillon	O ²⁻ /Ti	F/Ti	O _{surface} /O _{bulk}	C (C-F)/ Ti
Rut-EtOH-CF ₃	2,08	0,78	0,34	0,24
Rut-EG-CF ₃	2,12	1,72	0,58	0,44
Rut-H ₂ O-CF ₃	1,88	0,95	0,62	0,20

Le ratio O²⁻/Ti est globalement équivalent pour toutes les structures. Les rapports F/Ti et C/Ti (calculé en ne considérant que le pourcentage du carbone lié au fluor) sont plus faibles pour les NBs de Rut-EtOH que pour les structures synthétisées dans l'éthylène glycol, indiquant ainsi la plus faible quantité de fluor sur cette structure. Cette tendance est en accord avec les observations faites précédemment concernant la densité de l'oxygène de surface sur cette même structure, l'échantillon Rut-EtOH présentait le moins de groupements de surface. Pour la structure Rut-H₂O, le faible rapport F/Ti peut s'expliquer, car il a été montré par UV-vis que très peu de molécules se greffent sur cette structure.

La faible quantité de fluor obtenue en XPS sur la nanostructure Rut-EtOH pourrait être due à l'exposition d'une facette cristalline pauvre en groupements de surface, l'XPS analysant précisément l'extrême surface. Dans la présente étude, c'est la face (001) des NBs de rutile (Rut-EtOH) qui est principalement exposée lors de l'analyse XPS. Cette facette (001) du rutile est décrite dans la littérature comme étant la plus instable due à la présence de nombreuses liaisons rompues qui génère en surface des atomes de titane en coordinance non satisfaite^{201,234}. Pour vérifier les hypothèses énoncées précédemment concernant l'impact de l'orientation sur la densité de groupements OH, et par conséquent sur la densité de molécules, le greffage de la molécule fluorée a été effectué sur des monocristaux d'orientations cristallines bien précises.

3.5.3 Analyse des monocristaux de TiO₂

Des monocristaux de rutile d'orientation (001), (110) et (100) ont été achetés chez Crystal pour réaliser une étude complémentaire. Ces monocristaux sont fonctionnalisés suivant le même protocole appliqué sur les substrats nanostructurés.

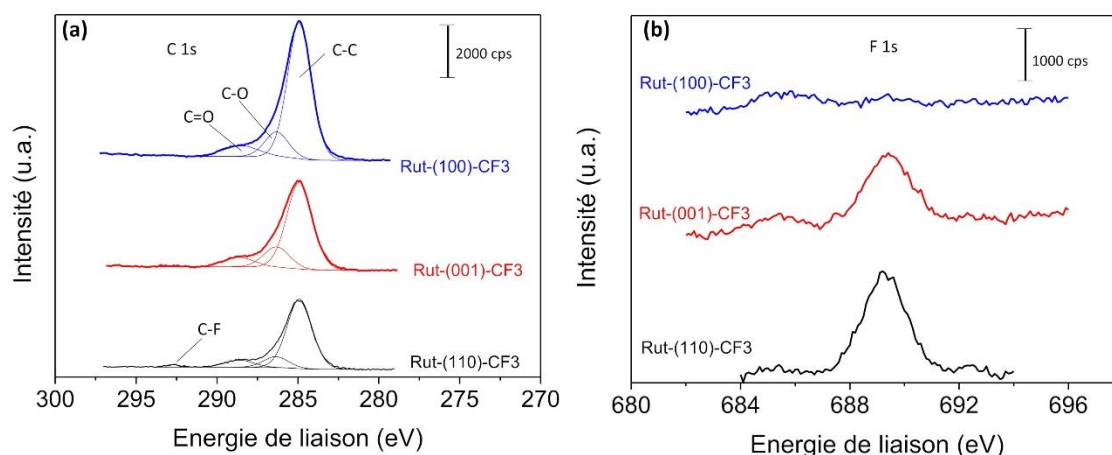


Figure III.15 : Spectres XPS des monocristaux fonctionnalisés avec du fluor (a) pics du carbone (b) pic du fluor

Tableau III.10 : Ratios atomiques déterminés pour les monocristaux modifiés

Echantillon	O ²⁻ /Ti	F/Ti	O _{surface} /O _{bulk}	C (C-F)/Ti
Rut-(100)	3,03	/	0,45	/
Rut-(001)	2,63	0,04	0,13	/
Rut-(110)	2,27	0,08	0,12	0,02

Les spectres XPS des monocristaux greffés montrent la présence du fluor (F 1s) uniquement sur les faces (110) et sur (001). La liaison C-F n'est visible que sur le spectre du monocristal (110), ce qui signifie que le greffage de la molécule fluorée s'effectue majoritairement sur cette face cristalline et très peu sur les autres facettes. De même, le rapport F/Ti est plus élevé pour cette face, comparé au cristal (001). Ce résultat permet de déduire que la face (110) présente beaucoup plus de fonctions OH disponibles pour une réaction chimique que les autres faces du rutile testées. On peut également confirmer que l'orientation cristalline influence le rapport O_{surface}/O_{bulk}, il est plus faible pour les faces (110) et (001) que pour la face (100). Il est aussi important de souligner le faible ratio O²⁻/Ti des monocristaux (100) et (001), respectivement de 2,63 et 3,03 dérivant de la présence de titane en coordination insaturée à la surface. Les valeurs obtenues étant largement supérieures à 2, indiquent l'existence de vacances d'oxygène sur ces faces à faible indice²³⁵ et justifient la faible densité des groupements OH et des molécules sur les NBs de Rut-EtOH. Ceci pourrait aussi expliquer l'absence totale de fluor sur le monocristal (100) après la fonctionnalisation.

Cette étude a finalement permis de déterminer la face cristalline des NBs sur laquelle les molécules s'accrochent préférentiellement (facette (110)). Le nombre de fonctions OH n'a pas pu être estimé de façon chiffré, cependant les ratios atomiques calculés donnent néanmoins une idée sur les structures présentant le plus de groupements fonctionnels. Ils ont de plus montré

l'impact de l'orientation cristallographique des NBs sur la quantité de groupements surfaciques. Rappelons que les NBs de la structure Rut-EtOH sont fortement orientés dans la direction [001], avec les plans (110) se trouvant sur les facettes latérales des bâtonnets et les plans (001) à l'extrême surface. Comme l'XPS analyse uniquement les premiers nanomètres de la surface, la faible densité de groupements de surfaces obtenue sur cette structure Rut-EtOH par rapport aux autres structures faiblement orientées (Rut-EG, Rut-H₂O) est donc justifiée.

3.6 Conclusion

La fonctionnalisation des substrats nanostructurés a été investiguée en détail dans cette étude. Nous avons montré par des mesures IR que l'adsorption de l'acide carboxylique à la surface des NBs s'effectue avec formation d'une liaison bidentate chelatant. Les spectroscopies Raman et Infrarouge ont permis de confirmer la présence des différentes fonctions actives à la surface. Grâce à la spectroscopie EDS, il a été observé qu'il y a suffisamment d'espace entre les NBs rectangulaires synthétisés dans l'éthanol pour la diffusion et l'accroche des molécules à la surface. Ceci a de plus été validé avec une molécule de même point d'ancrage mais contenant de l'iode.

Dans un second temps, la densité de sites greffés sur une structure de référence a pu être quantifiée avec une bonne reproductibilité par UV-vis. Nous avons pu montrer que les meilleures structures pour le greffage sont celles qui sont obtenues dans l'éthanol avec **3 mL de TTIP à 150 °C durant 8 heures**. En revanche, les films présentant une forte compacité (faible largeur et surface théorique plus grande) sont les moins adaptés pour augmenter la surface de greffage car l'espacement entre les NBs semble réduit. Pour finir, nous avons tenté de quantifier des groupements OH de surface par XPS, cependant la décomposition du pic des OH est délicate, en partie due au carbone de pollution qui présente des carbone oxygénés. Néanmoins, cette analyse a permis *via* une étude sur différents monocristaux, de déterminer la face cristalline sur laquelle les molécules se lient préférentiellement. Ceci est très intéressant car cette facette orientée (110) est celle retrouvée sur la face latérale des NBs synthétisés dans l'éthanol, comme démontré par MET.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'étude des différentes interactions susceptibles d'avoir lieu entre la molécule organophosphorée et les divers sites actifs identifiés à la surface du TiO₂.

4. Interaction des surfaces avec le DMMP

Les analyses précédentes ont permis de mettre en évidence et de quantifier différents groupements chimiques à la surface des NBs et poudres de TiO₂. Ces groupements ont été choisis pour avoir des affinités spécifiques avec les neurotoxiques OPs. Dans cette partie, nous allons investiguer la nature des interactions mises en jeu au cours de la reconnaissance moléculaire de l'OPs par le TiO₂ et le TiO₂ fonctionnalisé. Les expériences menées dans ce cas consisteront à faire des mesures infrarouge (en transmission) en temps réel (*in situ*) de la poudre de TiO₂ (UV100) et de la poudre chimiquement modifiée en surface pendant une exposition au

DMMP (simulant d'OPs) sous la forme gazeuse dans une cellule IR appropriée. Comme pour les premiers essais de greffage, la poudre commerciale UV100 sera le support utilisé pour les tests. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec le Dr. Philippe Bazin, du Laboratoire de Chimie et Spectrocatalyse (LCS) à Caen. Quelques essais sur substrats nanostructurés avec les NBs de rutile ont également été réalisés par des mesures en ATR-IR en atmosphère non contrôlée, à l'ICPEES.

4.1 Protocole expérimental des mesures *in situ*

4.1.1 Préparation du matériau

La poudre de rutile n'a pas été utilisée pour effectuer ces tests parce qu'elle n'a pas pu être pastillée. En effet, la pastille de rutile n'a pas de tenue suffisante et est immédiatement détruite après son assemblage, ceci pourrait être causé par sa faible surface spécifique. La surface spécifique de la poudre de rutile utilisée est inférieure à 10 m²/g. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'effectuer les tests sur la référence UV 100 qui présente une surface de 250 m².g⁻¹ malgré le fait qu'elle soit uniquement formée d'anatase.

Pour des raisons de quantité de matière, 4 molécules sur les 5 seront greffées sur le matériau pulvérulent (UV100). Les molécules testées sont l'oxime, l'alcool, le fluor et l'amine. Une molécule ayant le même design que les autres candidats mais contenant 3 fonctions alcool (Acide gallique) a aussi été testée pour évaluer l'influence du nombre de groupements sur la réactivité des molécules. Cette molécule sera notée Alcool(x3) à la différence de la molécule à un site actif, Alcool (x1). Pour mener cette étude, les différentes poudres fonctionnalisées ont été mise en forme *via* un système de presse pour former des pastilles de 13 mm de diamètre et de quelques centaines de micromètres d'épaisseur. Le protocole de mesure IR appliqué sur les échantillons est réalisé de la manière suivante.

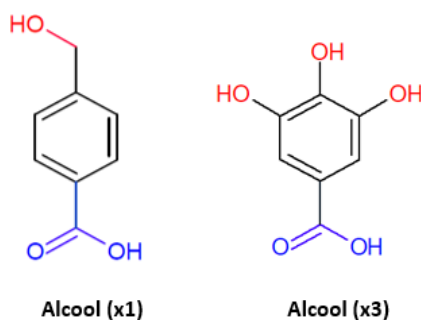


Figure III.16 : Structure chimique de l'alcool(x1) et de l'alcool(x3)

4.1.2 Mode opératoire

Tout d'abord, un spectre IR de référence de la pastille à analyser est enregistré sous atmosphère ambiante. La pastille est ensuite mise sous un vide secondaire de 10⁻⁵ Torr à température ambiante (20 °C), dans une cellule spécialement conçue pour des mesures *in situ*

(Figure III.17). Le DMMP liquide est placé dans un ballon hermétiquement fermé, les vapeurs de ce dernier sont générées par ouverture du bouchon, un contrôleur de pression permet de déterminer la pression du gaz générée dans la cellule.

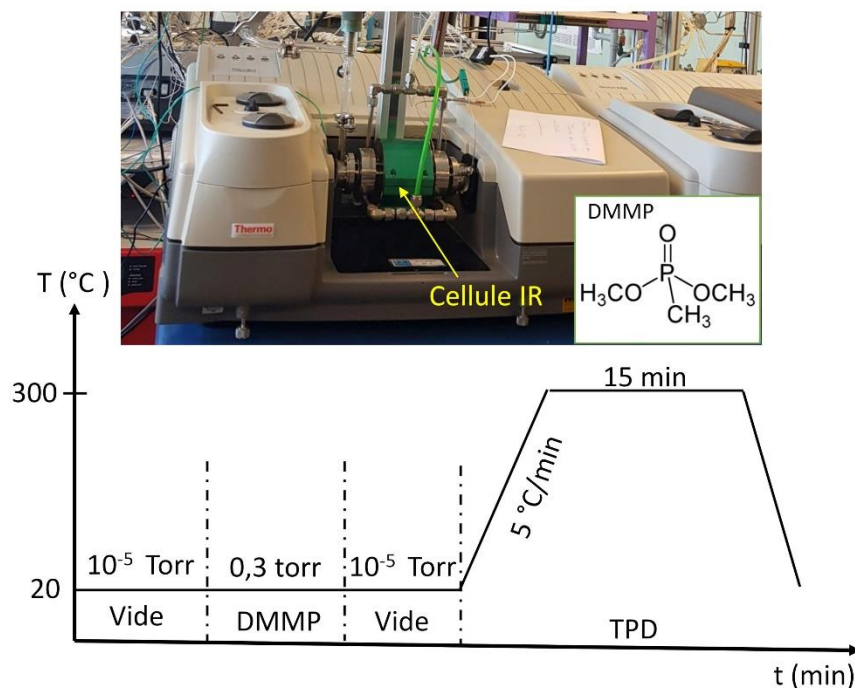


Figure III.17 : Image du montage expérimental et représentation schématique du déroulement d'un test.

Une fois le vide secondaire atteint, la pastille est exposée à une pression de 0,3 torr de DMMP jusqu'à la stabilisation des intensités des bandes de TiO_2 et du DMMP. Après la phase d'adsorption, la cellule est remise sous vide secondaire et est maintenue à 20 °C pendant 15 minutes pour réaliser une désorption programmée en température (TPD). Pour cela, la cellule est équipée d'un fil chauffant qui permet de monter en température. L'enceinte est chauffée de 20 °C à 300 °C, avec une rampe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ et un palier de 15 minutes réalisé à 300 °C. Des lignes d'air montées sur les parois de la cellule permettent ensuite de refroidir la cellule à la fin du palier.

Les spectres IR (en mode transmission) sont enregistrés toutes les minutes pendant toute la durée de la mesure, avec une résolution de 4 cm^{-1} . Chaque échantillon est scanné 32 fois et la ligne de base est enregistré dans l'air avant chaque nouvelle expérience.

4.2 Identification des différentes vibrations

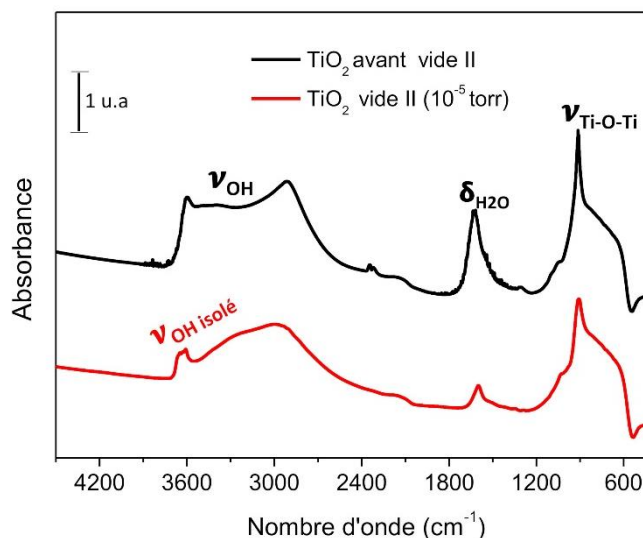


Figure III.18 : Spectre IR du TiO_2 avant et après mise sous vide secondaire de la cellule.

Avant la mise sous vide, le spectre IR du TiO_2 montre la présence de bandes liées à l'eau physisorbée à la surface à 1640 cm^{-1} et à 3000 cm^{-1} pour les fonctions hydroxyles. On constate que l'intensité de ces bandes diminue considérablement lorsque l'échantillon est placé sous vide secondaire, indiquant la perte d'eau. Dans ces conditions, le pic à 3640 cm^{-1} caractérisant les fonctions hydroxyles libres est mieux défini.

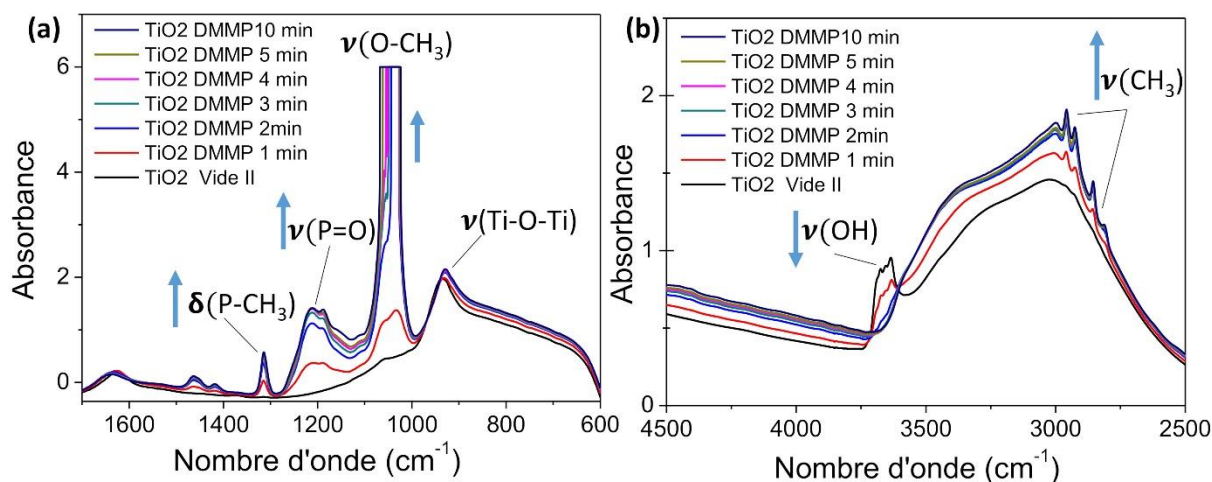


Figure III.19 : Spectres IR du TiO_2 enregistrés toutes les 1 min pendant l'exposition au DMMP montrant deux domaines spectraux (a) de 600 à 1700 cm^{-1} (b) entre 2500 et 4500 cm^{-1}

Les mesures d'adsorption du DMMP sur TiO_2 montrent différentes bandes caractéristiques du DMMP à la surface de l'oxyde. En effet, tous les pics de la molécule libre de DMMP (gaz) sont présents à la surface du TiO_2 , ceci suggère une adsorption moléculaire de

ce simulant d'OPs sur le TiO₂. Comparé au spectre d'absorption du DMMP gazeux, on n'observe pas de décalage important pour les fonctions δ (P-CH₃), ν (CH₃) et ν (O-CH₃), seule la fonction ν (P=O) présente un shift notable de 63 cm⁻¹ (Tableau III.11). Trois fonctions chimiques (P-CH₃, P-O-CH₃, P=O) du DMMP peuvent former des liaisons hydrogène²³⁶ avec les fonctions -OH du TiO₂, cependant le shift vers les basses fréquences de vibration n'est observé que pour le groupement P=O. Ce décalage de fréquence entre le DMMP en phase gazeuse et le DMMP adsorbé indique que le groupement P=O est l'unique fonction chimique qui forme des interactions hydrogène fortes avec les groupements hydroxyles de surface dans cette étude, comme déjà mentionnée dans la littérature²³⁷.

Par ailleurs, une saturation du pic lié au méthoxy ν (O-CH₃) est rapidement observée sur les spectres à partir de la deuxième minute d'exposition au gaz. Quant aux bandes correspondant aux liaisons P-CH₃, P=O et C-H, elles augmentent au fur et à mesure que l'exposition se poursuit. A l'inverse, l'intensité des fonctions -OH libres diminue au fur et à mesure que le DMMP s'adsorbe à la surface. On constate aussi que l'adsorption du DMMP s'effectue rapidement, car au bout de 2 min toutes les fonctions OH libres ne sont plus disponibles. Ceci confirme bien l'implication de ces fonctions -OH dans la réaction avec le DMMP.

Tableau III.11 : Nombres d'onde en cm⁻¹ des fonctions chimiques du DMMP en phase gazeuse et du DMMP adsorbé sur les différents échantillons

Echantillon	ν (P=O)	δ (P-CH ₃)	ν (O-CH ₃)	ν CH ₃ (CH ₃ -O et CH ₃ -P)
DMMP gaz	1275	1312	1049/1075	2965, 2933, 2865, 2825
TiO ₂	1212	1315	1033	2965, 2930, 2859, 2813
TiO ₂ -Oxime	1213	1314	1045	2961, 2932, 2872
TiO ₂ -Amine	1207	1314	1039	2959, 2924, 2856, 2814
TiO ₂ -CF ₃	/	/	1038/1067	2963, 2931, 2854
TiO ₂ -Alcool(x1)	1204	1315	1045	2963, 2928, 2860, 2819
TiO ₂ -Alcool(x3)	1208	1315	1037	2960, 2928, 2854

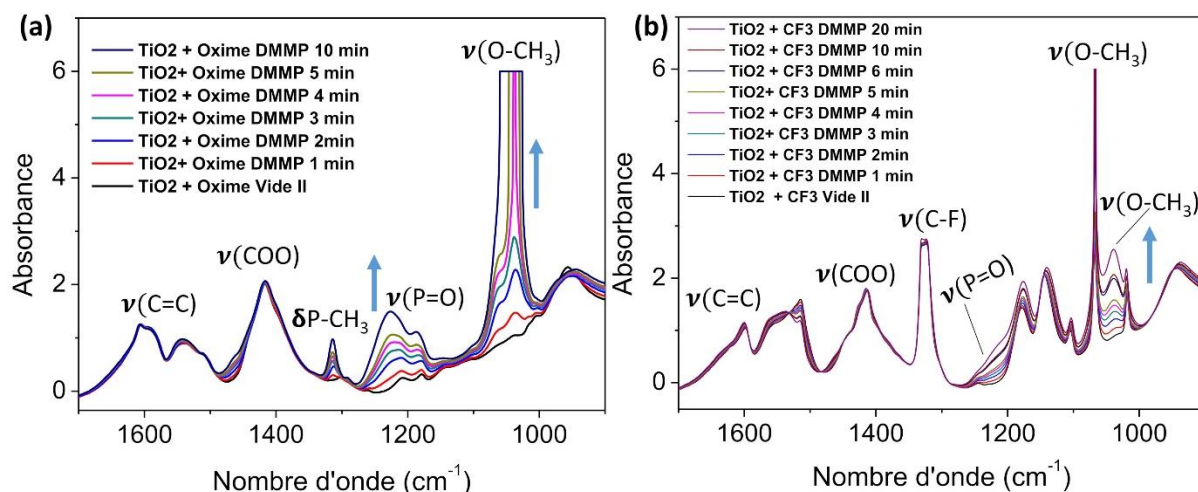


Figure III.20 : Spectres IR relevés pendant l'adsorption du DMMP de (a) TiO_2 -Oxime et (b) TiO_2 - CF_3 montrant l'évolution des bandes du simulant d'OPs à la surface

En ce qui concerne le TiO_2 fonctionnalisé avec l'oxime, l'amine ou l'alcool, il est observé en plus des pics relatifs aux molécules greffées (COO, N-O, C=C décrits en section 2.2), les mêmes bandes d'absorption caractéristiques du DMMP que sur le support non greffé. Nous avons représenté sur la figure III.20a uniquement le spectre IR du TiO_2 -Oxime car les autres échantillons (TiO_2 -Alcool(x1) et TiO_2 -Amine) présentent des évolutions de spectres très proches de celle du TiO_2 -Oxime (ces derniers ont été présentés en Annexe 4). Le mécanisme d'adsorption du DMMP à la surface de ces 3 échantillons semble être le même. Les valeurs de fréquence de vibrations des liaisons identifiées pour chaque échantillon sont reportées dans le tableau III.11. De faibles shifts sont observés pour les différentes fonctions chimiques du DMMP démontrant ainsi l'absence de perturbation de leurs environnements chimiques. Seul le centre phosphoré ν (P=O) possède un décalage par rapport à la fréquence du gaz de 62, 68 et 71 cm^{-1} respectivement pour l'oxime, l'amine et l'alcool.

Ce résultat est étrange, particulièrement pour le cas de l'oxime qui est une molécule hautement nucléophile, une réaction d'élimination d'un des substituants de l'organophosphoré par substitution nucléophile avait été envisagée. Cependant les résultats obtenus convergent tous vers la formation d'interactions hydrogène fortes entre les molécules greffées, (et/ou le TiO_2) et le DMMP. Le mécanisme d'adsorption du DMMP dans ce cas est non dissociatif. La fonction oxime agit dans cette étude comme un groupement donneur de liaison hydrogène au même titre que les fonctions amine ou alcool. Soulignons par ailleurs qu'aucun shift de fréquence de vibrations liées aux molécules greffées n'est mis en évidence après l'accroche du DMMP.

Par ailleurs, un mécanisme totalement différent est observé pour la molécule fluorée (CF_3), comparé aux molécules énoncées précédemment. En effet, seule la fonction $\text{CH}_3\text{-O}$ est clairement visible sur les spectres IR à 1068 et 1049 cm^{-1} , avec une exaltation de la bande à 1068 cm^{-1} résultant de l'adsorption du DMMP sur le $\text{TiO}_2\text{-CF}_3$. Comparé à l'échantillon TiO_2 -Oxime, le groupement P=O est très peu visible à la surface du $\text{TiO}_2\text{-CF}_3$, on observe juste un

léger épaulement autour de 1250 cm^{-1} , soulignant son éventuelle présence. Pour la bande à 1314 cm^{-1} du (P-CH₃), elle n'est pas visible certainement à cause de la liaison $\nu(\text{C-F})$ de cette molécule fluorée qui absorbe dans la même région (1329 cm^{-1}).

Il est possible que pour la molécule fluorée, des liaisons hydrogène de type C-F $\cdots$ H-C-O soient formées en impliquant plutôt les fonctions CH₃ ou CH₃-O du DMMP. Ce type de liaisons hydrogène étant alors très faibles, ne permet pas une adsorption importante du DMMP à la surface, d'où l'absence ou la faible intensité de la liaison P=O. A l'inverse l'alcool, l'oxime et l'amine conduisent à de fortes interactions hydrogène du type P=O $\cdots$ H-O ou P=O $\cdots$ H-N. En effet, l'hydrogène de la surface est porté par des atomes beaucoup plus électronégatifs (O, N) que le carbone, cela permet de renforcer la liaison formée. On note une énergie de liaison inférieure à 15 kJ.mol^{-1} pour le cas des interactions hydrogène avec le CF₃ alors qu'elle est nettement plus grande pour les alcools et oximes (de 15 à 60 kJ.mol^{-1})²³⁸.

4.3 Cinétique d'adsorption et de désorption

L'évolution des bandes caractéristiques du DMMP et des groupements de surface des échantillons a été suivie en fonction de la durée d'exposition au simulant d'OPs, jusqu'à la stabilisation des pics de la molécule (saturation de la surface). Ces mesures ont été effectuées en présence et en absence d'eau. Les résultats concernant le suivi des bandes de vibration du DMMP en fonction de la température seront ensuite présentés.

4.3.1 Mesures d'adsorption en absence d'eau

La figure III.21a et b résument les courbes décrivant l'évolution de l'aire du pic à 1314 cm^{-1} (vibration $\delta\text{P-CH}_3$), d'une part, et celui à 3640 cm^{-1} (ν OH isolé) suite à l'exposition aux vapeurs de DMMP d'autres part. Notons que l'aire de chaque pic est calculée à partir d'une méthode d'intégration fournie par le logiciel Omnic. Pour le TiO₂-oxime, la bande caractérisant les fonctions OH isolées est absente de son spectre IR, seule l'aire de la bande de (P-CH₃) sera examinée et représentée sur la figure III.21a. Quant au TiO₂-CF₃, nous allons uniquement nous référer aux changements observés sur les fonctions OH libres car la bande de vibration (P-CH₃) est soit absente, soit elle se recouvre avec les liaisons de la molécule présente en surface.

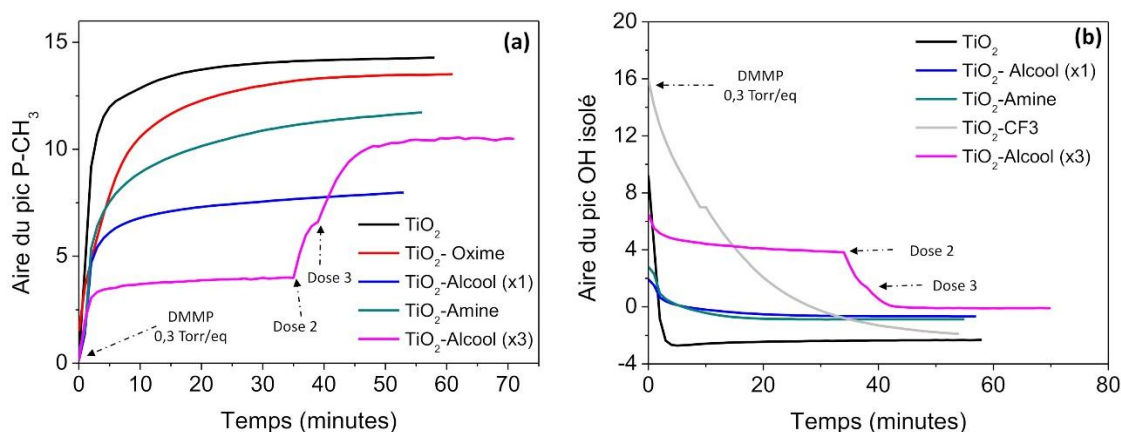


Figure III.21 : Courbes montrant l'évolution des aires des bandes de (a) P-CH₃ et (b) OH pendant l'adsorption du DMMP à la surface des échantillons

Il est observé sur la figure ci-dessus, une augmentation rapide de l'aire de la bande P-CH₃ et une diminution abrupte de l'aire des OH isolés jusqu'à l'obtention d'un plateau pour l'échantillon non greffé. Ceci montre que l'adsorption du DMMP s'effectue de manière instantanée dès que le support et l'adsorbât sont en contact. Les pics sont immédiatement visibles après les premières secondes d'exposition.

Pour les poudres fonctionnalisées avec l'oxime, l'alcool et le l'amine, l'aire de la bande δ (P-CH₃) augmente aussi rapidement dès l'introduction des vapeurs de DMMP dans la cellule. Le TiO₂-CF₃, quant à lui, montre une diminution beaucoup plus lente de l'aire de la bande des OH isolés par rapport à celle des autres échantillons. Il est à noter que le temps nécessaire pour atteindre la saturation de la surface en DMMP varie en fonction de la molécule greffée. L'aire correspondante à la liaison P-CH₃ atteint 76, 78, 85 et 90 % de sa valeur maximale au bout de 10 minutes d'exposition respectivement pour les pastilles de TiO₂-Amine, TiO₂-Oxime, TiO₂-Alcool(x1) et de TiO₂. Ceci prouve que la cinétique d'adsorption du DMMP dépend fortement des groupements présents en surface, celle-ci étant plus rapide pour les poudres possédant majoritairement des fonctions OH en surface.

Dans le cas du TiO₂ fonctionnalisé avec trois fonctions alcool, (Alcool (x3)), une pression de 0,3 torr a été introduite dans la cellule IR après la mise sous vide comme pour les échantillons précédents. Toutefois, cette quantité de DMMP s'est avérée insuffisante pour saturer la totalité des OH isolés de la surface car des bandes liées à ces groupements sont encore observées sur les spectres IR. Un premier palier des aires des bandes P-CH₃ et OH est atteint entre la 20^{ème} et la 30^{ème} minute d'exposition. Comparé à une seule dose introduite pour les trois autres molécules, il a fallu ajouter deux autres doses de DMMP à la même pression de vapeur saturante pour observer une disparition complète de la bande des OH sur les spectres IR. Le deuxième palier et le changement de pente (vers la 40^{ème} minute) observés sur les graphes de la figure III.21, aussi bien pour la bande P-CH₃ que pour les OH proviennent de ces ajouts supplémentaires de DMMP. Cet exemple démontre l'impact du nombre de sites actifs sur la capacité d'adsorption du support. Elle sera d'autant plus forte que le nombre de fonctions

chimiques responsable de la réaction chimique avec le DMMP sera élevé. On peut s'attendre à une quantité de DMMP adsorbé par cet échantillon largement supérieure à celle des autres dans ces conditions.

4.3.2 Effet de l'eau sur l'adsorption du DMMP

L'impact de l'humidité a été examiné au cours de l'adsorption du DMMP à la surface de l'oxyde modifié. Nous avons choisi le TiO_2 -Oxime comme référence pour réaliser cette étude. Après avoir effectué le vide secondaire pour éliminer un maximum d'eau dans l'enceinte, une pression de vapeur d'eau de 1 torr a été introduite dans la cellule IR pendant 10 minutes. Le spectre IR de la pastille exposée à l'humidité ne montre pas de différence d'intensité pour les pics situés à 1640 ou à 3300 cm^{-1} caractérisant les vibrations de l'eau physisorbée sur le TiO_2 . L'ajout du DMMP dans la cellule est ensuite effectué après les 10 minutes d'exposition à la vapeur d'eau.

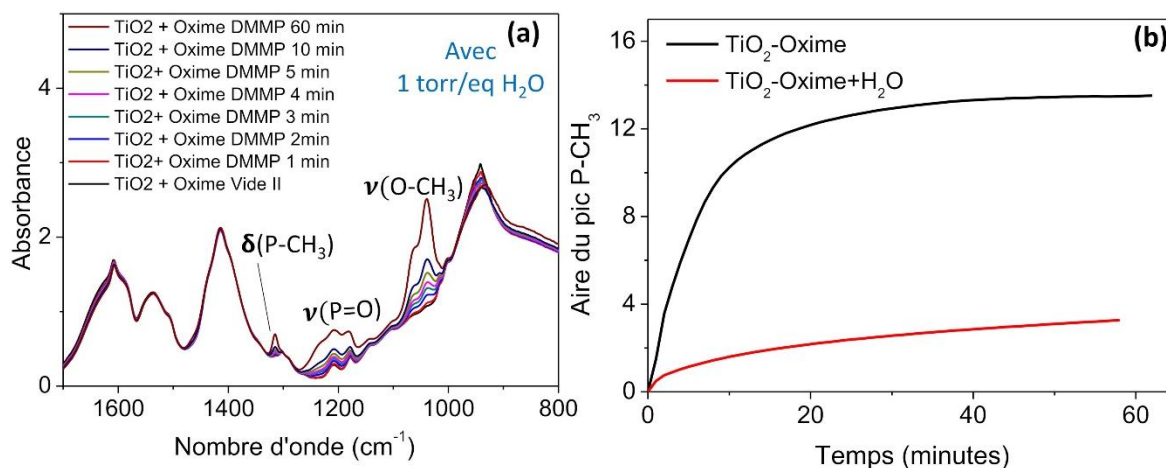


Figure III.22 : (a) Spectres IR TiO_2 -Oxime exposé à l'eau puis au DMMP (b) Aire de la bande P-CH₃ pendant l'adsorption du DMMP en absence et en présence d'eau

Aucun pic de DMMP n'est immédiatement observé sur cet échantillon comme c'était le cas dans l'étude en milieu anhydre. Les résultats montrent que l'eau limite fortement l'adsorption du DMMP à la surface du TiO_2 -Oxime. Les résultats suggèrent que l'eau liée à la surface est progressivement remplacée par le DMMP au cours du temps, on observe une augmentation lente des pics associés aux bandes de vibration du simulant. Aucune bande de DMMP n'atteint la saturation, même après 1 heure d'exposition de la pastille. Cette expérience prouve que le taux d'humidité a une influence significative sur la cinétique d'adsorption et sur la quantité de DMMP adsorbé. Ceci pourrait aussi influencer le temps de réponse des microleviers.

Ces résultats permettent de conclure que le DMMP s'adsorbe, sans élimination de substituant, avec formation de liaison hydrogène dont la force varie en fonction de la nature du site actif. On a constaté que l'eau est un facteur limitant pour l'adsorption du DMMP. Elle se

fait plus rapidement en absence d'eau, avec une quantité de DMMP adsorbé sur la pastille beaucoup plus importante.

4.3.3 Désorption programmée en température (TPD)

Après l'étape d'exposition au DMMP, la pastille de TiO_2 est de nouveau mise sous vide pendant 15 minutes. Le spectre noir de la figure III.23 correspond au spectre IR de l'échantillon ayant subi une exposition au DMMP et ensuite une mise sous vide à 20 °C. On remarque que la mise sous vide de la cellule IR à température ambiante ne permet pas de désorber le simulant de la surface du TiO_2 , la liaison hydrogène formée est suffisamment forte pour résister à un vide de 10^{-5} Torr. La même observation est faite pour tous les échantillons greffés.

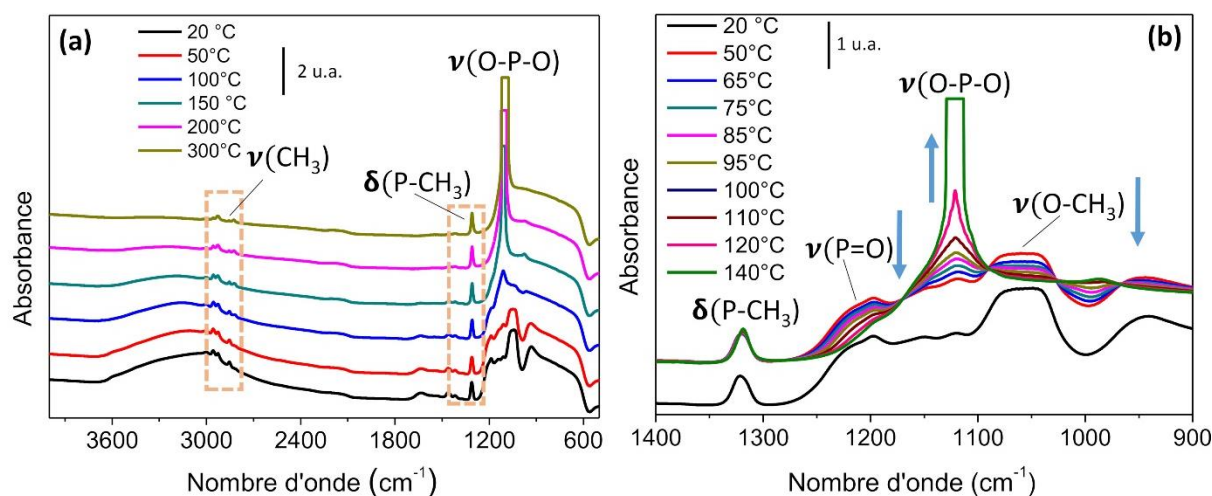
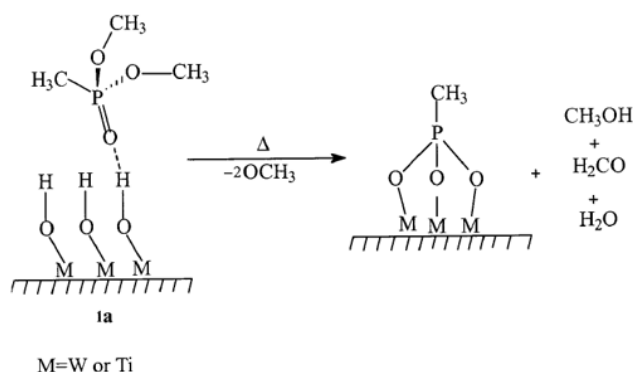


Figure III.23 : Spectres IR du TiO_2 enregistré lors de la TPD (a) entre 20 et 300 °C (b) entre 20 et 140 °C montrant la disparition de certaines bandes du DMMP.

Une montée en température de l'enceinte contenant la pastille a ensuite été effectuée pour tenter de désorber le DMMP de la surface. La figure III.23 montre quelques spectres enregistrés à différentes températures. Lors du chauffage de la pastille de TiO_2 , il est observé la formation et la disparition de certains groupements chimiques. A titre d'exemple, l'intensité des bandes P=O et O-CH_3 diminuent significativement lorsque la température augmente, puis elles disparaissent complètement à $T = 140$ °C (Figure III.23b). Simultanément, on remarque la formation d'une nouvelle bande à 1110 cm^{-1} dont l'intensité augmente avec la température, cette nouvelle bande est attribuée à la liaison O-P-O ²³⁹. Il y aurait formation d'une liaison covalente avec le titane²⁴⁰ (P-O-Ti). Une explication de ce phénomène serait la transformation progressive de la liaison P=O en O-P-O et une réaction d'élimination des fonctions méthoxy ($\text{CH}_3\text{-O}$) en méthanol se traduisant par la disparition des liaisons O-CH_3 . Compte tenu de ces observations, on peut déduire que la montée en température permet l'adsorption dissociative du DMMP à la surface. La formation de liaisons fortes par TPD avait déjà été observée dans des études concernant l'adsorption du DMMP sur des matériaux comme le TiO_2 , le WO_3 ou le MgO . Le mécanisme d'une telle réaction est illustré dans l'équation (28). Pour la liaison P-CH_3 , son intensité diminue légèrement pendant le traitement thermique jusqu'à atteindre une

stabilité. A la fin de la TPD, le spectre IR de la pastille de TiO_2 présente trois bandes, l'une est attribuée à la vibration δ (P-CH₃) à 1314 cm⁻¹, la deuxième bande correspond à la liaison O-P-O à 1097 cm⁻¹ et la dernière vers 2850 cm⁻¹ pour le stretching des liaisons ν (CH₃).



Equation. 28

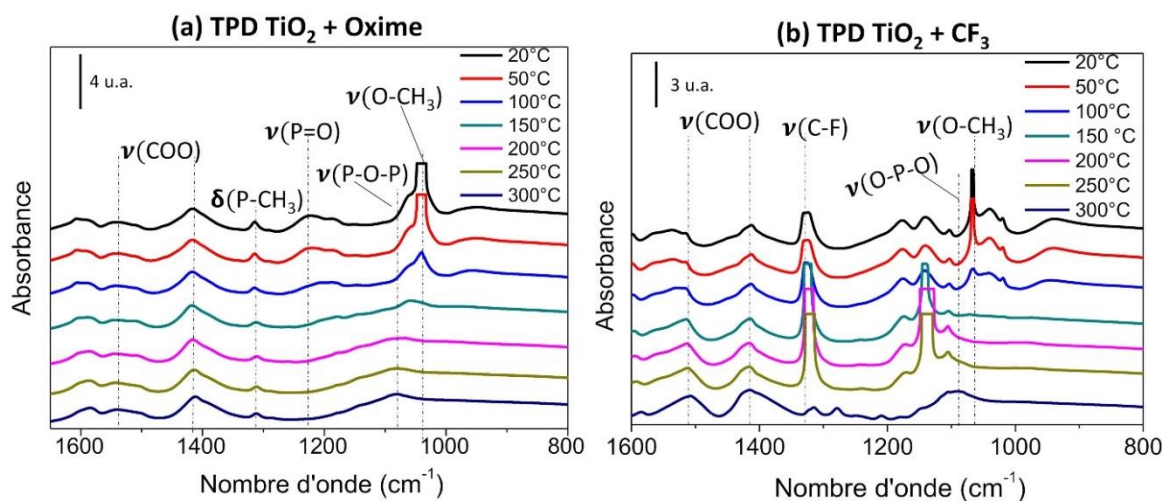


Figure III.24 : Spectres IR enregistré lors de la TPD réalisée entre 20 et 300 °C pour les pastilles de (a) TiO_2 -Oxime (b) TiO_2 - CF_3 montrant la disparition de certaines bandes du DMMP

Dans le cas des poudres fonctionnalisées, en particulier pour l'oxime, l'amine et l'alcool, on note aussi une transformation de la liaison P=O en O-P-O et une disparition des bandes CH₃-O. Seule la liaison P-CH₃ est mise en évidence à la surface, comme dans le cas du TiO_2 . Les vibrations O-P-O traduisant la chimisorption du DMMP à la surface sont identifiées à 1085, 1110, 1104 cm⁻¹, respectivement pour les trois molécules citées précédemment. Très peu de changements sont observés pour l'intensité ou pour la fréquence de vibration des liaisons appartenant aux molécules greffées dans cette plage de température. Par ailleurs, la molécule fluorée (CF_3), présente des variations notables au cours du chauffage, les vibrations liées au groupement C-F se dégradent et sont éliminées de la surface à la fin de la TPD. De nouveaux pics apparaissent notamment à 1238 et 1314 cm⁻¹, ce dernier pic serait probablement lié à la

liaison P-CH₃ qui n'était pas visible pendant l'étape d'adsorption, car elle était située à une fréquence très proche de la bande intense de C-F.

Toutes les molécules greffées semblent stables, sauf celle contenant le CF₃. On observe pour ces échantillons greffés, la formation d'une liaison covalente avec le titane à la fin du palier. Cette liaison proviendrait de l'adsorption dissociative du DMMP sur les fonctions OH restantes de la surface, celles qui n'ont certainement pas réagi pendant le greffage.

4.3.4 Conclusion

Les mesures *in situ* ont donné des résultats intéressants qui permettent de comprendre les différents mécanismes mis en jeu au cours d'une réaction entre le DMMP et le TiO₂ /TiO₂-modifié. Il ressort de ces analyses, que le DMMP s'adsorbe à température ambiante de manière non dissociative, sans élimination de substituants, avec formation de liaison hydrogène dont la force varie selon la nature du site actif. Cette liaison semble plus forte dans le cas où les groupements de surfaces sont constitués de fonctions donneuses de liaisons hydrogène, tels que l'alcool, l'amine ou l'oxime. Les résultats obtenus avec la molécule fluorée sont ambigus, toutes les bandes caractérisant le DMMP ne sont pas clairement identifiées au cours de l'adsorption, seule la fonction méthoxy (CH₃-O) apparaît distinctement sur le spectre IR.

Nous avons noté pour la plupart des échantillons une cinétique d'adsorption rapide du DMMP. En revanche, la molécule contenant du fluor a montré une cinétique beaucoup plus lente que ses homologues. De plus, il a été observé que l'eau pouvait être un facteur limitant pour l'adsorption de cette molécule. Elle se fait plus rapidement en absence d'eau, avec une quantité de DMMP adsorbée sur la pastille beaucoup plus importante. Il pourrait y avoir une compétition entre l'adsorption de la molécule d'eau et le DMMP à la surface. On a également constaté que le nombre de sites actifs de la molécule pouvait influencer la quantité de DMMP adsorbé, il a fallu trois doses de DMMP pour saturer complètement la surface d'une pastille fonctionnalisée avec une molécule possédant trois fonctions alcool. A l'inverse, une seule dose a suffi pour toutes les molécules contenant un site actif.

Enfin, nous avons montré que le DMMP ne se désorbe pas de la surface à température ambiante, malgré la présence d'un vide poussé. Quel que soit l'échantillon analysé, les résultats de TPD montrent qu'au final, une liaison covalente est formée entre la surface et la molécule organophosphorée, avec la présence du groupement méthyl phosphate en surface. La montée en température favorise l'adsorption dissociative du simulant d'OPs.

4.4 Essai d'adsorption sur substrats nanostructurés

Rappelons que la poudre modifiée sur laquelle les mesures *in situ* sont réalisées est formée uniquement d'anatase. Or, dans nos travaux, les substrats sont nanostructurés avec le TiO₂ sous la forme rutile. Les propriétés de surface de ces deux matériaux divergent au niveau de la densité des groupements OH de surface. Dans le cas du rutile, cette densité est faible par rapport à l'anatase pour une même surface spécifique. Des mesures infrarouges en ATR de substrats nanostructurés avec les NBs de rutile exposés aux vapeurs de DMMP ont été également

réalisées. L'idée était de confirmer que le DMMP s'adsorbe aussi bien sur le rutile que sur l'anatase et que le même type d'interactions entre le DMMP et les deux variétés cristallines pourrait être envisagé.

Pour cette expérience réalisée à température ambiante (25 °C) et à la pression atmosphérique, 5 mL de DMMP ont été placés dans un pilulier de 20 mL, le substrat nanostructuré (structure Rut-EtOH) a été attaché sur le bouchon du pilulier (à 3 cm du niveau du liquide), puis l'ensemble a été fermé. Après 10 minutes d'exposition du substrat, l'analyse ATR-IR a été immédiatement réalisée. Les substrats analysés sont ensuite exposés à l'air ambiant, et une nouvelle analyse IR est réalisée 5 et 10 minutes après la première mesure. La même expérience a été effectuée en remplaçant la solution de DMMP du pilulier par 5 mL d'acétone ou d'éthanol. Les substrats nanostructurés et fonctionnalisés avec l'oxime et la molécule fluorée ont été testées dans ces conditions.

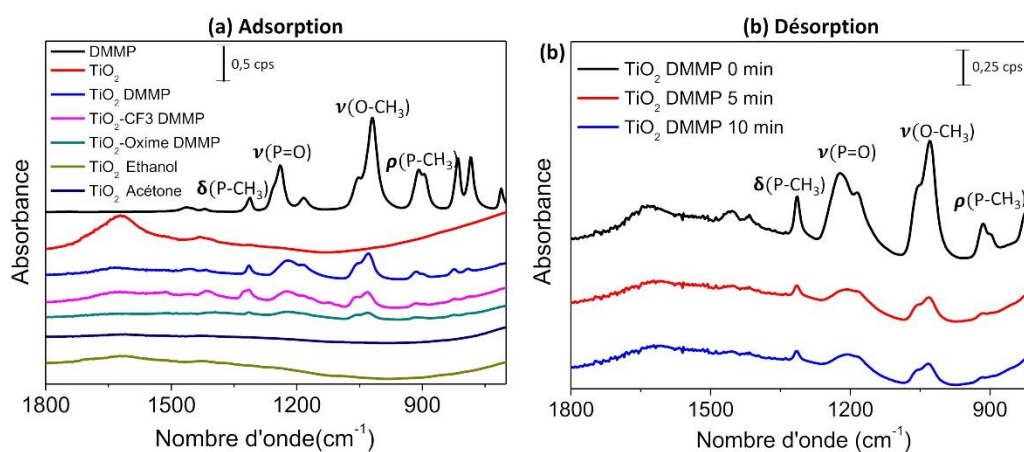


Figure III.25: (a) Spectres ATR-IR de substrats nanostructurés et fonctionnalisés, exposés à différentes vapeurs (DMMP, Acétone, Ethanol) pendant 10 minutes dans un pilulier (b) Suivi de la désorption du DMMP de la surface des NBs mis sous air après adsorption.

Les bandes caractéristiques du DMMP sont présentes à la surface des NBs de rutile exposés aux vapeurs dans le pilulier. En dehors de la bande correspondant à la fonction P=O qui est décalée de 20 cm⁻¹ par rapport à celle du simulant en phase liquide, les autres pics du DMMP sont identifiés aux mêmes fréquences que les pics du simulant libre. Le faible décalage de la bande (P=O) suggère l'adsorption moléculaire du DMMP par formation d'interactions hydrogène avec les groupements de surface des NBs, comme observée pour les mesures *in situ* sur la poudre d'anatase.

Les substrats exposés à l'acétone ou à l'éthanol dans les mêmes conditions ne présentent aucun pic caractéristique de ces deux solvants, pourtant ces derniers sont également capables d'interagir par des liaisons hydrogène avec les NBs. Toutefois, l'absence de bandes ne désigne pas forcément l'absence d'interactions, on peut supposer que la quantité d'acétone ou d'éthanol adsorbée sur ces supports est trop faible pour pouvoir être détectée. Ceci pourrait indiquer une

éventuelle sélectivité des substrats nanostructurés et fonctionnalisés vis-à-vis des composés organophosphorés.

Pour suivre la désorption du simulant, deux mesures IR sont respectivement effectuées 5 et 10 minutes après le premier test IR sur des NBs (Figure III.25b). Il est observé pour les substrats nanostructurés, une diminution progressive de l'intensité des bandes de DMMP, traduisant l'élimination des molécules de DMMP de la surface. Ceci n'a pas été observé pendant la désorption dans le cas des mesures *in situ* avec les poudres d'anatase. Il est important de noter que ces expériences ne sont pas menées sous atmosphère contrôlée, l'humidité et les autres constituants de l'air peuvent influencer la cinétique d'adsorption ou de désorption. Néanmoins, ce test qualitatif rapide a permis d'avoir une idée sur le type de réactivité du rutile vis-à-vis du DMMP. Le mécanisme d'adsorption semble similaire à celui observée sur la poudre d'anatase.

Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'étudier la fonctionnalisation des différentes structures de TiO₂ et leurs interactions avec un simulant d'organophosphoré, le DMMP. L'étude de la fonctionnalisation a débuté sur des matériaux pulvérulents, pour lesquels nous avons pu montrer que le protocole de greffage employé était adapté pour modifier chimiquement la surface de l'oxyde. Ainsi, le greffage de molécules avec différents sites actifs (oxime, alcool, hydrazone, amine et fluor) a été mis en évidence sur des nanoparticules d'anatase par spectroscopie FT-IR. Cette partie a permis de conclure que le site d'ancrage des molécules (acide carboxylique) formait une liaison bidentate chelatant avec la surface du TiO₂ et qu'aucun pic indiquant la présence des molécules libres n'avait été identifié. Le transfert de cette méthode de greffage sur des substrats nanostructurés avec les NBs de rutile a été réalisé avec succès. Des pics liés aux molécules chimisorbées à la surface ont également pu être identifiés par Raman et IR. De plus, les analyses par EDS réalisées sur la nanostructure contenant du fluor (ou de l'iode) ont permis de conclure que le greffage était homogène et que l'ensemble de la surface était accessible par les molécules, malgré la forte compacité du film.

Grace aux mesures de titration UV-vis, la transition π - π^* du groupement phényle a pu être suivie pour la quantification du nombre de molécules greffées. Il a été observé que les caractéristiques géométriques (largeur, longueur des NBs), la porosité et la morphologie de la nanostructure influencent significativement la quantité de molécules greffées en surface. La structure Rut-EtOH, constituée de NBs de section rectangulaire, synthétisée dans l'éthanol présente une densité de molécules plus importante (70 nmol.cm⁻²) que la structure de nanoaiguilles formées dans l'éthylène glycol (34,6 nmol.cm⁻²). Ces résultats sont parfaitement en accord avec les mesures de surfaces spécifiques de BET Kr (Chapitre 2) qui indiquent que la surface développée par la structure Rut-EtOH est quasiment doublée par rapport à celle développée par la structure Rut-EG. Cependant les résultats de quantification XPS sont en contradiction avec les résultats précédemment énoncés, la structure Rut-EG semble présenter beaucoup plus de molécules greffées que l'échantillon Rut-EtOH. Ceci a été justifié par la forte

orientation des NBs de section rectangulaire (Rut-EtOH) qui expose préférentiellement des facettes pauvres en oxygène. L’XPS a de plus permis de montrer que l’orientation cristalline des NBs de rutile pouvait affecter la densité des groupements hydroxyles surfaciques à travers une étude sur monocristaux d’orientation connue. La face (110) correspondant à la face latérale de la nanostructure obtenue dans l’éthanol est celle qui permet de greffer le plus de molécules.

La dernière partie de ce chapitre traitant des résultats d’analyses IR *in situ* des pastilles de TiO₂ a montré que des interactions hydrogène de forte énergie sont formées entre le TiO₂ et le simulant d’organophosphoré (le DMMP). Il en est de même pour les poudres fonctionnalisées avec l’oxime, l’amine et les alcools (1 et 3 sites actifs). Par contre la fonctionnalisation avec le CF₃ conduit à des interactions hydrogène beaucoup plus faibles. Des cinétiques d’adsorption variables sont observées en fonction du site actif, l’adsorption est plus rapide pour la poudre de TiO₂ et plus lente pour le TiO₂-CF₃. La désorption quant à elle, ne s’effectue pas à température ambiante mais à plus haute température avec une élimination des fonctions CH₃-O et une transformation de la fonction P=O en O-P-O, en laissant stable le groupement méthyl phosphate à la surface. Ce mécanisme est observé pour toutes les différentes poudres. En revanche, pour les substrats nanostructurés analysés en ATR-IR, on observe une diminution des bandes d’absorption du DMMP, soulignant sa désorption progressive à température ambiante.

Dans la suite de ces travaux, les microleviers nanostructurés et fonctionnalisés seront exposés sous flux continu de concentrations connues et variables de DMMP pour évaluer leurs performances en détection.

Chapitre 4 : Détection des organophosphorés en phase gazeuse

Introduction

Dans les chapitres 2 et 3 nous avons respectivement présenté les résultats concernant la nanostructuration et la fonctionnalisation réalisées, d'une part, sur des substrats de Si, puis transférées, d'autre part, sur les microleviers. L'objectif du présent chapitre est d'évaluer les performances des microleviers nanostructurés et fonctionnalisés pour la détection des molécules organophosphorées en phase gazeuse.

La première partie de ce chapitre traite de l'étude de la fréquence de résonance du levier en fonction des différentes étapes de synthèse conduisant à la nanostructuration. Un suivi de cette fréquence sera réalisé dans le but d'évaluer l'impact de la nanostructuration sur les caractéristiques mécaniques du capteur. Dans un second temps, le système de génération mis au point pour réaliser les tests de détection des OPs en utilisant le DMMP comme molécule modèle sera décrit, puis la calibration de ce système par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse sera présentée. Dans la dernière partie, les résultats de détection obtenus avec les leviers nanostructurés seront présentés. L'impact de quelques paramètres affectant les caractéristiques géométriques et structurales des nanostructures de TiO_2 à la surface du microlevier sera également examiné. Les leviers avec la nanostructure la plus performante seront ensuite fonctionnalisés avec les molécules organiques présentées au chapitre 3, afin d'évaluer leur réactivité vis-à-vis du DMMP. Les différents capteurs seront comparés en fonction de la chute de fréquence de résonance relevée et des constantes de temps liées à la cinétique de détection. L'étude de la sélectivité et la limite de détection du capteur sera présentée à la fin du chapitre.

1. Mesure de la fréquence de résonance d'un microlevier

1.1 Principe de la mesure

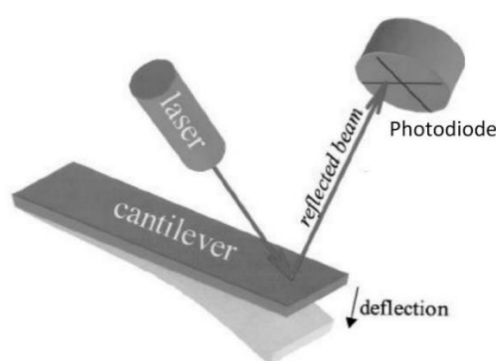


Figure IV.1 : Mesure optique de la déflexion du laser

Le microlevier (référence TL-NCL-50) est monté sur la tête d'un AFM multimode (Pico SPM) pour déterminer sa fréquence de résonance par lecture optique. Un faisceau laser focalisé sur l'extrémité libre du microlevier est réfléchi vers une photodiode segmentée en 4 cadrans.

Le levier est ensuite excité via un signal alternatif délivré à un dispositif piézoélectrique. Le mouvement mécanique du levier généré par son excitation fait varier la position du laser sur la photodiode. Celle-ci permet d'enregistrer un déplacement vertical (la déflexion) ou horizontal (torsion) du spot laser. Grâce à un balayage de la fréquence d'excitation de la poutre dans le domaine allant de 80 à 200 kHz, la fréquence de résonance du levier oscillant est déterminée lorsque la déflexion atteint une amplitude maximale. La figure suivante présente l'exemple d'une courbe de résonance d'un microlevier nu.

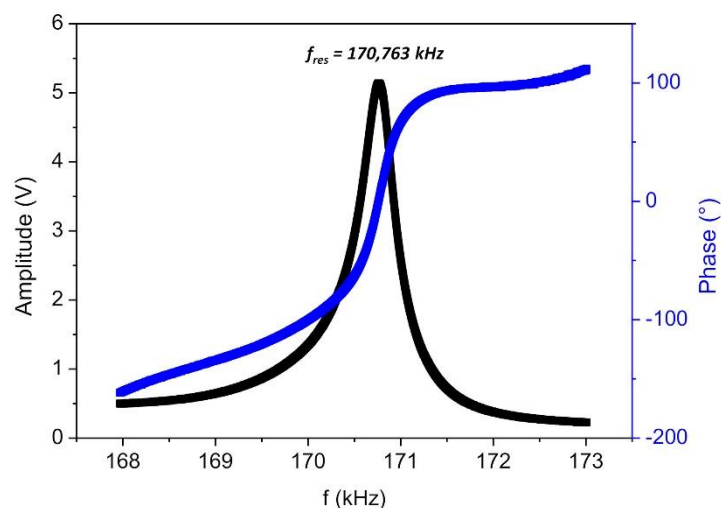


Figure IV.2 : Courbes d'amplitude et de phase à la résonance d'un microlevier de Si non recouvert.

1.1 Suivi de la fréquence de résonance des leviers

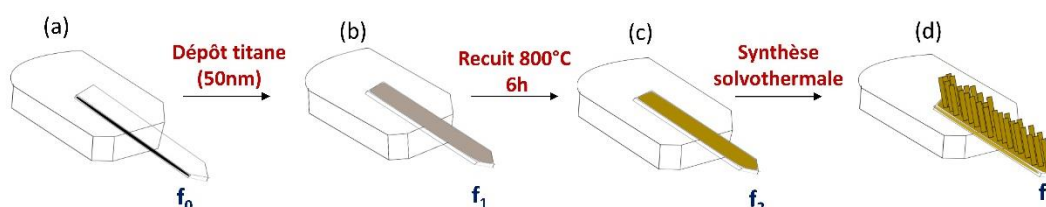


Figure IV.3 : Etapes de nanostructuration (a) Levier de Si nu (b) : Levier Ti (50 nm) (c) Levier Ti+TT800°C (d) Levier Ti+TT800°C+NBs TiO₂. Chaque étape est associée à une fréquence de résonance du levier

Au cours de la fabrication des nanostructures de TiO₂ (Chapitre 2, section 3), les microleviers subissent différentes modifications résumées sur la figure IV.3, la fréquence de résonance du microlevier va changer durant ce processus. Par la suite, f_0 désignera la fréquence de résonance du microlevier nu, f_1 la fréquence de résonance que le levier acquiert lorsqu'une couche de titane métallique précurseur est déposée (sputtering) à sa surface. La fréquence de résonance obtenue après l'oxydation thermique de la couche de titane sera notée f_2 , et f_3 , la fréquence mesurée après la synthèse solvothermale.

Nous allons déterminer pour trois leviers distincts (notés levier 1, levier 2 et levier 3) la fréquence de résonance au cours de chaque étape impliquée dans la nanostructuration. Seule l'étape de synthèse solvothermale des NBs de TiO_2 sera différente pour les trois leviers. Le volume de TTIP ajouté dans la solution de croissance est 0, 0,5 et 1 mL respectivement pour les leviers 1, 2 et 3 nanostructurés dans l'éthanol à 150 °C pendant 8 heures. L'objectif visé sans ajout de précurseur (TTIP) est d'évaluer l'impact du traitement en autoclave et en milieu acide sur les caractéristiques mécaniques (fréquence de résonance, masse) des leviers.

Les fréquences acquises par chaque levier ont été successivement mesurées tout au long du processus de synthèse. Les graphes de la figure IV.4 présentent les différentes courbes d'amplitudes obtenues après un balayage en fréquence de 30 à 800 kHz du signal d'excitation de chaque microlevier. Les pics d'amplitude les plus intenses correspondent à la résonance du levier, celles-ci sont reportées dans le tableau IV.1.

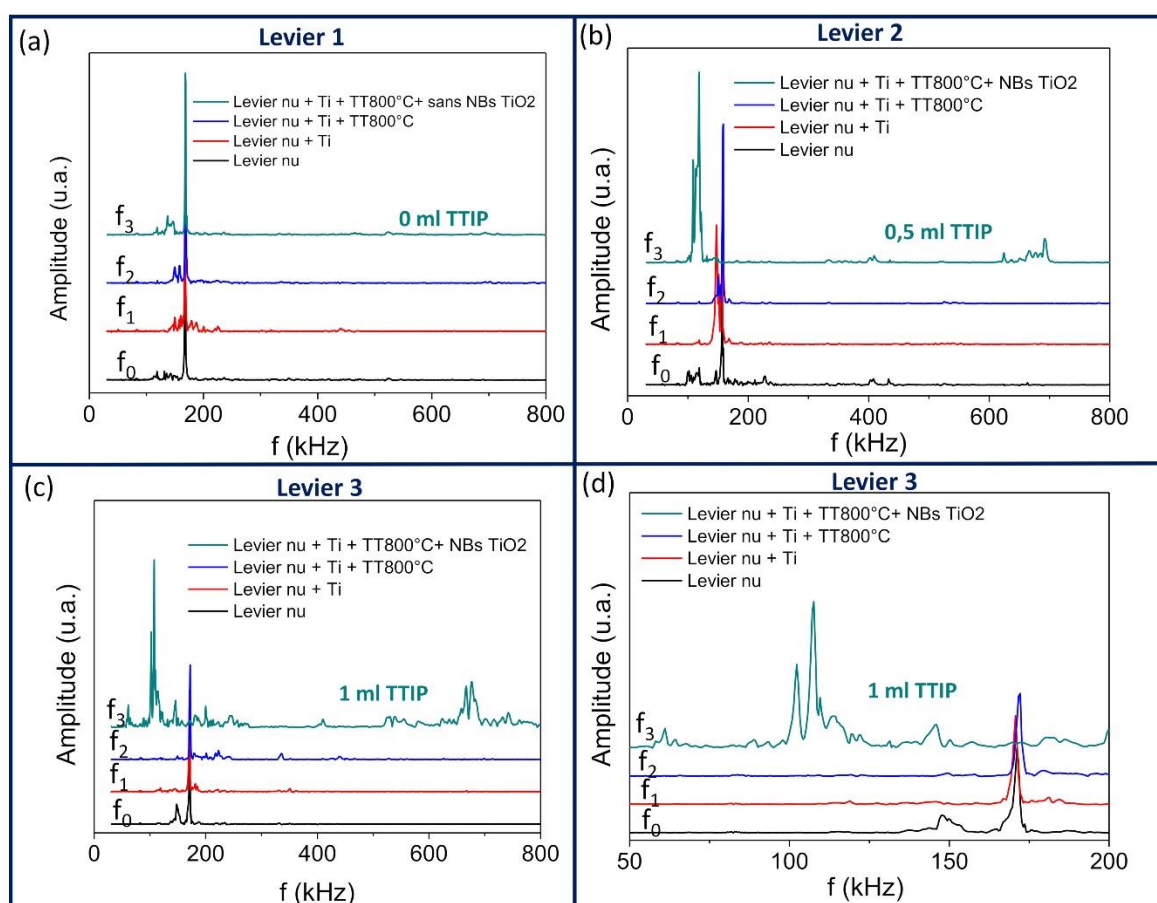


Figure IV.4 : Courbes d'amplitude montrant les pics de résonance des leviers (a) 1, (b) 2 et (c) 3 ayant subi les différentes étapes pour leur nanostructuration. (d) Zoom des fréquences du levier 3 entre 50 et 200 Hz

Pour les trois leviers nus, on constate que la fréquence de résonance est centrée entre 150 et 200 kHz comme mentionnée par le fabricant. Par ailleurs, il est observé pour ces leviers une légère diminution de la fréquence de résonance lorsque la couche de titane précurseur est

déposée sur le levier, ceci est tout à fait normal car la masse du levier a augmenté. Curieusement, une ré-augmentation de la fréquence de résonance des leviers est ensuite observée après le recuit thermique à 800 °C. D'après les résultats présentés au chapitre 2 concernant la nature cristalline de la couche d'accroche, la calcination du titane métallique sous air permet la transformation du titane en germes cristallisés de TiO_2 sous la forme rutile. Sachant que la masse de la couche oxydée (TiO_2) est à priori plus importante que celle du titane, une chute de la fréquence de résonance du levier était attendue. Cependant, le module d'Young du titane (114 GPa) étant plus faible que celui du TiO_2 (288 GPa), il pourrait y avoir une augmentation de la constante de raideur du levier après oxydation thermique, ce qui expliquerait cette augmentation de la fréquence de résonance.

Tableau IV.1: Fréquences de résonance des différents leviers, masse du titane et masse des NBs déposées sur les leviers calculées à partir de (3)

Levier	V_{TTIP} (mL)	f_0 (Hz)	f_1 (Hz)	f_2 (Hz)	f_3 (Hz)	m_{Ti} (ng)	m_{NBs} (ng)
Levier 1	0	167228	166631	168164	167809	1	/
Levier 2	0,5	156756	156224	158054	118285	0,95	109,5
Levier 3	1	170763	170152	171372	107148	1	217,2

Après la synthèse solvothermale, la fréquence du levier **1** ne varie quasiment pas, ceci n'est pas le cas pour les autres leviers. Rappelons que, la solution utilisée pour le microlevier **1** était uniquement constituée d'HCl et d'éthanol, aucun précurseur de TiO_2 n'a été ajouté. L'absence de précurseur ne permet pas la formation du TiO_2 à la surface du levier **1** et par conséquent, aucun shift de fréquence ne peut être enregistré. Ceci permet de conclure que la synthèse sous pression, à température élevée et en présence d'acide fort n'affecte pas les caractéristiques mécaniques du levier, puisque la fréquence de résonance est presque identique à celle obtenue après le recuit thermique (Tableau IV.1).

Pour les deux autres leviers (**2** et **3**), on note une chute importante de la fréquence de résonance après la synthèse solvothermale par rapport à celle des leviers nus et des leviers recouverts par la couche d'accroche. Cette chute est respectivement de -39,8 et -64,4 kHz pour le levier **2** (préparée avec 0,5 mL TTIP) et le levier **3** (préparée avec 1 mL TTIP). Les deux shifts de fréquence proviennent certainement de la croissance des NBs de TiO_2 à la surface de ces leviers. Le shift est plus important pour le levier **3** que pour le levier **2**, soulignant ainsi la plus forte masse de TiO_2 formée sur ce levier.

On note également sur les graphes de la figure IV.4b et c, après la croissance des NBs, l'apparition d'un nouveau pic faiblement intense comparée à la fréquence de résonance. Ce pic est situé à 692 kHz pour le levier **2** et à 676 kHz pour le levier **3**, et correspond à des harmoniques de la résonance ou à d'autres modes. Ces modes complexes ne sont pas visibles avant la synthèse des NBs car ils sont situés à plus haute fréquence, à des fréquences supérieures à 1000 kHz (non mesurables par notre système). La figure IV.4d montre l'exemple d'un

balayage de la fréquence du levier **3** dans une plus petite zone (entre 50 et 200 kHz), ceci nous permet aussi de constater que la croissance des NBs à la surface des leviers complexifie le spectre de réponse du microlevier. Il y a sans doute plusieurs modes de résonance combinés qui sont générés par ces structures, car plusieurs pics apparaissent autour de la fréquence de résonance principale du levier.

La fréquence de résonance du levier recouvert par le titane (ou la nanostructure) est donnée par l'équation suivante:

$$f_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_1}} \quad \text{Equation. 29}$$

$$m_1 = m_0 + \Delta m \quad \text{Equation. 30}$$

$$\Delta m = \frac{k}{4\pi^2} \left(\frac{1}{f_1^2} - \frac{1}{f_0^2} \right) = m_0 \left(\frac{f_0^2}{f_1^2} - 1 \right) \quad \text{Equation. 31}$$

Avec m_0 , la masse du levier nu et m_1 , la masse du levier recouvert de titane métallique. Ainsi, grâce aux fréquences mesurées, on peut directement accéder à la masse ajoutée sur le levier. En considérant que le levier est de géométrie rectangulaire, la masse du levier (m_0) et du titane (m_{Ti}) théorique est donnée par les relations suivantes :

$$m_0 = l * L * e_{Si} * \rho_{Si} \quad \text{Equation. 32}$$

$$m_{Ti} = l * L * e_{Ti} * \rho_{Ti} \quad \text{Equation. 33}$$

L et l sont respectivement la longueur et la largeur du levier et donc de la couche de titane. ($L = 225 \mu m$, $l = 38 \mu m$). e_{Si} correspond à l'épaisseur du microlevier ($e_{Si} = 7 \mu m$) et e_{Ti} est l'épaisseur de la couche de titane métallique ($e_{Ti} = 50 nm$). ρ_{Si} et ρ_{Ti} représentent les masses volumiques du silicium ($2,33 g.cm^{-3}$) et du titane ($4,51 g.cm^{-3}$).

Grace à la relation (31), la masse de titane déposée par sputtering et la masse des NBs de TiO_2 formée à la surface des leviers pendant la synthèse ont été déterminées. Celles-ci sont reportées dans le tableau IV.1.

La masse d'un microlevier de Si est de 139 ng et la masse théorique attendue d'une couche rectangulaire de 50 nm de titane est de 1,92 ng. Cette valeur représente pratiquement le double de la masse réelle de titane métallique déterminée à partir de l'équation (31) pour les trois leviers. Il est possible que l'épaisseur de titane déposée sur les leviers soit inférieure à 50 nm, celle-ci n'a pas pu être vérifiée sur les images MEB comme dans le cas des substrats centimétriques. Cependant les valeurs d'épaisseurs obtenues sont globalement proches et confirment la reproductibilité de la méthode de dépôt employée.

Il avait été observé sur les substrats de Si, que l'ajout du volume de TTIP permet d'augmenter la longueur des NBs à la surface. Ce constat est encore vérifié sur les leviers car on note une augmentation notable de la masse de TiO_2 déposée pour les deux volumes testés (0,5 et 1 mL). La masse de TiO_2 formée après la synthèse sur levier **3** est approximativement deux fois plus importante que celle du levier **2** (Tableau IV.1).

Dans cette partie, nous avons montré l'influence de la méthode de synthèse sur la fréquence de résonance des leviers. En particulier, il a été observé que la synthèse dans les conditions solvothermales n'affecte pas les caractéristiques mécaniques du levier. Celles-ci changent uniquement s'il y a croissance des nanobâtonnets de TiO_2 , la chute de fréquence obtenue est alors uniquement liée à la masse de TiO_2 formée.

Dans la suite de ce chapitre, le pilote de génération nécessaire pour évaluer l'efficacité de ces capteurs nanostructurés sera présenté.

2. Pilote de tests de détection

2.1 Description du dispositif expérimental

Le pilote de détection (Figure IV.5) utilisé dans cette thèse est constitué de différentes parties connectées entre elles par des lignes de gaz (tuyaux en acier inoxydable) sur lesquelles un traitement spécifique (*Sulfinert*) a été réalisé par la société RESTEK. Ces tuyaux en inox de diamètre 3,18 mm sont recouverts de fils chauffants permettant de contrôler la température et d'éviter les phénomènes de condensation ou d'adsorption du DMMP à l'intérieur des lignes. Ces différentes parties sont :

- Un système de génération (conçu à l'ICPESS par Alain Rach) qui permet de générer pendant toute la durée de la mesure un flux contenant des vapeurs de DMMP de concentrations connues et variables.
- La chambre de détection qui est constituée d'un cylindre creux de 20 cm³ spécialement conçu pour diriger parallèlement le flux vecteur vers le microlevier. Il a été fabriqué à partir d'un polymère inerte (PEEK, *polyetheretherketone*) afin de réduire les phénomènes d'adsorption des OPs. C'est dans cette chambre que le microlevier est en contact sous flux avec le gaz à détecter (DMMP)
- La GC-MS qui permet de mesurer à l'entrée et à la sortie de la chambre de détection la concentration de DMMP générée.
- La tête AFM emboîtée dans la chambre de détection permet la lecture et le suivi de la fréquence de résonance du microlevier au cours du temps pendant des mesures de détection. La méthode de suivi de la fréquence est basée sur une PLL, *phase locked loop*, c'est une boucle d'asservissement de phase.

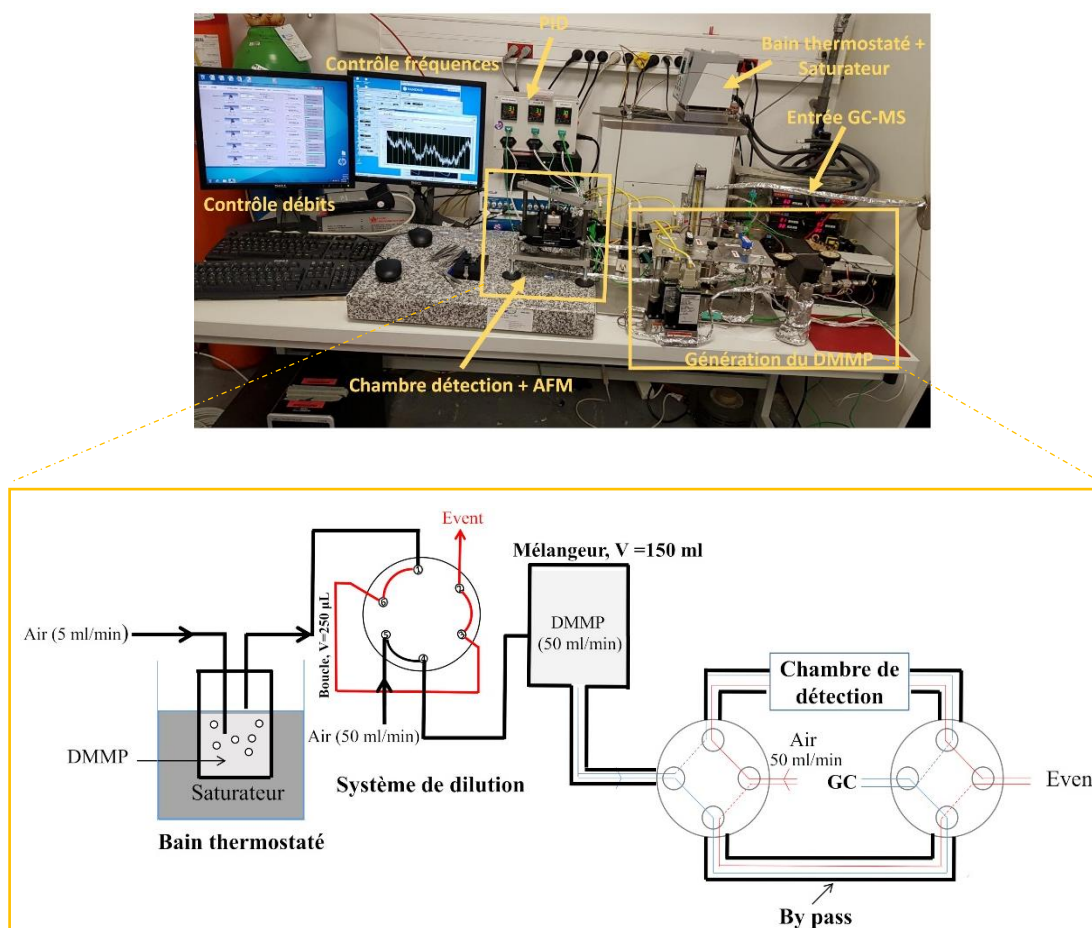


Figure IV.5 : Représentation schématique du dispositif de génération du DMMP

2.1.1 Le système de génération

Le DMMP est généré dans un flux d'air de composition connue (N_2/O_2 : 80%/20%, C_nH_n 100 ppb, H_2O 3 ppm, CO_2 1 ppm) contrôlé par un débitmètre massique. Un autre flux d'air de même composition permet d'alimenter deux autres voies distinctes.

Tout d'abord, on fait buller de l'air à $5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ dans un saturateur contenant du DMMP (Sigma Aldrich, 97 %) maintenu à une température constante par un bain thermostaté. Cet air vecteur chargé en vapeurs de DMMP, à sa pression de vapeur saturante, est injecté dans une boucle (de volume connu) branchée sur une vanne 6 voies. Le flux de DMMP provenant du saturateur circule en continu dans cette boucle pendant un temps de remplissage noté t_r . Sur cette même vanne 6 voies, un circuit d'air de dilution ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) est branché pour vider le contenu de la boucle pendant un certain temps (t_v) dans un mélangeur de 150 mL pour l'homogénéisation du mélange. Le remplissage et le vidage de la boucle est contrôlée par un actionneur pneumatique. En fonction du temps de remplissage ($t_r = 5, 10, 20\text{ s}$), du temps de vidage ($t_v = 2, 4, 8\text{ s}$) et du volume de la boucle utilisée (10 à 250 μL), différentes concentrations de DMMP peuvent être générées. Dans un premier temps, tous les tests de détection seront menés en utilisant une **boucle de 250 μL** , une **temporisation 5s-2s**, c'est-à-dire un temps de

remplissage de 5s et un temps de vidage du flux de DMMP de 2s. Le flux sortant du mélangeur ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), chargé en vapeur diluée de DMMP est alors envoyé en continu par l'intermédiaire d'une vanne 4 voies dans un *by pass*, puis vers le système de mesure en ligne (GC-MS) pour déterminer la concentration du DMMP. Pendant cette procédure, un flux d'air de référence ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) provenant d'une troisième voie est envoyé dans la chambre de détection pour stabiliser la fréquence de résonance du microlevier. Une fois que la GC-MS indique une concentration stable dans le *bypass*, le flux de DMMP dilué est redirigé grâce à la vanne 4 voies vers la chambre de détection pour effectuer des mesures de détection.

2.1.2 La GC-MS

Le flux de DMMP sortant du *bypass* ou de la chambre de détection est analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse simple quadripôle du fabricant Agilent-(7890A-5975). Pour ce faire, un chromatographe muni d'une vanne d'échantillonnage et d'une colonne DB5 (5%-phényl)méthylpolysiloxane de longueur 5 m et d'un diamètre de $100 \mu\text{m}$ adaptée pour l'identification des composés organophosphorés est employée. Le gaz vecteur utilisé pour l'analyse du DMMP est l'hélium avec un débit de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et l'injecteur fonctionne en mode split avec un ratio de 40:1. Au cours de l'analyse, le four est maintenu à 60°C pour effectuer une isotherme de 2 minutes. La source du spectromètre de masse est chauffée à 230°C et le quadripôle est placé à 150°C , ce qui permet de mesurer des masses comprises entre 50 et 150 m/z. L'injection du gaz dure 30 secondes et l'analyse complète 2,20 minutes, le DMMP est élué à un temps de rétention situé à 1,02 minute.

2.2 Calibration de la concentration par GC-MS

La calibration pour la mesure de concentration de DMMP généré par le pilote a été effectuée en phase gazeuse et une double vérification a été menée en phase liquide.

- **Mesures en phase gazeuse**

Pour effectuer ces mesures, le bain thermostaté dans lequel est plongé le saturateur de DMMP est placé à différentes températures : 13, 15,3, 21, 24,9 $^\circ\text{C}$, puis les vapeurs de DMMP collectées à la sortie du saturateur dans un flux de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ sont dirigées vers l'entrée de la GC-MS ou elles seront analysées. Pour chaque température, une série de 10 injections est réalisée, la moyenne des aires du pic de DMMP, déterminée par une méthode d'intégration du logiciel *GC-MS Data Analysis* est ensuite relevée. A partir de l'équation d'Antoine (34), la pression de vapeur saturante du DMMP est calculée pour chaque température du saturateur. La concentration théorique (C_1) correspondante en ppm déterminée par la relation (35) est ensuite corrélée à l'aire mesurée précédemment (Tableau IV.2).

$$\ln P_{\text{sat}} = a - \frac{b}{c+T} \quad \text{Equation. 34}$$

$$C_1 (\text{ppm}) = \frac{P_{\text{sat}}}{P_{\text{atm}}} \times 10^6 \quad \text{Equation. 35}$$

Avec les coefficients a, b, c respectivement égal à 22,3, 4340 et -51,7, ces valeurs ont été reportées pour la molécule de DMMP par l'équipe de Tevault²⁴¹.

- **Mesures en phase liquide**

Dans un second temps, des accumulations de DMMP sont effectuées en phase liquide dans l'isopropanol pour déterminer les concentrations du simulant générées pour différentes températures du saturateur (13, 15,3, 21, 24,9 °C). Pour ce faire, le même flux d'air de 50 mL.min⁻¹ chargé en DMMP, préalablement envoyé dans la GC pour les mesures des aires de pic en phase gazeuse, est cette fois piégé dans un pilulier contenant l'isopropanol pendant une durée de 30 minutes. Sachant qu'il est possible que de faibles quantités d'isopropanol s'évaporent pendant ces accumulations, la masse du pilulier vide (m_p) et la masse après la dissolution du DMMP dans l'isopropanol sont relevées pour déduire la masse restante d'isopropanol (m_{Ipr}).

Les solutions d'isopropanol (contenant le DMMP) ainsi recueillies sont ensuite injectées en phase liquide dans l'échantillonneur du chromatographe. Pour minimiser l'erreur de la mesure liée à une injection manuelle, un passeur d'échantillon est employé pour introduire les différents échantillons dans la GC. Une droite de calibration obtenue à partir des mesures des aires des solutions de concentrations connues de DMMP permet alors de calculer la concentration totale de DMMP (C_2) dissout dans l'isopropanol pour chaque température du saturateur testée pendant le piégeage. Cette concentration (C_2) servira ensuite pour déterminer la masse de DMMP (m_{DMMP}) dissout dans l'isopropanol selon l'équation suivante.

$$m_{DMMP} = (m_{Ipr} - m_p) \times C_2 \quad \text{Equation. 36}$$

En se servant de la masse de DMMP dissout dans le solvant, la concentration expérimentale de DMMP (C_3) contenu dans le flux d'air de 50 mL.min⁻¹ peut être déduite de la façon suivante.

$$C_3 = \frac{m_{DMMP} \times Vm}{t \times M_{DMMP} \times d} \quad \text{Equation. 37}$$

Avec, Vm , le volume molaire de l'air en L.mol⁻¹, m_{DMMP} , la masse de simulant dissout dans l'isopropanol en gramme, t la durée de l'accumulation en minutes, M_{DMMP} , la masse molaire du DMMP en g.mol⁻¹ et d le débit du flux d'air en mL.min⁻¹. Les résultats obtenus pour les différentes mesures sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau IV.2 : Aire du pic de DMMP injecté en phase gaz, concentrations théoriques et expérimentales de DMMP pour différentes températures.

T (°C)	Aire DMMP gaz ($\times 10^7$)	C ₁ (ppm)	C ₃ (ppm)	Ecart (%)
13	1,14 $\pm$ 0,03	436	368 $\pm$ 10	15,4
15,3	1,53 $\pm$ 0,05	522	497 $\pm$ 4	4,8
21	2,31 $\pm$ 0,05	803	836 $\pm$ 9	-4,1
24,9	3,18 $\pm$ 0,05	1050	1060 $\pm$ 4	0,17

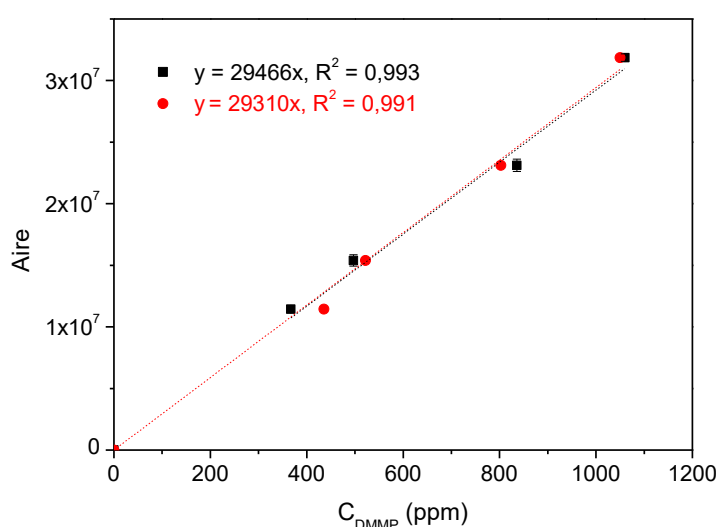


Figure IV.6 : Droites de calibration de DMMP obtenues à partir des concentrations expérimentales (C₃, en noir) et théoriques (C₁, en rouge)

L'écart entre les concentrations théoriques et expérimentales n'est pas très considérable sauf pour la mesure effectuée à 13 °C. Ces différences peuvent en effet provenir de l'évaporation de l'isopropanol ou des faibles variations de température et de débit pendant l'accumulation. Pour déterminer l'équation de la droite d'étalonnage de DMMP du dispositif de génération, les concentrations expérimentales (C₃) sont corrélées à l'aire du pic de DMMP déterminée pendant les injections en phase gazeuse du flux de DMMP généré aux différentes températures. L'équation de droite, **Aire = 29466 C₃** (Figure IV.6), obtenue servira pour déterminer la concentration du simulant dans le *bypass*, à l'entrée et à la sortie de la chambre de détection.

Le pilote de test étant ainsi calibré, il peut alors être utilisé pour réaliser les mesures de détection. Dans un premier temps, le saturateur de DMMP est maintenu à 19 °C pour générer une concentration de 692 ppm dans la boucle. Le flux sera ensuite dilué comme décrit dans la

section 2.1.1 afin d'obtenir une concentration finale de 105 ± 5 ppm de DMMP dans la chambre de détection, tous les tests seront effectués à cette concentration.

3. Evaluation des performances des microleviers nanostructurés

Pour ces premières mesures, la chambre de détection a été chauffée à $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour éviter les phénomènes de condensation du DMMP sur le levier ou sur les parois de la chambre. Le déroulement d'un test de détection est réalisé de la façon suivante :

Le microlevier monté sur la tête AFM et placé dans la chambre de détection est soumis à un flux d'air ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) de référence pendant 5 min. Puis un flux d'air chargé ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) ayant une concentration de **105 ppm en DMMP** est ensuite généré au voisinage du levier. Après 10 minutes de génération continue, le flux de DMMP est à nouveau dirigé vers le bypass pour éviter les accumulations du simulant dans les lignes et pour maintenir la concentration de DMMP constante pour les futures mesures. Cette opération permet de resoumettre le levier au flux d'air de référence. La fréquence de résonance du levier est enregistrée pendant toute la durée du test.

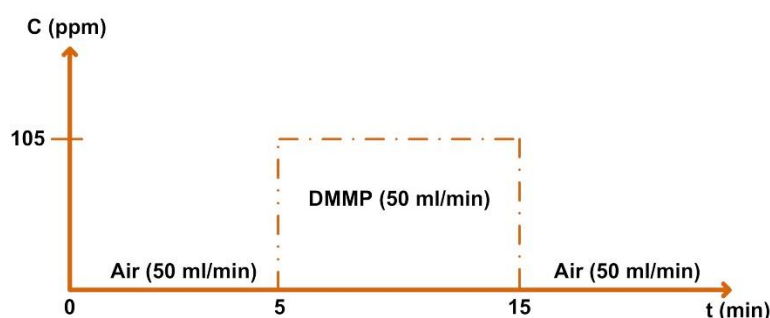


Figure IV.7 : Représentation schématique du déroulement d'un test de détection

3.1 Microleviers nanostructurés de référence et tests de reproductibilité

Les premiers tests ont été réalisés avec deux leviers nanostructurés simultanément dans une solution contenant **15 mL d'EtOH, 15 mL d'HCl, 0,5 mL d'Et₃NCl, 0,5 mL de TTIP** à **$150\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 8 heures** et ayant subi après la synthèse **un traitement thermique ($450\text{ }^{\circ}\text{C}$; 1h)**. Ces conditions sont les paramètres standards utilisés pour la nanostructuration des microleviers de ce chapitre. Dans ces conditions, les leviers sont structurés par des NBs de rutile de section rectangulaire de $3\text{ }\mu\text{m}$ de long et de 15 nm de largeur. Les leviers nanostructurés simultanément (notés levier A et levier B) ainsi obtenus ont été exposés à un flux de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ contenant du DMMP. Pour évaluer l'apport de la nanostructure sur l'efficacité de ces capteurs, un levier de Si nu (non recouvert) et un levier recouvert par la couche de titane métallique oxydée seront également testés comme références. L'évolution de la fréquence de résonance des différents leviers est suivie au cours du temps, les résultats obtenus sont reportés sur la figure IV.8.

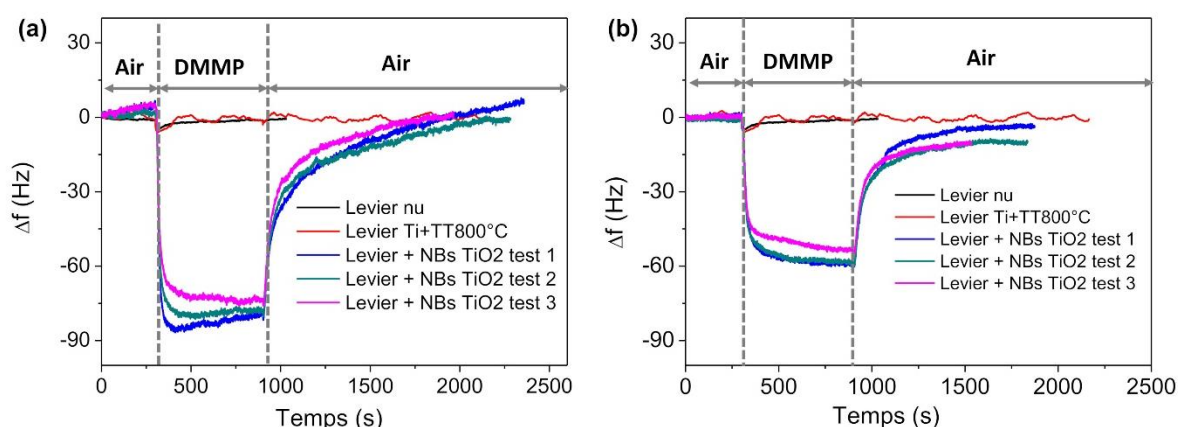


Figure IV.8 : Suivi de la fréquence de résonance des leviers en fonction du temps (a) Levier A (b) Levier B, exposés à un flux de 50 mL.min⁻¹ contenant 105 ppm de DMMP, dans une chambre de détection chauffée à 55°C

Tableau IV.3 : Chutes de fréquence (Δf , Hz) relevés sur la figure IV.8 et masses de DMMP (pg) adsorbés sur les leviers déterminés à partir de l'équation (31). Les leviers sont soumis à un flux de 105 ppm de DMMP (50 mL.min⁻¹) dans une chambre de détection chauffée à 55°C

Leviers	f_0 (Hz)	m_{Levier} (ng)	Δf (Hz)	m_{DMMP} (pg)
nu	156642	139	0	/
Ti+TT	156491	140	0	/
A (NBs TiO ₂)	118794	263	-74	330
B (NBs TiO ₂)	144099	263	-55	200

Les principales données extraites de la figure IV.8 sont présentées dans le tableau IV.3. Le levier nu et le levier recouvert par la couche d'accroche (Ti + TT 800°C) ne présentent aucun changement significatif de fréquence pendant l'exposition au simulant, ils ne détectent donc pas de DMMP. Le petit saut observé sur la courbe de fréquence de résonance de ces leviers au début de l'injection du DMMP dans la chambre est dû au changement de voie (basculement de la vanne 4 voies).

Par ailleurs, les leviers nanostructurés avec les NBs montrent une chute de fréquence dans la seconde qui suit l'envoi du DMMP, de -74 Hz et de -55 Hz respectivement pour les leviers A et B synthétisés dans les mêmes conditions. Il y a donc une plus forte affinité entre le DMMP et les NBs de TiO₂ par rapport à la simple couche native d'oxyde de SiO₂ sur un levier nu. Un palier est rapidement obtenu dès que la chute de fréquence atteint sa valeur maximale. Ce palier pourrait signifier que tous les sites actifs disponibles sur la nanostructure sont saturés par l'OPs ou qu'il y a autant de molécules de DMMP qui s'adsorbent ou qui désorbent de la surface, un équilibre est atteint. Lorsque le flux d'air de référence est de nouveau envoyé dans la chambre après le passage du DMMP, les fréquences de résonance de ces leviers retournent

progressivement à leurs valeurs initiales ou à des valeurs très proches de ces dernières, comme le montre la figure IV.8. Ce retour à la fréquence de résonance traduit la désorption du DMMP de la surface et démontre **la réversibilité du capteur**. Cette désorption donne aussi une idée sur la nature des interactions formées au cours de l'adsorption. On pourrait déduire que le DMMP n'est pas chimisorbée à la surface du TiO_2 , il y a certainement formation d'interactions de faible énergie comme des liaisons hydrogène. Ceci avait déjà été suggéré par les résultats de l'étude mécanistique de la réaction entre le DMMP et le TiO_2 présentée au chapitre 3 (section 4.2). Il y'a donc une possibilité de réutilisation de ces capteurs nanostructurés.

On note particulièrement pour le levier A une dérive de la fréquence de résonance du levier pendant la phase de stabilisation au début du test, mais également pendant la phase d'adsorption. Ce phénomène peut être dû aux petites variations de température, et même de débit qui pourraient exister dans la chambre de détection, celle-ci étant chauffée à 55 °C. Certains leviers sont plus sensibles à ces effets thermiques que d'autres.

Ces résultats permettent de confirmer que la nanostructure de TiO_2 apporte une meilleure sensibilité au levier par l'augmentation de la surface de collecte, puisque le levier nu ne détecte pas. Le plus petit facteur d'augmentation de surface déterminée pour ce type de structure au chapitre 2 est de 495 cm^2 pour 1 cm^2 de substrat de Si (Chapitre 2, section 2.4.2). Pour une surface micrométrique de (38 x 225 μm^2), la surface de la nanostructure développée est aux alentours de 0,042 cm^2 . Cette surface active permet d'améliorer les performances du capteur. La masse de DMMP adsorbée sur ces microleviers déterminée à partir de l'équation (31) est respectivement de 330 et 200 pg pour les leviers A et B.

Il est important de souligner que trois tests de détection successifs ont été effectués sur les microleviers nanostructurés, et que les réponses obtenues sont globalement très proches. Pour les deux leviers, on observe une légère diminution de la chute à partir du troisième test. Ceci pourrait indiquer que le DMMP n'est pas complètement éliminé de la surface après le passage du flux d'air de référence. Quelques molécules pourraient rester adsorbées à la surface des nanobâtonnets après la première et seconde adsorption, ou alors subir une décomposition avec des résidus restant à la surface.

Tableau IV.4 : Résultats des tests de reproductibilité des leviers A et B soumis à un flux de 105 ppm de DMMP (50 mL.min^{-1}) dans une chambre de détection chauffée à 55°C

Tests	$\Delta f_{\text{Lever A}} (\text{Hz})$	$\Delta f_{\text{Lever B}} (\text{Hz})$
Test 1	-80	-59
Test 2	-79	-59
Test 3	-74	-55

On note également une différence d'environ 20 Hz entre les chutes de fréquence de ces leviers (A et B), pourtant ils ont été nanostructurés simultanément. Cela peut provenir d'une différence de quantité de TiO_2 déposée au cours de la nanostructuration de la face arrière du

microlevier. Il a été montré dans le chapitre 2 que la face avant pouvait être partiellement ou totalement recouverte par une microstructure mal organisée de TiO_2 . Il est possible que la quantité déposée sur cette face soit plus faible pour le levier B que pour le levier A. La figure suivante montre l'exemple de leviers nanostructurés simultanément. Le film de TiO_2 formé sur la face avant ne recouvre pas complètement la face avant du levier (Figure IV.9a), alors que pour le microlevier de la figure IV.9b, il est entièrement structuré sur les deux faces.

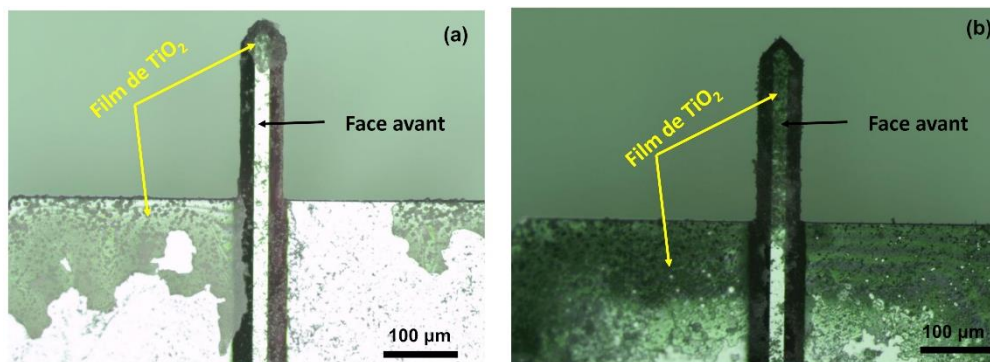


Figure IV.9: Images de microscopie optique de la face avant de deux leviers (A, B) nanostructurés simultanément dans les conditions de synthèse standard.

Dans la suite de ce chapitre, l'impact des paramètres de synthèses affectant la morphologie, les caractéristiques dimensionnelles des NBs et la structure cristalline du TiO_2 , sera investiguée vis-à-vis de l'efficacité des capteurs. Le levier A ($\Delta f = -74$ Hz) sera utilisé comme référence pour la comparaison avec d'autres microleviers exposés à 105 ppm de DMMP.

3.2 Effets de quelques paramètres de synthèse

3.2.1 Effet de la température de synthèse des NBs

L'étude en température menée sur la synthèse de la nanostructure de TiO_2 sur substrats centimétriques (Chapitre 2, section 2.4.3) a conduit à une augmentation simultanée de la longueur et de la largeur des NBs pour des températures comprises entre 100 et 150 °C. Ces synthèses ont été reproduites sur différents microleviers dans les conditions énoncées dans la section 3.1 du présent chapitre.

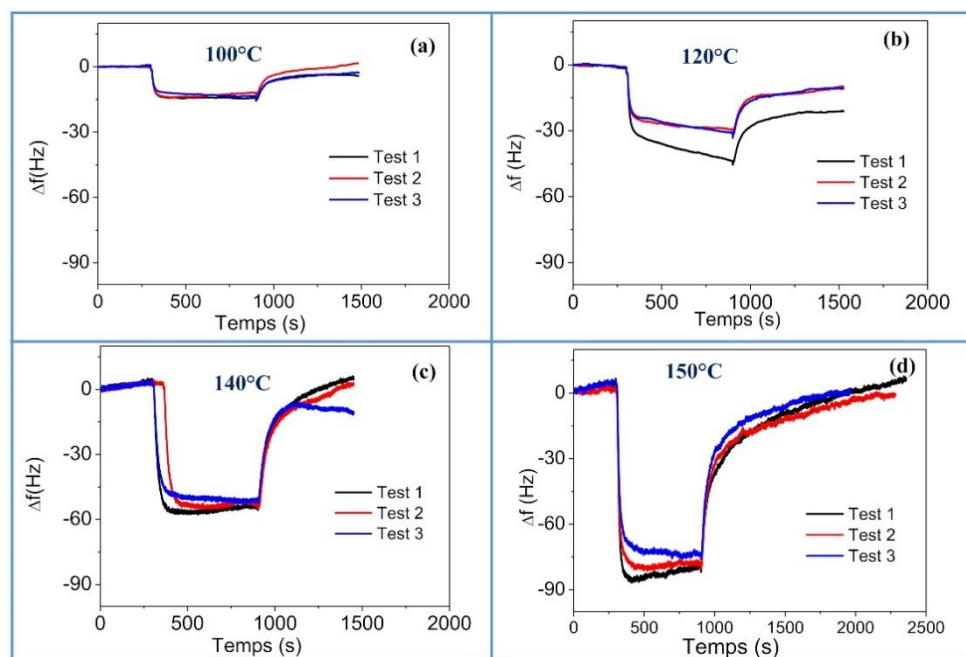


Figure IV.10 : Evolution de la fréquence de résonance en fonction du temps des leviers nanostructurés à différentes températures, puis soumis à un flux de 105 ppm de DMMP (50 mL.min⁻¹) dans une chambre de détection chauffée à 55°C

Les différents leviers obtenus présentent une augmentation de la chute de fréquence avec l'élévation de la température de synthèse, et par conséquent une masse de DMMP adsorbé plus importante à la surface des NBs synthétisés à plus haute température. On note une différence de fréquence de résonance de -15, -30, -50 et -74 Hz pour les leviers synthétisés respectivement à 100, 120, 140 et 150 °C. Ces tests ont également été répétés trois fois et des résultats reproductibles sont obtenus. Les Δf sont parfaitement corrélés avec l'augmentation progressive de la longueur des NBs préparés à différentes températures sur des substrats centimétriques (Chapitre 2, paragraphe 2.4.3). De même, nous avons également observé une augmentation de la densité de greffage des molécules avec l'élévation de la température de synthèse des nanostructures (Chapitre 3, 3.4.2.1). Il apparaît une meilleure chute de fréquence de résonance pour le levier nanostructuré à 150 °C, ce qui traduit également la bonne capacité d'adsorption de cette structure en supposant que les sites d'adsorption des NBs de TiO₂ soient similaires aux sites de greffage des molécules (fonctions hydroxyles). Cette température de synthèse est donc au final, la plus adaptée, pour obtenir des NBs avec une forte densité de sites actifs pour l'adsorption du DMMP et pour le greffage des molécules.

3.2.2 Effet de la longueur des NBs

L'étude paramétrique réalisée sur substrats centimétriques a montré que pour accroître considérablement la longueur des NBs, il faut augmenter le volume du précurseur de titane (TTIP) dans la solution de croissance (Chapitre 2, section 2.4.6). Pour la nanostructuration des microleviers, seuls les volumes compris entre 0,5 et 1 mL ont pu être ajoutés dans la solution afin de conserver la morphologie de NBs. Les volumes supérieurs (2 ou 3 mL) conduisent à des

NBs plus longs qui rendent le levier inutilisable à cause des problèmes de diffusion déjà évoqués dans le chapitre 2. Dans la présente étude, les leviers ont été nanostructurés dans une solution contenant 0,5 et 1 mL de TTIP en fixant les autres paramètres de synthèse.

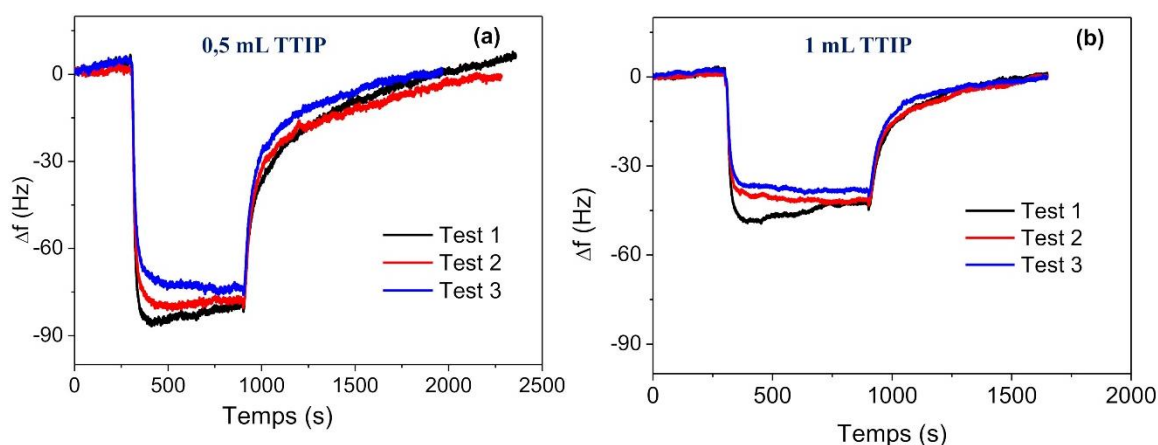


Figure IV.11 : Chutes de fréquence enregistrées pour des leviers nanostructurés dans une solution contenant (a) 0,5 mL de TTIP (b) 1 mL de TTIP. Les leviers sont soumis à un flux de 105 ppm de DMMP ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) dans une chambre de détection chauffée à 55°C

D'après les caractérisations par MEB des 2 nanostructures sur leviers (Annexe 5), la longueur des NBs préparés avec une solution contenant 1 mL de TTIP est de $3,75 \pm 0,01 \mu\text{m}$ et celle obtenue avec 0,5 mL de TTIP est de $3 \pm 0,01 \mu\text{m}$. On note un Δf plus important de 45 % pour le levier recouvert par les NBs de $3 \mu\text{m}$ (-74 Hz) que pour le levier modifié par des NBs de $3,75 \mu\text{m}$ (-40 Hz). Ce résultat est inattendu, et diverge avec les mesures UV-vis du nombre de moles de molécules greffées réalisées sur des substrats nanostructurés dans ces deux conditions de synthèse. En effet, les substrats nanostructurés avec 0,5 et 1 mL de TTIP conduisaient respectivement à des densités de greffage de la molécule d'oxime de 133 et $202 \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Chapitre 3, paragraphe 3.3.3.4).

La différence notable entre ces deux leviers est la présence de structures sphériques micrométriques d'environ $7 \mu\text{m}$ de diamètre à la surface des NBs (voir Figure IV.12). En effet, ces structures sphériques sont constituées d'agglomérats de bâtonnets, ceux-ci pourraient obstruer l'accès à une partie de la surface des NBs et empêcher ainsi la diffusion du DMMP dans le film principal, les performances du microlevier seraient alors diminuées. Cette perte d'activité pourrait également provenir du recuit thermique effectué après la synthèse de la nanostructure. En effet, la calcination à 450°C réalisée pour éliminer les résidus de synthèse s'accompagne aussi de la réduction du nombre de fonctions hydroxyles à la surface des NBs et favoriserait l'agglomération des NBs, cet effet semble être exalté pour le film préparé avec 1 mL de TTIP. La réduction de l'espace entre les NBs, après un traitement thermique pourrait aussi expliquer cette faible réponse des leviers de longueur plus élevée.

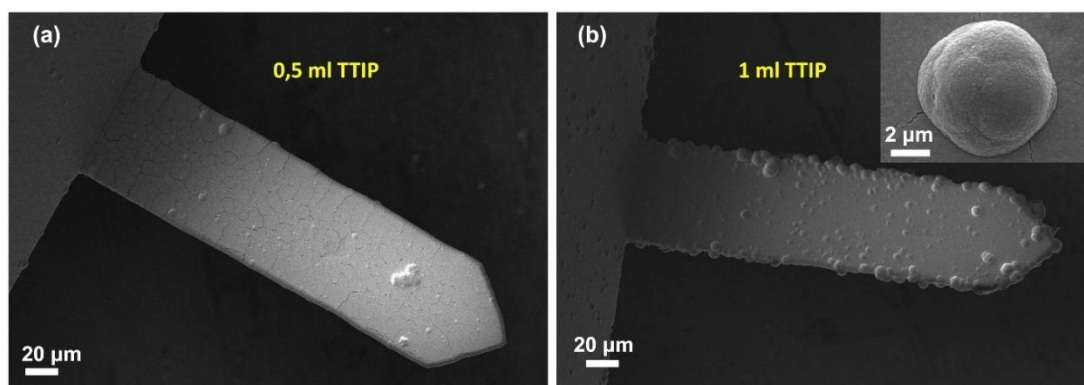


Figure IV.12: Images MEB de microleviers nanostructurés montrant les micro-boules formées au cours de la synthèse pour une solution contenant 1 mL de TTIP.

3.2.3 Impact de la phase cristalline

Dans le chapitre 2, nous avons montré que la forme anatase pouvait être synthétisée sur les substrats de Si en remplaçant une certaine quantité de chlorures par les ions sulfates, notamment dans les conditions hydrothermales suivantes : H_2O , $\text{HCl} : \text{H}_2\text{SO}_4 = 14:1$, $[\text{H}^+] = 6 \text{ mol.L}^{-1}$, 0,5 mL TTIP, 180 °C, 4h. Des cristaux d'environ 202 nm de largeur recouvrant complètement le microlevier sont visibles sur l'image MEB de la figure IV.13. Ce levier nanostructuré avec un film d'anatase a été ensuite exposé au DMMP (105 ppm) pendant 10 minutes.

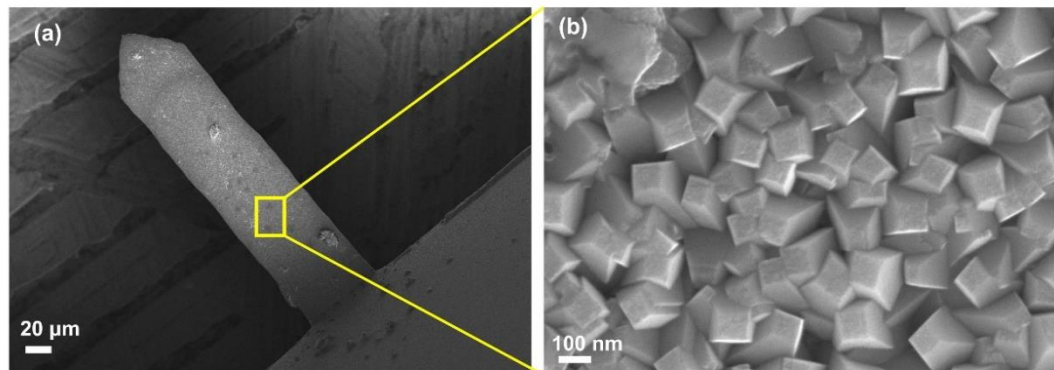


Figure IV.13 : Images MEB d'un levier nanostructuré avec l'anatase.

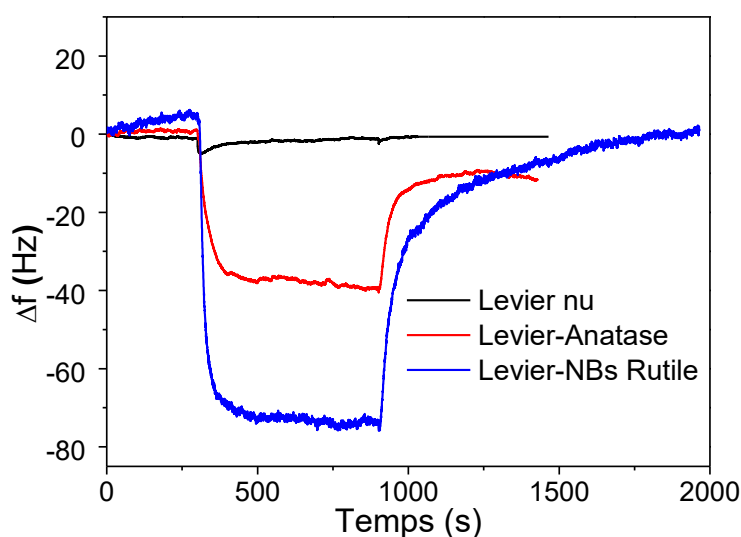


Figure IV.14 : Chutes de fréquence du levier recouvert par un film d'anatase et du levier nanostructuré avec les NBs de rutile. Les leviers sont soumis à un flux de 105 ppm de DMMP (50 mL.min⁻¹) dans une chambre de détection chauffée à 55°C

Les résultats de détection montrent une chute de fréquence de -40 Hz traduisant la détection du simulant d'organophosphoré par le levier d'anatase. Cette chute correspond pratiquement à la moitié de la chute de fréquence obtenue pour le levier A recouvert avec un film de NBs de rutile (-74 Hz). Or, la surface développée par les NBs de rutile est a priori largement plus grande que celle développée par la surface de la nanostructure d'anatase. L'épaisseur du film d'anatase sur substrats centimétriques de Si n'est que de $0,56 \pm 0,04$ μm comparée à $3 \pm 0,01$ μm pour le film de NBs de rutile. Vu la morphologie du film d'anatase constitué de cristaux allongés d'environ 200 nm de largeur, indiquant sa très faible surface, on pourrait s'attendre à une réponse beaucoup plus faible pour le levier d'anatase, mais cela n'est pas observé. Néanmoins, il faut mentionner que généralement la densité de groupements hydroxyle est plus importante sur la phase anatase comparée à la phase rutile¹⁹⁵. Ceci permet de conclure que la surface active n'est pas l'unique paramètre à prendre en compte pour augmenter la sensibilité d'un microlevier. Les résultats obtenus démontrent que la réactivité de la surface peut aussi avoir une forte influence sur les performances du microlevier.

Notons de plus que la fréquence du levier d'anatase à la fin de la désorption ne revient pas à sa fréquence initiale, une différence de -10 Hz est relevé. Il est possible qu'une forte densité de DMMP reste adsorbée à la surface de la structure anatase. De même, la stabilisation de la fréquence du levier après adsorption semble s'effectuer beaucoup plus rapidement pour le levier d'anatase comparé au levier de rutile. Ceci pourrait se justifier par la plus faible surface de la nanostructure d'anatase ou par la différence de réactivité de ces deux matériaux vis-à-vis du DMMP.

L'anatase pourrait avoir de meilleures performances en détection des OPs par rapport au rutile (pour une surface active équivalente), cependant, comme décrit dans le chapitre 2 (section

2.2.2.2), des structures d'anatase de plus grande surface spécifique n'ont pas pu être obtenues sur le silicium durant cette thèse. Le choix du rutile pour la suite des tests s'est donc imposé, car il offre une surface plus grande et une meilleure réponse en détection.

3.3 Effet de la température de la chambre détection.

Suite à la dérive de la fréquence importante observée sur certains leviers lors des mesures de détection, la température de la chambre de détection a été modifiée. Le levier A a été testé à 55 °C et 30 °C.

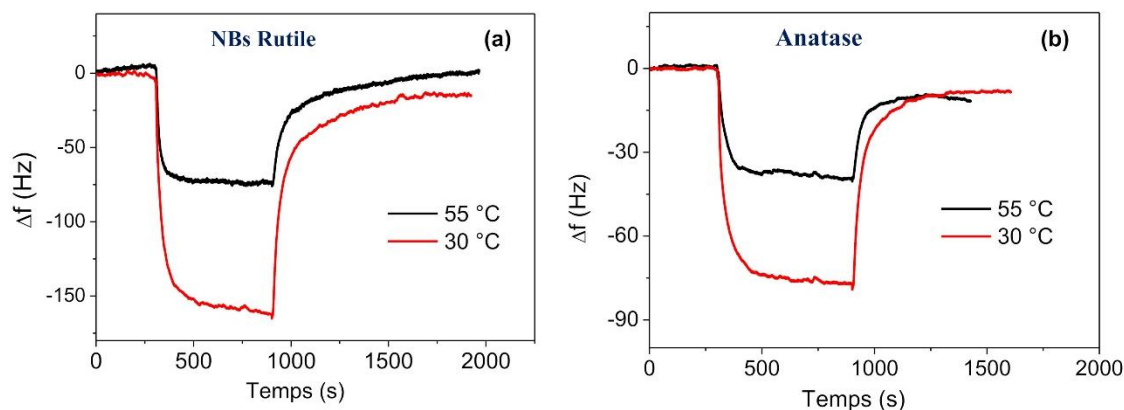


Figure IV.15 : Influence de la température de la chambre de détection sur la chute de fréquence (a) Levier structuré avec le rutile (b) Levier structuré avec l'anatase. Les leviers sont exposés à un flux de 105 ppm de DMMP (50 mL.min⁻¹) dans une chambre de détection chauffée à 55°C ou à 30 °C

Les résultats obtenus montrent un Δf deux fois plus important (-160 Hz) pour le même levier testé dans une chambre placée à 30 °C comparé à 55 °C (-74 Hz). Pour confirmer l'effet de la température sur la réponse, le levier recouvert par les cristaux d'anatase décrits dans la section 3.2.3 a également été évalué dans une chambre chauffée à 30 °C. La chute de fréquence obtenue est nettement plus élevée à 30 °C comparée à 55 °C, respectivement de -85 et -40 Hz. L'adsorption du DMMP sur le TiO₂ est favorisée à plus basse température en raison de la modification de l'équilibre adsorption/désorption. En effet, l'énergie thermique apportée diminue la force des liaisons entre le DMMP et la surface du TiO₂. Il est important de souligner que cette amélioration de sensibilité ne peut pas provenir de la condensation du simulant sur les leviers nanostructurés, car le saturateur de DMMP est maintenu à 19 °C pendant toutes les mesures, une température du flux d'air barbotant plus basse que celle de la chambre où se situe les leviers. Pour la suite des mesures, **les tests de détection seront par conséquent effectués à une température de 30 °C.**

3.4 Morphologie des structures et performances des leviers

Rappelons que les trois principales nanostructures obtenues dans les différents solvants (EtOH, EG, H₂O) sur des substrats centimétriques ont été parfaitement reproduites sur les microleviers en conservant la même morphologie. Les leviers ainsi modifiés ont ensuite été

traités thermiquement (450 °C, 1h), puis des mesures de détection ont été réalisées. Ces capteurs nanostructurés avec des morphologies différentes ont été testés sous flux de simulant avec une concentration de 105 ppm dans une chambre de détection maintenue à 30 °C. L'objectif visé est de déterminer la structure la plus appropriée pour l'adsorption du DMMP. Les morphologies de chaque nanostructure sont rappelées sur la figure IV.16

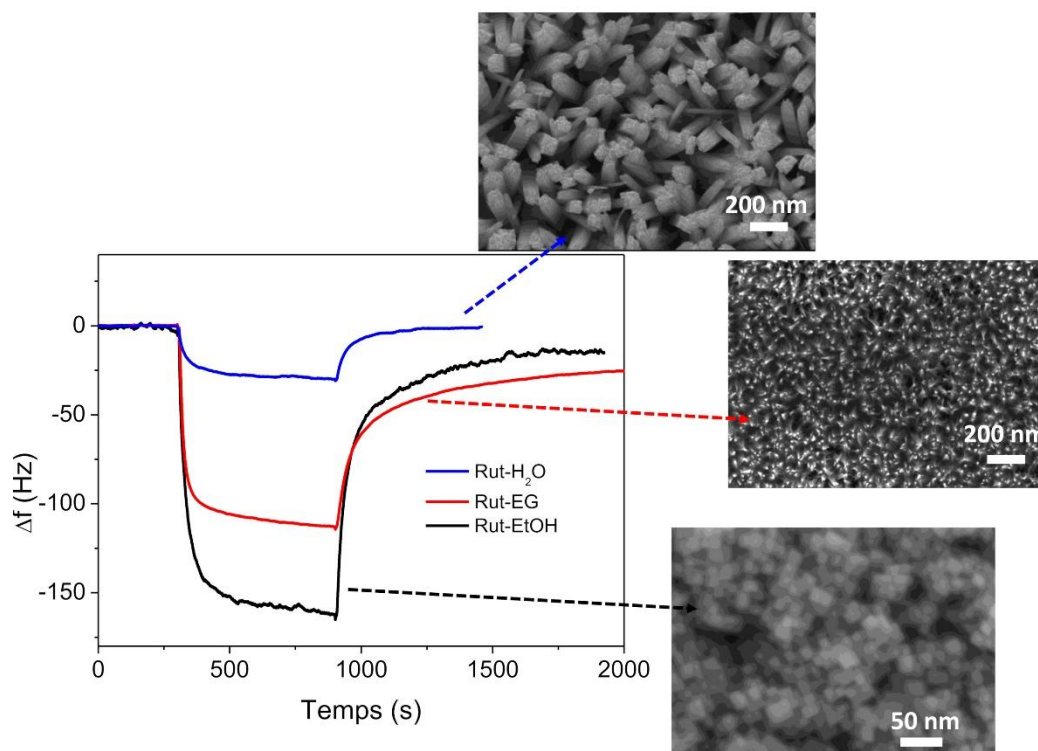


Figure IV.16 : Influence de la morphologie de la nanostructure de TiO_2 sur la réponse des microleviers. Les leviers sont exposés à un flux de 105 ppm de DMMP ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) dans une chambre de détection chauffée à 30 °C

Comme l'indique la figure IV.16, le levier Ru-EtOH constitué de NBs rectangulaires présente la plus grande chute de fréquence par rapport aux autres leviers recouverts par la structure Rut-EG formée de nano-aiguilles ou par la structure Rut-H₂O constituée de plus gros bâtonnets. La plus faible chute du levier Rut-H₂O (-30 Hz) s'explique par la faible surface de collecte de cette structure, cela avait déjà été évoquée pour le greffage de molécules sur substrats de Si, très peu de molécules sont quantifiées sur cette nanostructure par UV-vis (Chapitre 3, 3.4.2.4). On note un Δf de -160 Hz et de -113 Hz respectivement pour les leviers Rut-EtOH et Rut-EG. Dans l'absolu, la structure Rut-EtOH est meilleure que Rut-EG, comme l'ont indiqué les résultats de BET et de densité de greffage reportés respectivement dans les chapitres 2 (section 2.4.1.3) et 3 (section 3.4.2.4). Par ailleurs, lorsqu'on rapporte ces chutes de fréquence de résonance à la surface développée par ces deux structures (sur substrats de Si, les surfaces BET valaient 1018 cm^2 et 493 cm^2 pour des films de référence de Rut-EtOH et Rut-EG respectivement), on constate que la structure Rut-EG aurait certainement une plus forte capacité d'adsorption du DMMP que la structure Rut-EtOH, ce qui est très intéressant pour la

détection des OPs. Cependant la surface globale du film de nanoaiguilles (Rut-EG) reste au final faible comparée à celle du film de NBs, c'est pour cette raison que le choix final s'est porté vers la structure Rut-EtOH. Il serait tout de même intéressant d'optimiser cette structure Rut-EG afin d'augmenter sa surface de capture globale.

On constate que, dès l'arrêt du flux de DMMP dans la chambre de génération, le DMMP est progressivement désorbé de la surface des nanostructures mais la fréquence de résonance des leviers Rut-EtOH et Rut-EG ne retourne pas totalement à la ligne de base. Pour le levier Rut-EG, on note de plus une vitesse de désorption apparemment plus lente que celle des deux autres leviers.

- **Etude des cinétiques d'adsorption et de désorption**

Pour mieux décrire les phases d'adsorption et de désorption du DMMP à la surface de ces structures, les courbes de détection des différentes nanostructures ont été décrites par un modèle comprenant deux fonctions exponentielles (Figure IV.17). Une exponentielle simple a été préalablement testée, mais celle-ci ne simule pas correctement les courbes. Par contre, deux exponentielles combinées semblent plus appropriées. Ceci signifie que les cinétiques d'adsorption et de désorption sont régies par deux phénomènes. (A_1 , t_1) et (A_2 , t_2) étant respectivement les constantes caractéristiques de ces deux phénomènes. Les affinements sont tous réalisés avec le logiciel Origin.

Pour la partie **adsorption**, le modèle combinant deux exponentielles décroissantes converge et simule correctement les données de détection recueillies. La même équation est utilisée pour la partie **désorption**, mais cette fois en utilisant une double exponentielle croissante qui suit également parfaitement la courbe de désorption. Dans le cas de l'adsorption, les coefficients A_1 et A_2 sont supérieurs à 0 et pour la désorption, ils sont inférieurs à 0. La figure IV.17 montre l'exemple d'un fit des courbes d'adsorption et de désorption du levier modifié par la structure Rut-EtOH grâce à ces modèles. Les différents coefficients (A_1 , A_2) et constantes de temps (t_1 , t_2) extraites des fits des courbes de détection sont reportés dans le tableau IV.5 pour les trois nanostructures.

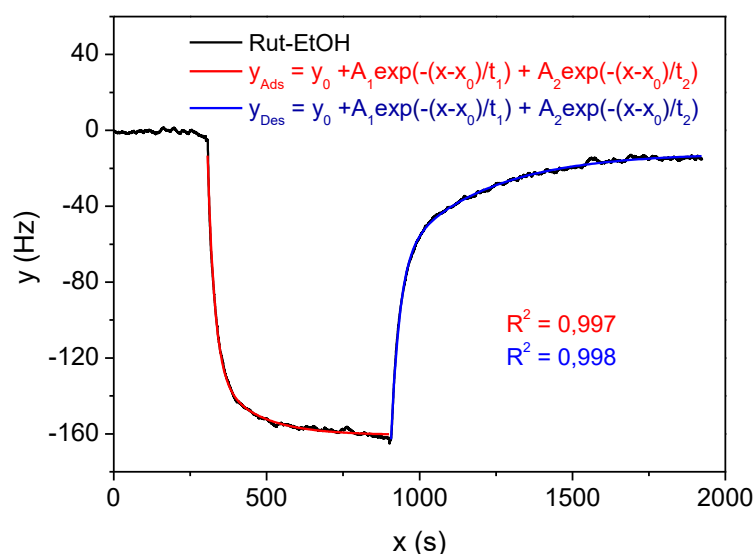


Figure IV.17 : Résultats des fits appliqués à la courbe de fréquence du levier Rut-EtOH. Courbes et équations associées pour l'adsorption (en rouge) la désorption (en bleu)

Tableau IV.5 : Résultats des fits des courbes de fréquence de résonance obtenus pour les leviers nanostructurés dans différents solvants et exposés à un flux ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) de 105 ppm de DMMP pendant 10 minutes dans une chambre à 30°C

Phase	Levier	y_0	x_0	A_1	t_1 (s)	A_2	t_2 (s)
Adsorption	Rut-EtOH	-160,6	306,5	114,5	22,8	34,6	135,4
	Rut-EG	-113	306	109,4	14,5	20,3	211,5
	Rut-H ₂ O	-29,3	304,1	17,7	17,0	11,0	125,5
Désorption	Rut-EtOH	-11,8	906,0	-98,2	28,3	-56,0	289,3
	Rut-EG	-21,8	905,6	-54,0	45,3	-39,7	437,6
	Rut-H ₂ O	-0,77	906	-17,2	22,8	-12,8	133,0

Il apparaît pour ces leviers nanostructurés, et ce peu importe la morphologie de la structure recouvrant le levier, que les constantes de temps t_1 sont plus faibles comparées aux constantes t_2 , que ce soit au cours de la phase d'adsorption ou pendant la désorption du DMMP. On en déduit que, la cinétique rapide (t_1/A_1) pourrait correspondre à l'adsorption du DMMP à l'extrême surface des NBs ou des nano-aiguilles. Le phénomène associé à la cinétique (t_2/A_2) plus lente correspondrait à la durée qu'il faut pour saturer toute la surface avec le DMMP (accès à la porosité sur toute la longueur des bâtonnets).

On constate que le levier recouvert par la structure Rut-H₂O conduit à une vitesse d'adsorption et de désorption plus rapide que pour les deux autres leviers, ces cinétiques rapides pourraient être facilitées par la faible surface active et la faible compacité du film Rut-H₂O. Les constantes de temps (t_1 , t_2) et coefficients (A_1 , A_2) de ce même levier sont également très

proches, indiquant qu'il y a peu de changements entre les cinétiques des deux phases, le DMMP s'adsorbe quasiment à la même vitesse qu'il désorbe. Par ailleurs, pour les leviers modifiés avec Rut-EtOH et Rut-EG, il est observé une grande différence entre les différents coefficients A_1 et A_2 des deux phases, ceci traduirait une adsorption rapide suivie d'une désorption beaucoup plus lente.

En effet, on peut émettre l'hypothèse que l'adsorption s'effectue très rapidement au début de l'injection du DMMP dans la chambre, certainement à cause de la présence de nombreux sites actifs disponibles à la surface des nanostructures. Ensuite, la faible porosité du film retarde la diffusion du DMMP et la saturation des sites actifs restants sur les faces latérales des NBs (structures Rut-EtOH) ou sur celles des nano-aiguilles (Rut-EG). D'autre part, il est possible, vu la compacité marquée des films, que le DMMP s'adsorbe en obstruant les pores des nanostructures, ceci pourrait expliquer le ralentissement de la désorption des molécules. Ce phénomène semble davantage exalté pour le levier structuré avec Rut-EG en particulier, celui-ci présente les constantes t_1 et t_2 (45,3 et 437,6 s) les plus élevées. Ceci pourrait s'expliquer par une plus forte densité de DMMP à la surface de la nanostructure Rut-EG.

4. Fonctionnalisation des microleviers et tests de détection

Dans un premier temps, les leviers nanostructurés dans l'éthanol (Rut-EtOH), l'éthylène glycol (Rut-EG) et dans l'eau (Rut-H₂O) ont été fonctionnalisés avec la molécule de référence (l'oxime) pour comparer leurs efficacités et choisir la structure qui offre la meilleure sensibilité en présence des molécules. Précisons que, les conditions de greffage utilisées sont les mêmes que celles employées sur substrats de Si (Chapitre 3, section 3).

4.1. Fonctionnalisation des leviers avec la molécule d'oxime

Les leviers nanostructurés ont été fonctionnalisés dans les mêmes conditions que celles décrites pour les substrats de silicium (Chapitre 3, section 3), puis ils ont été exposés pendant 10 minutes à un flux de 105 ppm de DMMP selon la procédure de test décrite au début de la section 3 de ce chapitre.

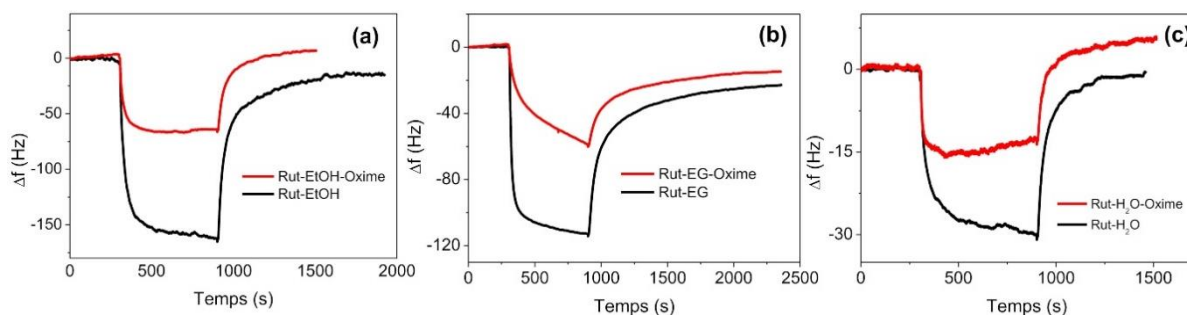


Figure IV.18 : Chute de fréquence de leviers nanostructurés, puis fonctionnalisés avec l'oxime : (a) Rut-EtOH, (b) Rut-EG, (c) Rut-H₂O. Les leviers sont exposés à un flux de 105 ppm de DMMP (50 mL.min⁻¹) dans une chambre de détection chauffée à 30 °C

Il apparaît, pour tous les leviers chimiquement modifiés, une baisse notable de plus de 50 % de la chute de fréquence après la fonctionnalisation de la surface des différentes structures avec la molécule d'oxime. Ces résultats surprenants ont également été validés sur l'ensemble des molécules étudiées dans ces travaux afin d'éliminer l'hypothèse de l'inactivité de la molécule d'oxime. Ces plus faibles chutes sont également inattendues car les résultats de densité de greffage obtenus sur substrat de Si (Chapitre 3, section 3.4.2.5), indiquaient que le nombre de molécules greffées était pratiquement deux fois plus important pour les structures traitées thermiquement que pour les structures non traitées.

Ceci nous amène à émettre différentes hypothèses, soit, la présence des molécules greffées pourrait bloquer l'accès de certains sites actifs de la surface du TiO₂ ou alors celles-ci occuperaient déjà toute la porosité du film, ce qui limiterait l'adsorption du DMMP. L'agglomération des NBs après la calcination post-synthèse pourrait être à l'origine de la formation d'une couche moléculaire dense à la surface des NBs après greffage. Cette couche empêcherait alors la diffusion du DMMP sur toute la surface disponible du film et pourrait expliquer cette baisse de performances. Il est aussi possible que les molécules d'oxime ne soient pas greffées de façon homogène sur l'ensemble de la surface.

En supposant que le traitement thermique post-synthèse des leviers nanostructurés pour lesquels la forte densité des molécules, alliée à leur inhomogénéité d'adsorption à la surface des nanostructures, soient à l'origine de cette baisse de sensibilité, différentes solutions ont été testées. Nous avons premièrement étudié l'impact du traitement thermique sur la réponse des leviers. Une baisse de cette température de 450 à 200 °C a été effectuée sur les leviers nanostructurés. Un levier n'ayant subi aucun traitement thermique après la synthèse des NBs a également été testé. Les leviers obtenus ont été fonctionnalisés avec la molécule d'oxime dans les mêmes conditions que celles employées pour les substrats centimétriques (Chapitre 3, section 3).

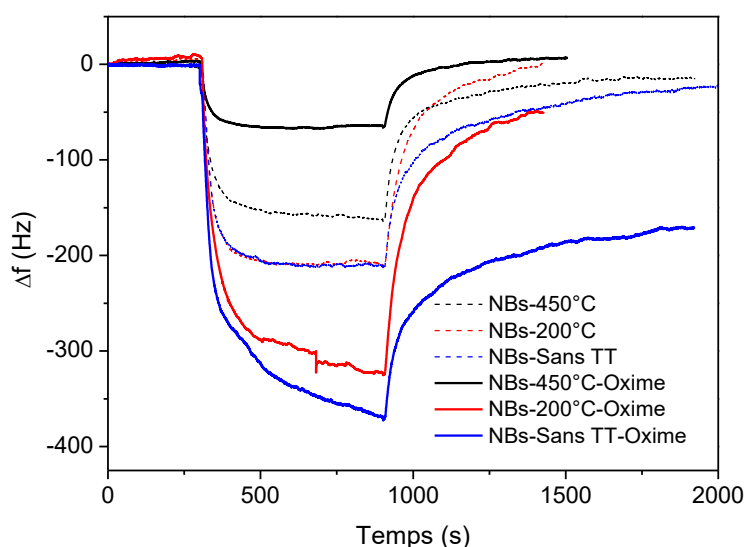


Figure IV.19 : Chute de fréquence obtenue avant et après fonctionnalisation avec la molécule d'oxime de microleviers nanostructurés ayant subi un traitement à 450 °C, 200 °C et aucun recuit après la synthèse solvothermale. Les leviers sont exposés à un flux de 105 ppm de DMMP (50 mL.min⁻¹) dans une chambre de détection chauffée à 30 °C

La chute de fréquence est de -200, -200 et -160 Hz respectivement pour le levier nanostructuré n'ayant subi aucun traitement thermique et pour les leviers traités à 200 et 450 °C. La diminution de la température ou l'absence de traitement améliore de 20 % les performances du levier nanostructuré. Après la fonctionnalisation de ces trois leviers avec la molécule d'oxime, la chute de fréquence est respectivement de -65, -328 et -369 Hz pour le levier chauffé à 450°C, 200 °C et le levier non traité thermiquement. On note une augmentation respective de 39 % et 46 % par rapport à la réponse des capteurs nanostructurés recuit (200 °C) et non recuit. Dans ces conditions, la molécule d'oxime permet aussi d'améliorer la sensibilité du microlevier. Nous déduisons de ces résultats que la baisse de performances des leviers après la fonctionnalisation provenait effectivement du traitement thermique post-synthèse réalisé à 450 °C. Compte tenu de ces résultats, les microleviers seront **directement fonctionnalisés après la synthèse solvothermale sans l'application de traitement thermique**.

Afin de comparer la réactivité de différentes molécules, la nanostructure qui a permis d'obtenir la meilleure sensibilité (Rut-EtOH non traité) sera fonctionnalisée avec les différentes molécules.

4.2 Impact des différentes molécules

4.2.1 Molécules avec une fonction terminale

Les microleviers nanostructurés dans l'éthanol ont été fonctionnalisés avec des molécules organiques possédant différentes fonctions terminales, à savoir : l'oxime, l'alcool, l'amine, le

fluor et l'hydrazone (Figure IV.20). Les conditions de greffage sont identiques à celles employées pour la fonctionnalisation des substrats centimétriques (Chapitre 3, section 3). Rappelons que ces molécules ont des caractéristiques particulières et peuvent réagir différemment avec les molécules organophosphorées. L'alcool et l'amine sont des donneurs de liaisons hydrogène, l'oxime et l'hydrazone sont des composés nucléophiles capables de former des liaisons fortes avec le DMMP par substitution nucléophile. La molécule fluorée possède la fonction CF_3 qui est un accepteur de liaison hydrogène. Ces leviers nanostructurés et fonctionnalisés seront exposés à un flux de 105 ppm de DMMP pendant 10 minutes.

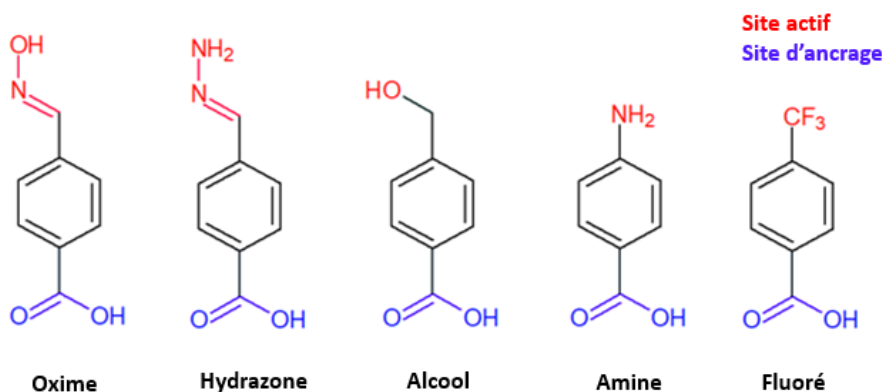


Figure IV.20 : Structure chimique des différentes molécules actives utilisées pour le greffage et la reconnaissance des OPs

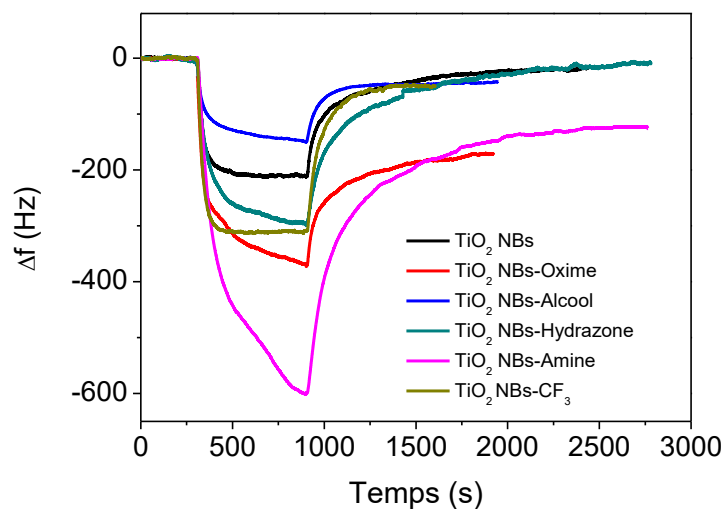


Figure IV.21 : Résultats de détection pour des microleviers nanostructurés et fonctionnalisés avec différents sites actifs. Les leviers sont exposés à un flux de 105 ppm de DMMP ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) dans une chambre de détection chauffée à 30°C

Tous les leviers fonctionnalisés présentent une chute de fréquence supérieure à celle du levier nanostructuré, sauf pour le levier fonctionnalisé avec la fonction alcool. Ce résultat obtenu (-155 Hz) est inattendu car l'alcool est une fonction donneuse de liaison hydrogène, au même titre que la fonction amine qui montre une très bonne sensibilité vis-à-vis du DMMP. De plus, l'oxygène est plus électronégatif que l'azote, et conduit généralement à des liaisons hydrogène de plus forte énergie que l'azote. Cependant, on note une différence de position entre ces deux fonctions sur le cycle aromatique, l'azote est directement lié au noyau aromatique alors qu'un groupement CH_3 sépare l'alcool du cycle aromatique. L'absence de délocalisation électronique entre le doublet non liant de la fonction alcool et les liaisons π du cycle benzénique pourrait affaiblir sa réactivité dans la formation des liaisons hydrogène et expliquer la faible sensibilité du capteur.

La chute de fréquence de résonance la plus importante a été obtenue pour le levier nanostructuré et modifié avec une fonction amine (-606 Hz). Ceci pourrait se justifier d'une part, par la plus forte densité de groupements amine greffés (205 nmol.cm^{-2} , chapitre 3, section 3.4.1.4) à la surface, comparée aux autres molécules (entre 113 et 180 nmol.cm^{-2}). Deuxièmement, la fonction amine est plus proche du groupement aromatique comparé aux autres fonctions chimiques, favorisant ainsi la communication électronique entre le site de greffage et le site actif. Ceci pourrait augmenter la réactivité de l'amine et améliorer de ce fait l'efficacité du microlevier. La liaison hydrogène formée avec le DMMP serait alors renforcée.

Le levier fonctionnalisé avec l'oxime présente une chute de fréquence légèrement plus grande que levier fonctionnalisé avec l'hydrazone, respectivement -369 et -300 Hz. Cette différence peut se justifier par la plus forte nucléophilie ou électronégativité de la fonction oxime par rapport à la fonction hydrazone. Cependant, ces deux réponses restent inférieures à celle obtenue avec un levier modifié par une fonction amine.

Enfin, le levier modifié avec la molécule ayant pour site actif la fonction CF_3 montre aussi une chute de fréquence (-310 Hz) comparable à celle des leviers fonctionnalisés avec les composés nucléophiles. On observe particulièrement pour cette molécule, la formation d'un palier qui traduirait l'établissement d'un équilibre entre l'adsorption et la désorption du DMMP.

• Etude de la cinétique d'adsorption et de désorption

Le même modèle de fonctions exponentielles représenté dans la figure IV.17 a été appliqué sur les différentes courbes de détection de ces leviers fonctionnalisés pour étudier la cinétique des réactions mises en jeu. Les cinétiques varient en fonction des fonctions actives, que ce soit pour la phase d'adsorption ou pour la phase de désorption. Le tableau suivant regroupe les résultats de fits pour chaque microlevier fonctionnalisé. Uniquement les différentes constantes de temps déterminées à partir des équations des courbes liées aux deux phases (adsorption et désorption) sont reportées dans le tableau.

Tableau IV.6 : Chutes de fréquence obtenues sur microleviers exposés à un flux (50 mL.min⁻¹) de 105 ppm de DMMP dans une chambre à 30°C. Les constantes de temps (t_1 , t_2) sont déterminées à partir des fits réalisés sur les courbes de détection

Levier	Chute	Adsorption		Désorption	
Structure	Δf (Hz)	t_1 (s)	t_2 (s)	t_1 (s)	t_2 (s)
TiO ₂ NBs	-200	27,3	103,1	37,2	419,0
TiO ₂ -Oxime	-369	19,6	235,5	32,6	352,7
TiO ₂ -Hydrazone	-300	41,3	276,3	64,6	580,4
TiO ₂ -Alcool	-155	22,7	232,3	55,5	316,0
TiO ₂ -Amine	-606	36,7	238,0	74,0	499,7
TiO ₂ -CF ₃	-310	26,6	30,8	25,6	118,9

En comparant les différentes constantes t_2 de la **phase d'adsorption**, on constate que le DMMP s'adsorbe deux fois plus lentement sur les leviers fonctionnalisés avec les molécules possédant des groupements nucléophiles (oxime, hydrazone) ou des fonctions donneuses de liaisons hydrogène (alcool et amine) que sur le levier simplement nanostructuré. Cette tendance avait aussi été observée sur les résultats de mesures IR *in situ* des poudres de TiO₂ exposées au DMMP. Nous en avons déduit que l'adsorption s'effectuait ainsi beaucoup plus rapidement sur la poudre de TiO₂ non modifiée que sur les poudres fonctionnalisées (chapitre 3, section 4.2.1). Le fait que ces constantes de temps t_2 aient des valeurs proches pour les deux groupes de molécules listées précédemment laisse penser qu'elles réagissent avec le DMMP selon un mécanisme similaire. Comme suggéré dans le chapitre 3, et vu que les fréquences de résonance des leviers reviennent pour la plupart des molécules à la ligne de base (ou à des valeurs proches), on peut conclure qu'il y a formation de liaisons faibles entre ces molécules et le DMMP, à priori des liaisons hydrogène et que le phénomène d'adsorption est aussi réversible.

En revanche, une adsorption beaucoup plus rapide est observée pour le levier fonctionnalisé avec la molécule fluorée (CF₃) par rapport au levier nanostructuré. La réactivité de la molécule fluorée avec le DMMP est différente de celle des autres molécules, comme l'ont indiqué les résultats du chapitre 3 portant sur l'étude mécanistique. Vu que ce capteur présente également un comportement réversible, on déduit qu'il y a également l'établissement de ponts hydrogène avec l'OPs ou d'autres liaisons faibles. Nous émettons l'hypothèse que pour la molécule contenant le CF₃, des liaisons hydrogène de type C-F...H-C-O peuvent être formées en impliquant les fonctions CH₃ ou CH₃-O du DMMP. A l'inverse, l'alcool, l'oxime ou l'amine conduisent à de fortes interactions hydrogène du type P=O...H-O ou P=O...H-N.

Pour la **désorption**, on note des constantes t_2 variant de 316 à 580 secondes pour la plupart des molécules (sauf le CF₃) et même pour la simple nanostructure. Cette désorption plus lente observée pour ces leviers montre que des interactions hydrogène de plus forte énergie étaient formées au cours de l'adsorption. Pour le CF₃, la désorption du DMMP s'effectue à une vitesse beaucoup plus élevée que celle des autres molécules, indiquant ainsi l'établissement d'une liaison de plus faible énergie.

En résumé, nous avons constaté que la modification de la surface de la nanostructure par diverses fonctions actives permet d'améliorer davantage la sensibilité des capteurs d'un facteur 3 dans le meilleur des cas, par rapport au levier nanostructuré. La molécule comportant une fonction amine susceptible de donner une liaison hydrogène à l'oxygène de la molécule organophosphorée est celle qui présente la meilleure réactivité. Cependant, le rôle complémentaire des molécules était aussi d'apporter une sélectivité aux microleviers. Cette propriété sera évaluée dans le paragraphe suivant pour le levier le plus sensible.

4.2.2 Tests de sélectivité

Le levier nanostructuré et fonctionnalisé avec la molécule d'amine présentant la meilleure réponse vis-à-vis de 105 ppm de DMMP a été également soumis séparément à des vapeurs de deux interférents, afin d'évaluer sa sélectivité. Un levier juste nanostructuré a également été testé pour comparer avec la réponse du levier modifié avec l'amine. L'acétone et l'éthanol, sont les interférents choisis pour réaliser ce test. Pour ce faire, les tests de détection ont été effectués sur le même principe en utilisant un flux d'air contenant soit de l'acétone, soit de l'éthanol à leurs pressions de vapeur saturante respectives. D'après l'équation d'Antoine, la pression de vapeur saturante à 19 °C de l'éthanol est de 41,1 mmHg et celle de l'acétone est de 176,2 mmHg. De fortes doses d'éthanol et d'acétone, comparables à celles qu'on peut retrouver dans des environnements industriels ont ainsi été introduites dans la chambre de détection.

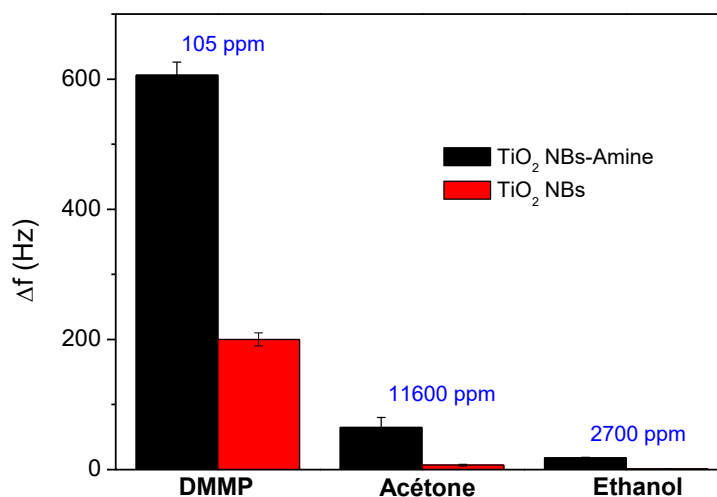


Figure IV.22: Résultat de tests de sélectivité effectués avec un levier nanostructuré et fonctionnalisé avec une molécule d'amine et un levier nanostructuré. Les leviers sont exposés à un flux de 50 mL.min⁻¹ contenant soit le DMMP, soit l'acétone, soit l'éthanol, dans une chambre de détection chauffée à 30 °C

La concentration d'acétone injectée est d'environ 11600 ppm et celle de l'éthanol est de 2700 ppm. Il est observé une chute de fréquence lorsque le levier fonctionnalisé avec l'amine

est exposé à ces fortes concentrations d'éthanol (-18 Hz) et d'acétone (-65 Hz). Pour le DMMP, la chute de fréquence observé est de -606 Hz, alors que la concentration du DMMP est respectivement 25 et 110 fois plus faible que celle de l'éthanol et de l'acétone. Pour le levier nanostructuré, on observe également une très faible réponse (-8 Hz) pour l'acétone et une chute quasiment inexistante pour l'éthanol. Ces résultats démontrent la **bonne sélectivité de ces capteurs pour la détection des organophosphorés**. Ils sont en accord avec les mesures IR réalisées en atmosphère ambiante sur des substrats nanostructurés exposés à de fortes concentrations d'acétone et d'éthanol, aucun pic caractérisant ces deux molécules n'avait été observé (Chapitre 3, section 4.4). L'interaction hydrogène formée entre les fonctions -OH de la nanostructure et le DMMP est plus forte que celle formée avec les deux interférents, il en est de même pour la fonction amine. Par ailleurs, on note une meilleure sélectivité pour le levier nanostructuré que pour le levier fonctionnalisé avec la molécule d'amine. La molécule n'apporte donc pas de sélectivité supplémentaire au levier nanostructuré, elle améliore considérablement sa sensibilité.

4.2.3 Test avec une molécule à plusieurs sites terminaux

Un test de détection a été effectué sur un levier fonctionnalisé avec une molécule comprenant trois sites actifs dans sa structure pour augmenter davantage l'efficacité des microleviers. La molécule choisie pour effectuer ce test a pour nom générique, l'acide gallique (acide 3,4,5-trihydroxybenzoïque), elle comprend trois fonctions donneuses de liaisons (alcool) qui sont directement liées au cycle aromatique (Figure IV.23). Le levier a été fonctionnalisé dans les mêmes conditions décrites pour les autres molécules, puis il a été soumis à un flux contenant 105 ppm de DMMP pendant 10 minutes.

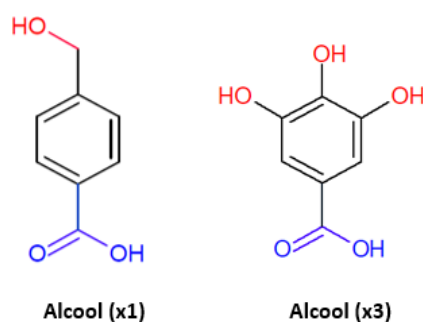


Figure IV.23 : Structure chimique de deux molécules contenant différents nombres de fonctions actives pour la reconnaissance des OPs

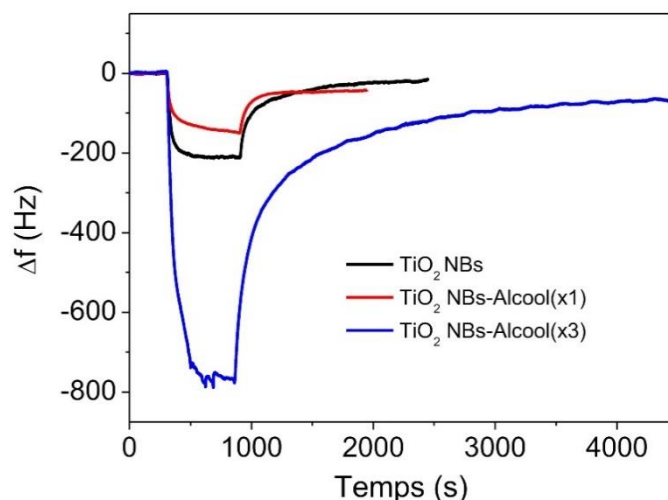


Figure IV.24: Evolution de la fréquence de résonance en fonction du temps des leviers nanostructurés et fonctionnalisés exposés à un flux de 105 ppm de DMMP ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) pendant 10 minutes dans une chambre de détection chauffée à 30°C

Le microlevier fonctionnalisé avec la molécule possédant 3 sites actifs conduit à une chute de fréquence de -775 Hz. Elle est pratiquement 4 fois plus importante que la chute du levier nanostructuré (- 200 Hz). La sensibilité de ce levier est aussi meilleure par rapport à celle d'un levier possédant un seul site d'alcool après greffage. Ce bon résultat s'expliquerait non seulement par la présence de trois fonctions alcool capables de former simultanément des interactions hydrogène avec plusieurs molécules de DMMP, mais aussi par une réactivité plus marquée des fonctions alcool de cette molécule. Les trois fonctions alcool communiquent directement avec le cycle aromatique et le site d'ancrage. Ceci pourrait aussi confirmer que la faible réponse obtenue pour la molécule possédant une seule fonction alcool serait due à sa faible réactivité puisqu'elle est séparée du noyau aromatique par un CH_2 . Ce **levier modifié avec les trois fonctions alcools** est celui qui présente **la meilleure sensibilité dans ces travaux**. Il sera également testé à différentes concentrations de DMMP.

4.3 Tests à différentes concentrations de DMMP et estimation de la limite de détection

Pour évaluer la limite de détection du levier nanostructuré et fonctionnalisé avec la molécule de trialcool, différentes concentrations de DMMP variant de 10 à 105 ppm ont été générées dans la chambre de détection. Précisons que ces concentrations ont toutes été générées en fixant la température du saturateur de DMMP à 19°C et en utilisant différentes boucles de dilution.

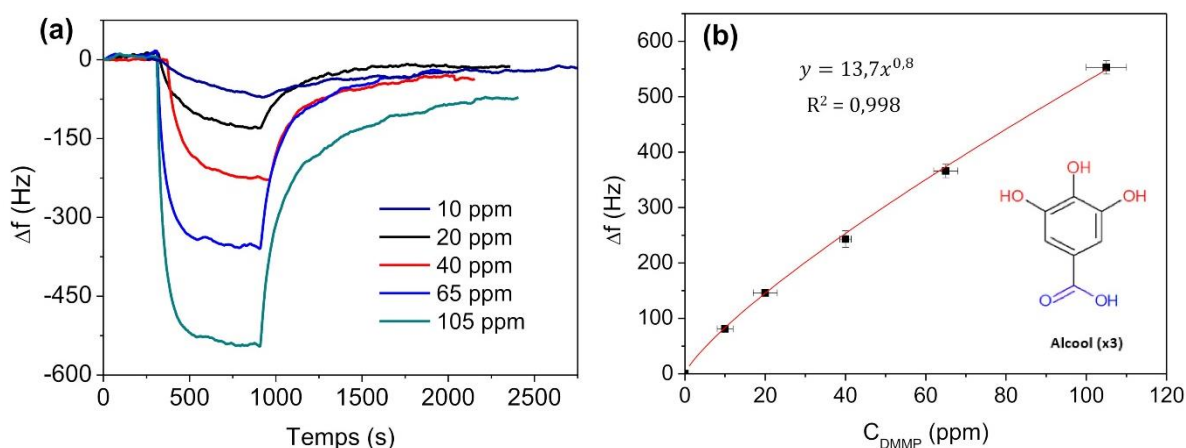


Figure IV.25 (a) Résultats des tests de détection pour différentes concentrations de DMMP (flux de 50 mL.min⁻¹) générées sur un microlevier nanostructuré et fonctionnalisé avec un trialcool dans une chambre de détection chauffée à 30 °C (b) Chute de fréquence obtenue en fonction de la concentration du simulant dans la chambre.

Comme attendu, on note une augmentation de Δf pour ce microlevier nanostructuré et fonctionnalisé lorsque la concentration de DMMP dans la chambre devient plus grande. Les chutes de fréquences varient de -71 à -546 Hz. Ce capteur possède **une bonne réversibilité** et **un temps de réponse rapide**. Ces chutes de fréquences ont été corrélées à la concentration de DMMP grâce à un fit réalisé sur le logiciel Origin. Dans la gamme de concentrations testées, il apparaît une évolution croissante de la chute de fréquence en fonction de la concentration. L'équation de la courbe obtenue permettra d'estimer la limite théorique de détection de ce microlevier.

On estime que le signal (chute de fréquence de résonance) est proportionnel à trois fois le bruit statistique d'un microlevier. Dans notre cas, le bruit du levier testé à différentes concentrations est d'environ ± 2 Hz, ceci signifie que la plus petite chute de fréquence de résonance que l'on peut mesurer avec précision est de 6 Hz. En se basant sur ces considérations, la limite de détection extrapolée à partir de l'équation reliant la concentration du DMMP et la chute de fréquence (Figure IV.25b) serait de l'ordre de 350 ppb pour un seul levier nanostructuré et fonctionnalisé.

Le modèle combinant les deux fonctions exponentielles représenté dans la figure IV.17 a été appliqué sur les différentes courbes de détection de ce levier exposé à différentes concentration de DMMP. Les constantes de temps extraites des fits sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau IV.7 : Résultats des fits appliqués sur les courbes de fréquence du microlevier soumis à différentes concentrations de DMMP (flux 50 mL.min⁻¹) dans une chambre à 30 °C

C _{DMMP} (ppm)	Adsorption		Désorption	
	t ₁ (s)	t ₂ (s)	t ₁ (s)	t ₂ (s)
10	132,8	420,6	144,2	1476,6
20	36,8	188,2	30,8	209,8
40	36,1	144,5	72,5	450,6
65	37,3	144,6	66,5	420,2
105	29,8	114,2	66,4	524,8

On constate que les constantes t_2 de la phase adsorption diminuent avec l'augmentation de la concentration. L'adsorption du DMMP s'effectue donc beaucoup plus rapidement lorsqu'il y a de fortes doses et est ralentie à faible dose de simulant dans la chambre. Une limitation diffusionnelle du DMMP pourrait être l'origine de ce changement de cinétique. A basse concentration, la diffusion des molécules dans un film faiblement poreux est limitée. De plus, les faibles concentrations de DMMP ne sont peut-être pas suffisantes pour saturer tous les sites disponibles à la surface de la nanostructure pendant la durée de la mesure (10 minutes), puisqu'aucun palier n'est réellement atteint en dessous de 40 ppm. Ceci est aussi confirmé par l'obtention des constantes t_1 et t_2 élevées à basses concentrations pendant la phase d'adsorption.

Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'évaluer l'efficacité de microleviers nanostructurés et fonctionnalisés vis à vis de la détection d'un simulant d'organophosphoré (DMMP) en phase gazeuse.

Dans un premier temps, nous avons suivi l'évolution des caractéristiques mécaniques (fréquence de résonance, masse) des microleviers de Si qui ont subi divers traitements pour la modification chimique de leurs surfaces. Il ressort des résultats obtenus que, les conditions de synthèse en milieu solvothermale n'affectent pas la fréquence de résonance des leviers. Seul l'ajout du précurseur de titane dans la solution et la croissance des NBs durant la synthèse diminuent la fréquence de résonance du levier par ajout d'une masse de TiO₂. La masse des NBs qui croissent sur le levier varie en fonction de la concentration de précurseur utilisé, celle-ci est comprise entre 109 et 217 ng.

Ensuite, un système de génération a été mis au point et calibré par GC-MS pour délivrer de façon contrôlée un flux de DMMP ou d'interférents dans la chambre de détection. Ce pilote a permis d'évaluer les performances en détection de divers microleviers nanostructurés par des NBs et modifiés chimiquement par des petites molécules organiques. Il a été observé pour des leviers nanostructurés, une chute de fréquence de résonance lorsque celui-ci est mis en contact avec une concentration de 105 ppm de DMMP. En revanche, aucune chute n'est relevée pour un levier nu ou un levier recouvert par une couche de titane métallique oxydé. Ce résultat a

permis de conclure que **la nanostructure apporte une meilleure sensibilité au levier**. Les tests ont été répétés successivement trois fois sur les mêmes leviers et des chutes de fréquence reproductibles sont obtenues, démontrant ainsi la formation d'interactions faibles avec le DMMP et **la réversibilité de ces microleviers nanostructurés**.

Les caractéristiques géométriques de la nanostructure ont ensuite été modifiées en variant les conditions de synthèse, notamment la température de synthèse solvothermale. Ceci a permis de montrer qu'une température de 150 °C conduit à des NBs de 3 μm présentant les meilleures performances en détection. L'augmentation de la longueur des NBs par différents ajouts de TTIP n'a curieusement pas permis d'augmenter la sensibilité des leviers. Des hypothèses sur la plus forte compacité du film ou la plus forte agglomération des NBs causées par le traitement thermique ont été émises pour expliquer cela. Par ailleurs, un essai de détection avec un levier modifié par des cristaux d'anatase a montré que la sensibilité du levier n'est pas uniquement liée à la surface de capture mais aussi à sa chimie de surface. En ce qui concerne les leviers nanostructurés dans divers solvants (EtOH, EG, H₂O), ils ont montré des sensibilités différentes pour la détection des OPs. La structure Rut-EtOH constituée de NBs présente une meilleure efficacité (-160 Hz) que les nanoaiguilles de Rut-EG (-113 Hz) et que des bâtonnets de la structure Rut-H₂O (-30 Hz). Ceci a été justifié par la plus grande surface active des NBs de rutile préparés dans l'éthanol.

La fonctionnalisation des nanostructures à base de NBs de TiO₂ ayant subi un traitement thermique (450°C, 1h) n'a pas conduit à une amélioration de la réponse en détection, à cause de ce traitement post-synthèse qui favoriserait une perte des fonctions -OH du TiO₂ ou une distribution inhomogène des molécules greffées ultérieurement en surface. La suppression de cette étape après la synthèse des NBs a conduit, d'une part, à l'obtention de leviers nanostructurés plus performants, $\Delta f = -200$ Hz pour le levier non recuit comparé à -160 Hz pour le levier recuit. D'autre part, la présence de molécules d'oxime greffées à la surface du levier nanostructuré non recuit a permis d'améliorer davantage la sensibilité du microlevier (-369 Hz).

Différentes fonctions actives ont ensuite été investiguées, nous avons constaté que **le groupe de molécules le plus efficace** est celui constitué de **donneurs de liaisons hydrogène**. Une chute de fréquence de -606 Hz pour le levier fonctionnalisé avec **la molécule d'amine** et de -775 Hz pour le levier modifié avec **l'acide gallique (le trialcool)** est obtenue. Ces fonctions chimiques pourraient permettre la formation de liaisons hydrogène plus fortes avec le DMMP. Les leviers fonctionnalisés avec l'oxime et l'hydrazone ont montré des chutes de fréquences ($\Delta f = -369$ et -300 Hz), du même ordre de grandeur que le levier modifié par la molécule fluorée ($\Delta f = -310$ Hz). Quant au levier fonctionnalisé avec la molécule possédant un site alcool, une chute de fréquence $\Delta f = -155$ Hz, inférieure à celle du levier nanostructuré a été obtenue. D'après la configuration de cette molécule, nous avons justifié cela par l'absence de communication électronique entre la fonction alcool et la surface qui pourrait affaiblir la réactivité de l'alcool dans la formation de ponts hydrogène. Il a été également observé une cinétique de détection (adsorption et désorption) plus lente pour les molécules donneuses de

liaisons hydrogène que pour la molécule de CF_3 (accepteur de liaison hydrogène), soulignant la différence de réactivité de ces groupements chimiques.

Le levier recouvert par les NBs de TiO_2 et le levier nanostructuré et fonctionnalisé avec la molécule d'amine ont de plus démontré **une bonne sélectivité pour les organophosphorés** car de faibles chutes de fréquences sont obtenues pour de fortes doses d'interférents (acétone, éthanol). Comme attendu, une augmentation linéaire de la chute de fréquence du levier en fonction de la concentration de DMMP a été obtenue. Ceci a permis d'estimer **la limite théorique de détection** d'un levier fonctionnalisé avec trois fonctions alcool, en tenant compte du rapport signal sur bruit et de la pente de l'équation de droite, **elle serait d'environ 350 ppb pour un seul levier exposé**. Ce résultat exprime la bonne sensibilité du capteur nanostructuré et fonctionnalisé par rapport à un microlevier nu pour la détection des OPs en phase gazeuse.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

L'augmentation de la menace terroriste et plus spécifiquement, de la menace chimique, nécessite le développement de techniques de détection sensibles, sélectives, rapides, portables et fiables vis-à-vis des agents chimiques de guerre (Sarin, Soman, Tabun et VX). Ces agents chimiques, principalement constitués de neurotoxiques organophosphorés (OPs) présentent une très forte dangerosité à basse concentration, de l'ordre de la dizaine à la centaine de ppb. Diverses techniques sont reportées dans la littérature pour l'analyse ou la détection en phase gazeuse de ces OPs, cependant aucune d'entre elles ne satisfait complètement les critères idéaux d'un capteur fiable et efficace sur site. Dans ces travaux de thèse, la nanostructuration et la fonctionnalisation de surfaces ont été développées pour conférer une meilleure efficacité à un capteur micromécanique de type microlevier, pour la détection des OPs dans l'air. L'utilisation de microleviers s'avère particulièrement intéressante pour la quantification de traces car ils sont capables de détecter de très faibles variations de masses (de l'ordre de l'attogramme) difficilement détectables par d'autres techniques. D'autre part, ils peuvent être fabriqués en masse, et peuvent être facilement miniaturisés pour une future intégration dans un système de détection mobile.

Dans la première partie (**chapitre 1**), une étude bibliographique synthétique relative aux différentes notions abordées dans cette thèse a été présentée. Les différentes classes d'agents chimiques, leurs propriétés et leurs effets sur la santé ont été évoqués. Les neurotoxiques OPs sont répertoriés comme étant les plus dangereux des agents chimiques. Le mécanisme d'action des neurotoxiques OPs sur l'homme a été spécifiquement détaillé. Ces derniers agissent au niveau du système nerveux en bloquant l'action d'une enzyme, notamment l'acétylcholinestérase dans l'exercice de sa fonction principale. Les principales méthodes de détection utilisées au laboratoire et sur le terrain pour la détection des OPs ont été décrites, et comparées en fonction de leurs performances, à savoir la sensibilité, la limite de détection, la sélectivité, la portabilité ou le temps de réponse. Enfin, les microleviers, qui sont les capteurs employés dans cette thèse ont été plus spécifiquement décrits.

Le **deuxième chapitre** a porté sur l'étude de la nanostructuration des microleviers par voie (solvo)hydrothermale. Nous avons choisi le TiO_2 pour nanostructurer la surface des microleviers pour ses propriétés de surface adéquates (densité OH élevée), sa bonne stabilité thermique et sa bonne stabilité chimique qui rend possible sa fonctionnalisation. Ainsi, une analyse bibliographique du TiO_2 a été présentée dans la première partie du chapitre, les propriétés, les applications et les méthodes de synthèse du dioxyde de titane y sont abordées. Dans la seconde partie, l'étude de la nanostructuration a été présentée, celle-ci a débuté sur des substrats centimétriques modèles de Si pour l'optimisation des conditions de synthèse des nanostructures de TiO_2 . Au préalable, une couche de germes a été déposée par immersion des substrats dans un sol de TiCl_4 pour favoriser l'adhérence de la nanostructure de TiO_2 sur le Si. Ensuite, le substrat obtenu a été immergé dans une solution contenant le TTIP (précurseur de TiO_2), l' HCl et l' H_2O pour réaliser la synthèse par voie hydrothermale à 150 °C pendant 8h. L'analyse structurale et morphologique des substrats nanostructurés a été effectuée par DRX,

MEB et MET. Il a été observé à la surface du Si, des bâtonnets de 4 μm de long et d'environ 440 nm de largeur, organisés sous forme de fleurs et qui sont cristallisés sous la forme rutile. La présence d'HCl favorise la formation du rutile, et l'adsorption sélective des ions chlorures sur les facettes (110) des cristallites de rutile est à l'origine de sa croissance sous forme de bâtonnets. Nous avons ensuite constaté qu'en substituant une certaine quantité d'HCl par H_2SO_4 des cristaux d'anatase mesurant environ 200 nm de largeur et de faible épaisseur (560 nm) pouvait être obtenue. Cependant, l'étude paramétrique de la synthèse d'anatase n'a pas permis l'obtention de structure de grande surface active, pour une bonne efficacité en détection. C'est ainsi que la synthèse des bâtonnets de rutile a été étudiée plus en détail, car des structures de plus grande surface de collecte pouvaient ainsi être obtenues. Il a fallu au préalable déterminer la couche d'accroche la plus appropriée pour une meilleure adhésion de la nanostructure de TiO_2 à la surface du Si, car celle à base de TiCl_4 conduisait à des films très peu adhérents. Ceci a été justifié par l'inhomogénéité de la pré-couche de TiCl_4 et la faible densité des nucléis déposés à la surface du Si.

Ainsi, d'autres méthodes de dépôt en solution (dip-coating) et par voie physique (pulvérisation cathodique) ont été testées. La couche de titane déposée par pulvérisation cathodique, puis calcinée à 800 °C, s'est montrée la plus adaptée pour l'obtention d'un film de NBs de rutile homogène et fortement lié au support. L'étude paramétrique de la synthèse des NBs de rutile a mis en évidence le rôle joué par chaque paramètre dans la croissance de la nanostructure. Les résultats obtenus ont montré que la morphologie et la taille des bâtonnets pouvaient être contrôlées en variant différents paramètres de synthèse. La température de synthèse affecte simultanément la longueur et la largeur des NBs et donc la surface active des nanostructures. Le solvant de synthèse a un impact considérable sur la morphologie des structures. Ainsi, trois nanostructures principales de TiO_2 ont été synthétisées, celles-ci résultent d'une synthèse en milieu hydrothermale et de deux synthèses dans les conditions solvothermales (EtOH et EG). La nanostructure Rut- H_2O possède une faible orientation cristalline et un faible degré d'alignement des NBs (0,62 μm / 21 nm) présageant de ce fait, une faible surface active. Pour la structure Rut-EG, elle est formée de nano-aiguilles (1,3 μm / 13,5 nm) verticalement alignées à la surface et orientées préférentiellement selon l'axe *c*. La structure de TiO_2 présentant les caractéristiques les plus intéressantes est celle préparée dans l'éthanol. Elle est constituée de NBs (2,0 μm / 15,7 nm) verticalement alignés et de structure monocristalline. Des mesures de surface par BET Kr ont montré que la surface active développée par un film de référence Rut-EtOH est de 1018 cm^2/cm^2 Si, comparé à 493 cm^2/cm^2 de Si pour la structure Rut-EG. Le volume de TTIP est le paramètre qui a permis d'augmenter drastiquement la longueur des NBs. Des NBs mesurant 2 à 9,5 μm de long et une largeur moyenne de 14 nm ont été obtenus avec des volumes de précurseur compris entre 0,25 et 3 mL de TTIP dans l'éthanol. La durée de synthèse a plutôt une influence sur la largeur des NBs, des structures plus compactes sont obtenues pour de courtes durées (2 ou 3h). Par contre, la longueur des NBs reste quasiment identique, quelle que soit la durée de synthèse, indiquant une croissance latérale favorisée dans ces conditions.

Le transfert de la synthèse en présence d'éthanol sur des microleviers a nécessité quelques ajustements sur la quantité de précurseur de titane, afin de retrouver une morphologie similaire à celle obtenue sur substrats centimétriques. Ainsi, la synthèse de référence retenue est préparée dans les conditions suivantes : un mélange comprenant **0,5 mL de TTIP, 15 mL d'HCl, 15 mL d'EtOH, 0,5 mL d'Et₃NCl** chauffé dans une étuve pendant une durée de **8h à 150 °C**. Les autres nanostructures synthétisées à partir d'autres solvants (H₂O et EG) ont également été parfaitement reproduites sur les leviers. L'obtention d'une structure de TiO₂ sur les deux faces du microlevier à lecture optique a été l'aspect limitant majeur de cette nanostructuration. Ceci pose en effet des problèmes pour la réflexion du faisceau laser nécessaire pour la lecture et le suivi de la fréquence de résonance. Les solutions testées ont été non concluantes et ont, de ce fait, suscité un intérêt pour une approche de synthèse top down conduisant à la production en masse de microleviers piézorésistifs nanostructurés. Pour ce faire, l'optimisation de la synthèse des NBs de TiO₂ sur des wafers de Si de 3 pouces, étape indispensable pour la fabrication des leviers à lecture piezoresistive a aussi été réalisée dans cette thèse. Une morphologie de nanostructure identique à celle des deux autres supports (microleviers et morceaux centimétriques) a été obtenue pour ces substrats de plus grande taille, démontrant ainsi la bonne maîtrise et la versatilité de la méthode de synthèse optimisée dans ces travaux.

Le **chapitre 3** a abordé l'étude de la fonctionnalisation des nanostructures de TiO₂ et leurs interactions avec une molécule analogue aux organophosphorés (DMMP). Dans la première partie de ce chapitre, les différentes molécules bi-fonctionnelles qui seront susceptibles de s'accrocher, d'une part, à la surface du TiO₂ *via* un acide carboxylique et d'autre part, aux OPs grâce à une fonction terminale réactive ont été présentées. Nous avons choisi des molécules comprenant une fonction terminale donneuse de liaison hydrogène (amine, alcool) et des molécules possédant un groupement fortement nucléophile (oxime, hydrazone) pouvant interagir avec le centre phosphoré très pauvre en électrons de l'OPs. Enfin, une molécule comprenant une fonction fluorocarbonée (CF₃), acceptrice de liaison hydrogène. Toutes ces molécules ont été préalablement greffées à la surface d'une poudre de référence d'anatase (UV100). La caractérisation par IR des différents matériaux modifiés a indiqué que le greffage était de nature bidentate chelatant et que les vibrations des liaisons des fonctions actives respectives de chaque molécule, sont clairement identifiées à la surface des poudres. Ensuite, le greffage a été transféré sur des substrats de Si nanostructurés. La présence de groupements terminaux spécifique à chaque molécule a été mise en évidence par IR, ainsi que l'identification d'une liaison bidentate chelatant avec la surface des NBs, ces résultats ont également été corroborés par spectroscopie Raman. Une analyse par EDS-MET d'un morceau de film fonctionnalisé avec des molécules contenant du fluor (ou de l'iode) a permis de confirmer la bonne homogénéité du greffage sur toute la longueur des NBs.

Un deuxième point de ce chapitre a consisté à déterminer la quantité de molécules greffées à la surface des nanostructures. Pour ce faire, la liaison bidentate formée à la surface du TiO₂ a été hydrolysée en milieu basique, et les molécules libres ont été dosées par UV-vis en suivant l'absorption de la transition π - π^* du cycle aromatique. Le greffage des différentes molécules (oxime, alcool, hydrazone, amine, CF₃) à la surface de la nanostructure de référence

(Rut-EtOH) s'effectue avec formation au maximum d'une monocouche. Un taux de recouvrement inférieur à 1ML a été obtenu pour les différentes molécules. Nous avons ensuite montré qu'il était possible de moduler la surface active des structures en variant les conditions de synthèse pour améliorer la densité de greffage. Les tests de greffage de la molécule d'oxime réalisés avec des NBs préparés à différentes températures et dans différents solvants ont permis de sélectionner une température optimale de 150 °C et l'éthanol comme étant le solvant le plus adéquat pour l'obtention de structures présentant un nombre de sites actifs élevé. C'est finalement le volume de TTIP qui a été le paramètre de synthèse permettant d'obtenir des structures de plus grande surface spécifique ($L = 9,5 \mu\text{m}$ et $l = 14,7 \text{ nm}$) pour une bonne capacité de greffage des molécules d'oxime. Nous avons également montré que, les NBs de faible largeur synthétisés en diminuant la durée de synthèse, possédant la plus grande surface théorique conduisent à de faible taux de recouvrement. Ceci a été justifié par la formation d'un film plus compact pour ces NBs qui empêche la diffusion des molécules d'oxime.

Nous avons ensuite essayé de quantifier par XPS, les groupements OH à la surface des trois nanostructures principales de cette thèse (Rut-EtOH, Rut-EG, Rut-H₂O), cependant la décomposition du pic des fonctions -OH est délicate. Il a été noté, une quantité d'oxygène de surface plus faible pour la structure Rut-EtOH par rapport aux autres structures. Ceci a été justifié par la forte orientation cristalline des NBs de Rut-EtOH qui exposent préférentiellement les facettes cristallines pauvres en oxygène. Nous avons montré, grâce à une analyse XPS de différents monocristaux fonctionnalisés avec la molécule fluorée, la face cristalline sur laquelle les molécules se lient préférentiellement. Cette facette orientée (110) est celle retrouvée sur la face latérale des NBs synthétisés dans l'éthanol (Rut-EtOH).

Enfin, les mécanismes d'interactions entre le DMMP et la poudre de référence de TiO₂ avec et sans molécules greffées (oxime, alcool, amine, CF₃) ont été investigués par des mesures IR *in situ* sous vide. Il ressort de ces analyses, que le DMMP s'adsorbe à température ambiante de manière non dissociative, sans élimination de substituants, avec formation de liaison hydrogène dont la force varie selon la nature du site actif. Cette liaison semble plus forte dans le cas où les groupements de surface sont constitués de fonctions donneuses de liaisons hydrogène (alcool, amine ou oxime). Nous avons aussi constaté que le DMMP ne se désorbe pas de la surface à température ambiante, mais à plus haute température, avec formation d'une liaison méthylphosphate à la surface, quel que soit l'échantillon testé. Une analyse similaire, mais en atmosphère ambiante a été réalisée sur des substrats nanostructurés, le mécanisme d'adsorption à la surface des NBs de rutile semble similaire à celui des poudres d'anatase, il y a formation de liaison hydrogène avec la molécule de DMMP. En revanche, la désorption du DMMP a été observée à température ambiante et dans l'air pour ces substrats nanostructurés.

Dans le **dernier chapitre**, l'évaluation des performances des microleviers nanostructurés et fonctionnalisés vis-à-vis de la détection du DMMP a été présentée. Avant d'effectuer les tests de détection, nous avons investigué l'impact des différentes étapes de la synthèse dans les conditions solvothermales sur les caractéristiques mécaniques des microleviers. Il découle des résultats obtenus que, les conditions de synthèse n'affectent pas la

fréquence de résonance des leviers. Seul l'ajout du précurseur de titane dans la solution et donc la croissance des NBs sur le levier entraînent une diminution de la fréquence de résonance du levier due à la masse de TiO_2 . Le système de génération mis au point dans ces travaux a été calibré par GC-MS pour délivrer de façon contrôlée un flux de DMMP de concentration connue et variable pour réaliser les mesures de détection. Il a été observé pour des leviers nanostructurés, une chute de fréquence de résonance lorsque celui-ci est mis en contact avec 105 ppm DMMP. En revanche, aucune chute n'est relevée pour un levier nu ou pour un levier recouvert par une couche de titane métallique oxydé. Ce résultat a permis de conclure que la nanostructure confère une meilleure sensibilité au levier par augmentation de la surface active, comme envisagé. Les tests ont été répétés successivement trois fois sur les mêmes leviers et des chutes de fréquences reproductibles sont obtenues, démontrant ainsi la formation d'interactions faibles avec le DMMP et la réversibilité de ces microleviers nanostructurés.

L'impact de la morphologie et des caractéristiques géométriques de la nanostructure a ensuite été examiné en variant quelques conditions de synthèse. Cette étude a permis de montrer qu'une température de 150 °C conduit à des NBs de 3 μm présentant les meilleures performances en détection, due à la plus grande surface de collecte développée. En ce qui concerne les leviers nanostructurés dans divers solvants (EtOH, EG, H_2O), ils ont montré un Δf de -160, -113, -30 Hz respectivement pour le levier recouvert par les NBs de Rut-EtOH, le levier structuré par des nanoaiguilles de Rut-EG et le levier recouvert par les bâtonnets de la structure Rut- H_2O . Les structures Rut-EtOH et Rut-EG sont très intéressantes pour la détection des OPs, ceci se justifie par leurs plus grandes surfaces de capture. L'étude de la cinétique de détection de ces leviers, grâce à un fit combinant des fonctions exponentielles, a montré que l'adsorption ou la désorption sont régies par deux mécanismes distincts. Une cinétique plus rapide a été associée aux phénomènes se produisant à l'extrême surface des NBs et une cinétique plus lente est reliée aux phénomènes ayant lieu dans la porosité du film. Les problèmes de diffusion du DMMP dans de ces films faiblement poreux pourraient expliquer la deuxième cinétique plus lente des deux phases.

Les tests de détection avec ces trois leviers nanostructurés (Rut-EtOH, Rut-EG, Rut- H_2O) fonctionnalisés avec une molécule d'oxime a conduit à une diminution de 50 % de la réponse en détection. Ceci a été expliqué par le traitement thermique post-synthèse (450°C, 1h) des leviers structurés qui favoriserait une réduction du nombre de site actifs du TiO_2 (perte des fonctions -OH) et/ou par une distribution inhomogène des molécules greffées ultérieurement en surface. Ceci a été confirmé en supprimant ce recuit après la synthèse, le levier nanostructuré sans traitement thermique a montré de meilleures performances ($\Delta f = -200$ Hz), comparé à $\Delta f = -160$ Hz pour le levier recuit. D'autre part, la présence de molécules d'oxime greffées à la surface du levier nanostructuré non recuit a permis d'améliorer davantage la sensibilité du microlevier, une chute de -369 Hz est obtenue pour ce levier fonctionnalisé.

Plusieurs fonctions actives ont ensuite été investiguées, nous avons constaté que les leviers fonctionnalisés avec les molécules ayant des groupements donneurs de liaisons hydrogène sont plus sensibles aux OPs. Des chutes de fréquence de -606 Hz pour la molécule d'amine et -775 Hz pour la molécule contenant trois fonctions alcool ont été obtenues. Ces

fonctions chimiques pourraient permettre la formation de liaisons hydrogène plus forte avec le DMMP. Les leviers fonctionnalisés avec l'oxime et l'hydrazone ont montré des chutes de fréquences ($\Delta f = -369$ et -300 Hz) du même ordre de grandeur que le levier modifié par la molécule fluorée ($\Delta f = -310$ Hz). Quant au levier fonctionnalisé avec la molécule possédant un site alcool, une chute de fréquence $\Delta f = -155$ Hz, inférieure à celle du levier nanostructuré a été obtenue. Nous avons justifié cela par l'absence de communication électronique entre la fonction alcool et la surface qui pourrait affaiblir la réactivité de l'alcool dans la formation de ponts hydrogène. Une cinétique de détection (adsorption et désorption) plus lente a été observée pour les fonctions donneuses de liaisons hydrogène et les fonctions nucléophiles que pour la fonction acceptrice de liaison hydrogène (CF_3), soulignant ainsi la différence de réactivité de ces groupements chimiques. Ceci est en accord avec les études mécanistiques présentées dans le chapitre 3.

Le levier recouvert par les NBs de TiO_2 et le levier nanostructuré et fonctionnalisé avec la molécule d'amine ont de plus démontré une bonne sélectivité vis-à-vis des organophosphorés, car de faibles chutes de fréquences sont obtenues pour de fortes doses d'interférents (acétone, éthanol). La nanostructure est apparemment plus sélective vis-à-vis des OPs que la molécule d'amine. L'étude de la réponse du capteur en fonction de différentes concentrations du simulant a permis de définir la relation liant les deux grandeurs. Une augmentation linéaire de la chute de fréquence en fonction de la concentration de DMMP a été obtenue. Ceci a permis d'estimer la limite théorique de détection du levier fonctionnalisé avec trois fonctions alcool, en tenant en compte le rapport signal sur bruit et de la pente de l'équation de droite. La limite serait d'environ 350 ppb. Ce résultat exprime la bonne sensibilité du capteur nanostructuré et fonctionnalisé par rapport à un microlevier nu pour la détection des OPs en phase gazeuse. Cependant, cette limite de détection obtenue pour un levier unique est encore largement supérieure aux seuils IDLH des OPs (30 ppb pour le Sarin), soulignant que des améliorations doivent être encore effectuées pour abaisser ce seuil. Néanmoins, une sensibilité encore meilleure pourrait être attendue vis-à-vis des agents réels car ils possèdent des centres phosphorés beaucoup plus réactifs que celui du DMMP.

Ainsi, dans ce travail, la nanostructuration des microleviers par voie douce dans les conditions hydro(solvo)thermales avec des structures de TiO_2 a été développée et optimisée pour la première fois. Nous avons montré qu'il était possible de bien contrôler la synthèse des NBs de TiO_2 pour l'obtention de leviers nanostructurés efficaces, réversibles, sélectifs et sensibles vis-à-vis du DMMP, comparé à un levier nu. Plusieurs techniques ont ensuite permis d'identifier et de quantifier différentes molécules actives greffées de façon homogène sur l'ensemble des substrats nanostructurés et sur une poudre de référence. L'étude mécanistique des interactions du DMMP avec le TiO_2 a été réalisée et des résultats intéressants qui rendent compte de la nature des interactions ont aussi été mis en évidence dans ces travaux. Les résultats de détection sont encourageants et ouvrent certainement la voie vers le développement de nouvelles structures multifonctionnelles de grande surface active pour la reconnaissance des OPs.

Perspectives

Toutefois, pour compléter, améliorer et valoriser ce travail, il serait intéressant :

- D'étudier la stabilité dans le temps des microleviers nanostructurés et fonctionnalisés développés dans ces travaux. Pour cela, il faudra faire plusieurs cycles d'adsorption du DMMP pour évaluer la stabilité dans le temps et la durée de vie des capteurs. Ceci donnera aussi des informations sur la stabilité des molécules greffées.
- De réaliser d'autres tests de sélectivité sur ces leviers, en mettant le DMMP en compétition avec différents taux d'humidité ou avec des interférents comme les hydrocarbures, le méthanol, le benzène qui sont des composés susceptibles d'être retrouvés dans des conditions réelles. Pour cela, il est envisagé pour la suite de ces travaux de mettre en place un système de génération capable de délivrer de façon contrôlée des flux contenant des mélanges de gaz de teneurs bien définies dans la chambre de détection. Il faudra également comparer de façon plus complète la sélectivité des microleviers nanostructurés avec les microleviers fonctionnalisés avec les autres molécules (oxime, CF_3 , alcool, trialcool, hydrazone).
- De finaliser la fabrication à plus grande échelle des microleviers piézorésistifs nanostructurés, avec les structures présentant les meilleures efficacités en détection des OPs. La structure Rut-EG a montré une bonne sensibilité ainsi que la structure Rut-EtOH. L'étape suivante serait alors d'effectuer des tests de détection avec ces microleviers piézorésistifs structurés présentant à priori, une plus grande surface de capture que les microleviers optiques.
- De valider les tests de détection menés sur DMMP sur des agents réels, et d'évaluer les risques de faux négatifs et de faux positifs.
- La limite de détection atteinte avec ces microleviers optiques étant encore faible, il est nécessaire d'améliorer encore la sensibilité de ces capteurs. Dans ces travaux, les leviers d'anatase ont montré une très bonne réactivité malgré leur faible surface de capture. Une des voies d'amélioration peut être la réalisation de nanostructures exposant une plus grande surface active et de meilleure réactivité, comme l'anatase. La méthode de synthèse choisie doit être facilement transférable à grande échelle sur des leviers piézorésistifs. Les méthodes utilisant des template peuvent être envisagées pour l'obtention de nanotube d'anatase de grande surface dans les conditions hydrothermales. Des études récentes ont montré que les microleviers structurés avec des matériaux poreux de grandes surfaces spécifiques comme les MOFs (*Metal Organics Framework*) permettent d'améliorer la sensibilité vis-à-vis des OPs. Un autre point d'amélioration serait de réduire considérablement le rapport signal/bruit, le bruit pouvant être généré par le système de mesure et de suivi de fréquence de résonance des leviers (AFM). Les leviers piézorésistifs semblent produire moins de bruit que les leviers optiques. Il serait également intéressant de tester des polymères ou des molécules contenant plusieurs sites actifs, une combinaison de l'alcool-fluoré ou de l'amine-fluorée pour une meilleure sensibilité et sélectivité pourrait être envisagée, comme mentionnée dans la littérature. Les molécules formant des liaisons hydrogène sont à prioriser pour garantir la réversibilité du capteur.

- D'intégrer les leviers à un système de détection complet. Dans un tel système, il serait intéressant d'envisager l'intégration d'une série de plusieurs leviers nanostructurés et fonctionnalisés avec différentes molécules (de réactivité différente), ce qui permettrait non seulement d'augmenter considérablement la surface de capture totale et par conséquent d'augmenter davantage la sensibilité et la sélectivité du système de détection.
- Il est aussi possible d'envisager des structurations multi-échelles des microleviers avec le TiO_2 1D ou d'autres réseaux d'oxydes de morphologie unidimensionnelle, ayant des affinités vis-à-vis des OPs augmentées par rapport au TiO_2 .

ANNEXES

Listes des annexes

Annexe 1 : Images MEB des leviers nanostructurés respectivement dans l'éthylène glycol et dans l'eau

Annexe 2 : Tableau résumant les différentes fréquences de vibration des groupements fonctionnels présent à la surface du TiO_2 avant et après greffage de molécules

Annexe 3 : Spectres UV-vis des molécules libres (Alcool, Amine, Hydrazone, CF_3) dissoutes dans une solution de NaOH à pH 12 pour déterminer les courbes de calibrations.

Annexe 4 : Spectres IR des poudres fonctionnalisées avec l'amine et l'alcool exposées au DMMP (0,3 Torr) dans une cellule sous vide secondaire (10^{-5} Torr)

Annexe 5 : Images MEB des microleviers recouverts par des NBs synthétisés dans une solution avec différents volumes de précurseur de TiO_2

Annexe 6 : Tableau récapitulatif des positions des pics XPS (en eV) des structures greffées et non greffées

Annexe 7 : Mesure de surface spécifique des films de référence par BET

Annexe 1 : Nanostructures de TiO_2 synthétisées sur leviers dans une solution contenant 15 ml d'éthylène glycol (ou d'eau), 15 mL d'HCl, 0,5 mL de TTIP à 150 °C pendant 8 heures

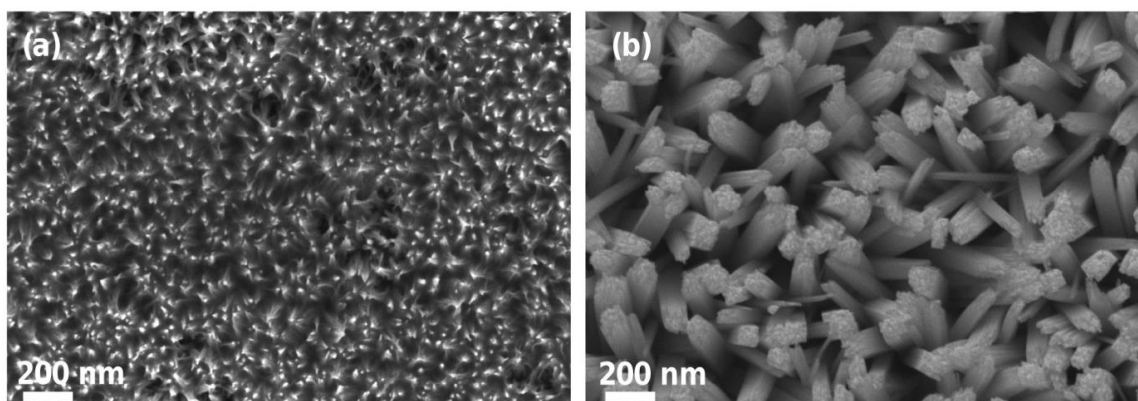


Figure A 1 : Images MEB des leviers nanostructurés dans (a) éthylène glycol, (b) eau

Annexe 2 : Tableau regroupant les fréquences de vibrations des différentes molécules greffées à la surface de la poudre d'anatase.

Fréquence de vibration (cm ⁻¹)	Indexation	Structure
935 1630 3100 3640	ν (Ti-O-Ti) δ (-H ₂ O) ν (-OH) lié ν (-OH) libre	TiO ₂
956 1417 1516 1608 1216 1594 1000	ν (Ti-O-Ti) ν_s (COO) ν_{as} (COO) ν (C=C) δ (-OH) ν (C=N) ν (N-O)	TiO ₂ -Oxime
954 1403 1503 1611 1200 1016	ν (Ti-O-Ti) ν_s (COO) ν_{as} (COO) ν (C=C) δ (-OH) ν (C-O)	TiO ₂ -Alcool
950 1396 1509 1605 1538	ν (Ti-O-Ti) ν_s (COO) ν_{as} (COO) ν (C=C) ν (N-H)	TiO ₂ -Amine
942 1414 1514 1598 1323, 1144, 1018	ν (Ti-O-Ti) ν_s (COO) ν_{as} (COO) ν (C=C) ν (C-F)	TiO ₂ -CF ₃

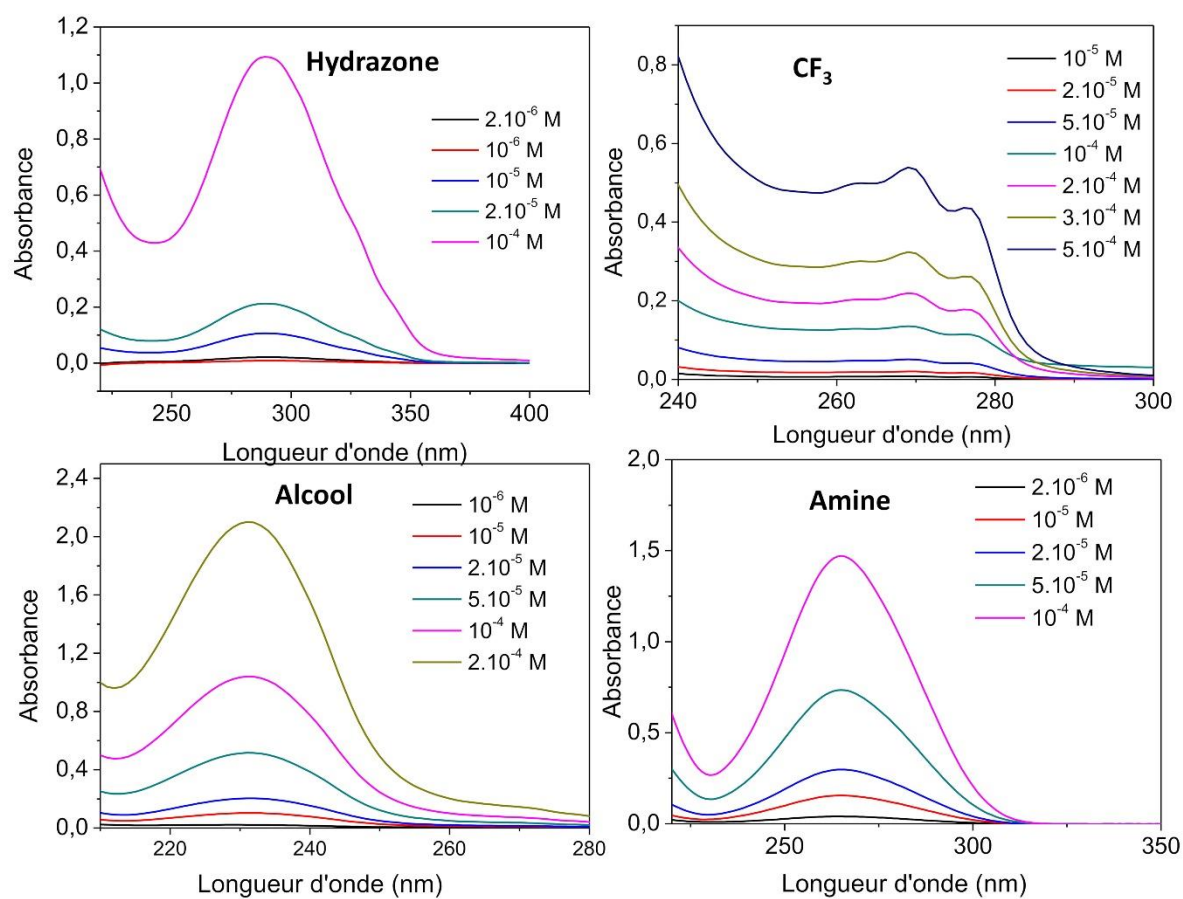
Annexe 3 : Spectres UV des différentes molécules greffées pour déterminer les courbes de calibrations

Figure A 2 : Spectres UV des molécules d'hydrazone, de CF₃, d'alcool et d'amine en fonction de la concentration. Les différentes molécules sont dissoutes dans une solution basique de NaOH à pH 12.

Annexe 4 : Mesures infrarouge *in situ* de l'adsorption du DMMP sur le TiO₂ fonctionnalisé avec la molécule d'amine et le TiO₂ fonctionnalisé avec la molécule d'alcool.

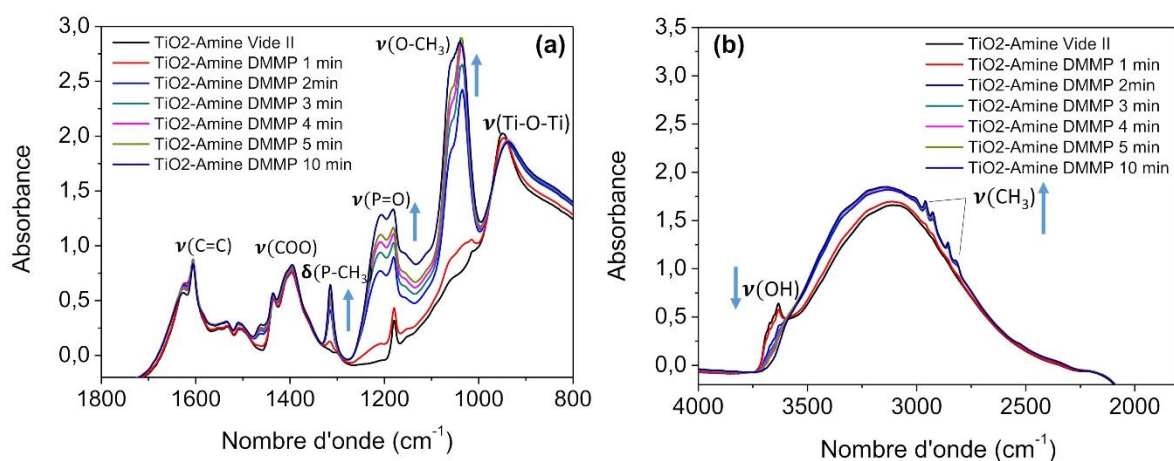


Figure A 3 : Spectres IR relevés pendant l'adsorption du DMMP du TiO₂-Amine montrant l'évolution des bandes du simulant d'OPs à la surface. Vide : 10⁻⁵ Torr, 0,3 Torr de DMMP

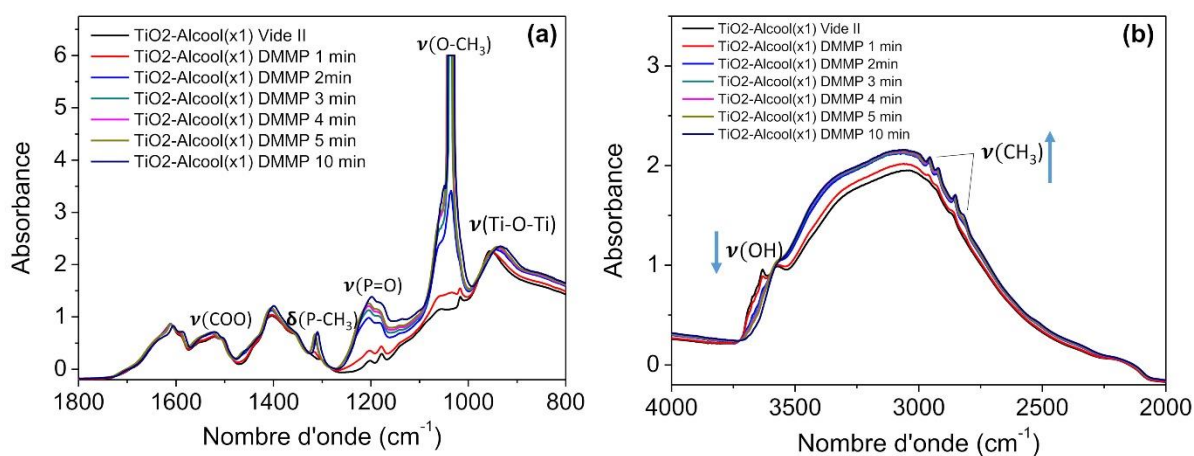


Figure A 4 : Spectres IR relevés pendant l'adsorption du DMMP du TiO₂-Alcool(x1) montrant l'évolution des bandes du simulant d'OPs à la surface. Vide : 10⁻⁵ Torr, 0,3 Torr de DMMP

Annexe 5 : Nanostructures de TiO_2 synthétisés sur leviers dans une solution contenant 15 ml d'EtOH, 15 mL d'HCl, x mL de TTIP, 0,5 mL Et_3NCl à 150 °C pendant 8 heures

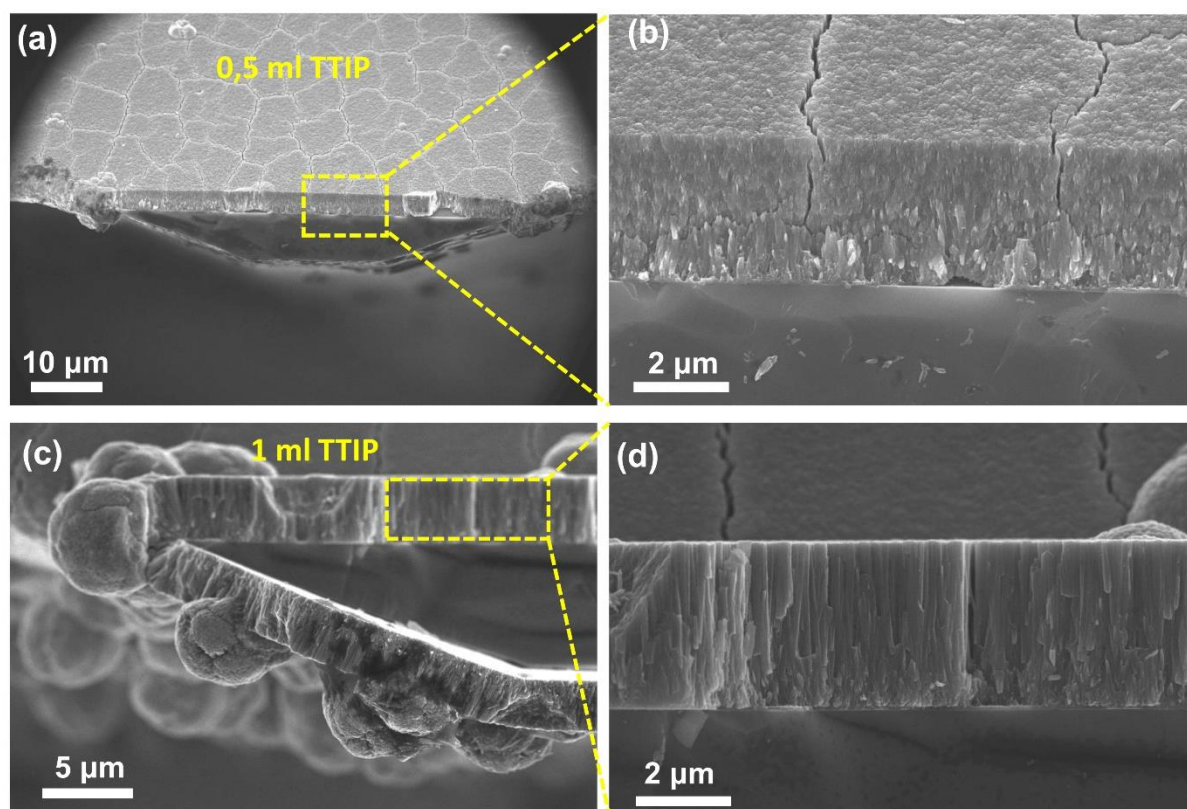


Figure A 5 : Images MEB de microleviers nanostructurés dans une solution contenant (a,b) 0,5 mL de TTIP, (c,d) 1 mL de TTIP

Annexe 6 : Tableau récapitulatif des positions des pics XPS (en eV) des structures greffées et non greffées

Echantillons	C 1s				Ti 2P		O 1s			F 1s
	C-C	C=O	C-O	C-F	Ti 2P 1/2	Ti 2P 3/2	O ²⁻	OH	H ₂ O	
Rut-EtOH	284,9	285,6	288,9		464,7	458,7	530,1	531,2	532,3	
Rut-EG	284,9	286,4	288,6		464,7	458,4	530,0	531,3	532,5	
Rut-H ₂ O	284,9	/	288,6		464,8	458,8	529,9	531,4	532,5	
Rut-EtOH-CF ₃	284,9	286,2	288,6	292,4	464,5	458,5	530,1	531,5	532,7	687,8
Rut-EG-CF ₃	284,9	/	288,4	292,5	464,8	458,7	529,7	530,8	532,2	688,0
Rut-H ₂ O-CF ₃	284,9	286,0	288,6	292,4	464,6	458,5	529,8	531,5	532,8	688,0
Rut-110-CF ₃	284,9	286,3	288,6	292,7	465,3	459,2	530,6	531,8	533,0	689,2
Rut-100-CF ₃	284,9	286,3	288,6	/	465,7	459,3	530,6	532,6	533,8	/
Rut-001-CF ₃	284,9	286,2	288,6	/	465,4	459,4	530,8	532,5	534,0	689,3

Tous les fits ont été réalisés avec le logiciel CasaXPS. Le modèle utilisé pour réaliser les fits est GL30 (un mélange de Gaussienne et de Lorentzienne). La largeur à mi-hauteur des pics de carbone a été fixée entre 1,6 et de 1,9 en fonction de chaque décomposition. Uniquement pour ces derniers, un modèle de courbes asymétriques de type LF(1,1,25,300) a été utilisé pour fiter le carbone.

Annexe 7 : Mesures de surfaces spécifiques par BET

Les mesures de surfaces spécifiques des films de référence Rut-EtOH et Rut-EG ont été réalisées par mesure d'adsorption de gaz krypton à température constante. Ces films sont respectivement synthétisés à la surface des wafers de 3 pouces dans un autoclave de 1L, suivant les conditions décrites au chapitre 2, section 4. Les wafers obtenus sont complètement recouverts par un film de nanobâtonnets (Rut-EtOH) ou un film de nano-aiguilles (Rut-EG). Des morceaux correspondant à une surface totale de $14,7 \text{ cm}^2$ de ces différents wafers nanostructurés sont introduits dans des tubes BET pour réaliser les mesures de surfaces.

Avant chaque mesure, les échantillons sont préalablement dégazés pendant 2 heures à 300°C pour éliminer toutes les espèces adsorbées à la surface. Les mesures d'adsorption ont ensuite été réalisées sur un ASAP 2000 de Micromeritics à 77 K en employant le krypton. La surface spécifique est ensuite calculée à partir de l'isotherme d'adsorption selon la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Ce gaz a été choisi car il permet de mesurer de faibles surfaces spécifiques avec une meilleure précision par rapport à l'azote. L'erreur de la mesure avec le Kr est de 5% alors qu'elle est de 10 % avec l'azote. Ces mesures ont été conduites avec Dr. Pierre Gibot du laboratoire NS3E de l'Institut de Saint-Louis, UMR 3208 (CNRS/ISL/UNISTRA).

Références bibliographiques

1. Sun, Y. & Ong, K. Y. Detection Technologies for Chemical Warfare Agents and Toxic Vapors. CRC Press (2004).
2. Hooijschuur, E. W. J., Kientz, C. E. & Brinkman, U. A. T. Analytical separation techniques for the determination of chemical warfare agents. *J. Chromatogr. A* **982**, 177–200 (2002).
3. Lion, O. Des armes maudites pour les sales guerres ? L'emploi des armes chimiques dans les conflits asymétriques. *Stratégie* 491–531 (2009).
4. La, S., Y. Buisson, J. Cavallo, J. Kowalski, C. Renaudeau, J. Tréguier, *Les risques NRBC savoir pour agir*. (2004).
5. Lepick, O. *Que sais-je ? Les Armes chimiques*. (Presses Universitaires de France - PUF, 1999).
6. Sferopoulos, R. *A Review of Chemical Warfare Agent (CWA) Detector Technologies and Commercial-Off-The-Shelf Items*. (PN, 2009).
7. OCDE, *Essai n° 425: Toxicité aiguë par voie orale: méthode de l'ajustement des doses*, Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques, Section 4, Éditions OCDE, (2008).
8. OCDE, *Essai n° 403 : Toxicité aiguë par inhalation*, Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques, Section 4, Éditions OCDE, (2009).
9. CDC - Index of Chemicals - NIOSH Publications and Products. (2018)
10. Croix-Rouge CIRC, Cinq choses à savoir sur les armes chimiques, *Com. Int.* (2018).
11. Maurice SLANSKY, François MATHEY & Maurice MAURIN. PHOSPHORE. *Encyclopædia Universalis* 14
12. Galloway, T. & Handy, R. Immunotoxicity of Organophosphorous Pesticides. *Ecotoxicology* **12**, 345–363 (2003).
13. Que sont les pesticides?, Available at: <http://www.era-orleans.org/AFIP/FR/pesticides.html>.
14. Bouvier G. *Contribution à l'évaluation de l'exposition de la population francilienne aux pesticides*. Sciences du Vivant [q-bio]. Université René Descartes - Paris V, 2005. Français. fftel-00281181f
15. IRSN, les armes chimiques dans l'histoire. Available at: <https://non-prolifération.irsnn.fr/Chimie/CIAC/Pages/armes-chimiques-dans-histoire.aspx>. (Accessed: 30th July 2018)
16. Lepick, O. *La Grande Guerre chimique 1914-1918*. (Presses Universitaires de France - PUF, 1998).
17. Le régime syrien responsable de l'attaque au gaz sarin à Khan Cheikhoun, selon l'ONU. *Le Monde.fr* Available at: https://www.lemonde.fr/syrie/article/2017/10/26/le-regime-syrien-responsable-de-l-attaque-au-gaz-sarin-a-khan-cheikhoun-selon-l-onu_5206516_1618247.html. (Accessed: 31st July 2018)
18. Organisation pour l'Interdiction des Armes Chimiques. OIAC Available at: <https://www.opcw.org/fr/node/2632>. (Accessed: 15th January 2019)
19. Rousseau, J. M., Rüttimann, M. & Brinquin, L. Intoxications aiguës par neurotoxiques organophosphorés : insecticides et armes chimiques. *Ann. Fr. Anesth. Réanimation* **19**, 588–598 (2000).
20. Barrois, P. *Textiles de protection fonctionnalisés auto-décontaminants vis-à-vis d'agents chimiques associant des propriétés photocatalytiques et d'adsorption/filtration*, Université de Strasbourg, 2018.
21. Kassa, J. Review of oximes in the antidotal treatment of poisoning by organophosphorus nerve agents. *J. Toxicol. Clin. Toxicol.* **40**, 803–816 (2002).
22. Joy Pacsial-Ong, Eden & Aguilar, Zoraida. *Chemical warfare agent detection: A review of current trends and future perspective*. **S5**, (2013).
23. Shannon L. Bartelt-Hunt, Detlef R. U. Knappe b & Morton A. Barlaz, Detlef R. U. Knappe & Morton A. Barlaz. A Review of Chemical Warfare Agent Simulants for the Study of Environmental Behavior: Critical Reviews in Environmental Science and Technology: Vol 38, No 2. **2**, 112–136 (2008).
24. Melanson, J. E., Wong, B. L.-Y., Boulet, C. A. & Lucy, C. A. High-sensitivity determination of the degradation products of chemical warfare agents by capillary electrophoresis–indirect UV absorbance detection. *J. Chromatogr. A* **920**, 359–365 (2001).

25. Hill, H. H. & Martin, S. J. *Conventional analytical methods for chemical*, Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 12, 2281–2291, 2002.
26. Hooijschuur, E. W. J., Kientz, C. E. & Brinkman, U. A. T. Analytical separation techniques for the determination of chemical warfare agents. *J. Chromatogr. A* **982**, 177–200 (2002).
27. Kientz, C. E. Chromatography and mass spectrometry of chemical warfare agents, toxins and related compounds: state of the art and future prospects. *J. Chromatogr. A* **814**, 1–23 (1998).
28. Witkiewicz, Z., Neffe, S., Sliwka, E. & Quagliano, J. Analysis of the Precursors, Simulants and Degradation Products of Chemical Warfare Agents. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **48**, 337–371 (2018).
29. Witkiewicz, Z., Mazurek, M. & Szulc, J. Chromatographic analysis of chemical warfare agents. *J. Chromatogr. A* **503**, 293–357 (1990).
30. Frishman, G. & Amirav, A. Fast GC-PFPD system for field analysis of chemical warfare agents. *Field Anal. Chem. Technol.* **4**, 170–194 (2000).
31. Söderström, M. T. & Ketola, R. A. Identification of nerve agents and their homologues and dialkyl methylphosphonates by gas chromatography/fourier transform infrared spectrometry (GC-FTIR). *Fresenius J. Anal. Chem.* **350**, 162–167 (1994).
32. D'Agostino, P. A., Provost, L. R., Anacleto, J. F. & Brooks, P. W. Capillary column gas chromatography—mass spectrometry and gas chromatography—tandem mass spectrometry detection of chemical warfare agents in a complex airborne matrix. *J. Chromatogr. A* **504**, 259–268 (1990).
33. Stuff, J. R., Creasy, W. R., Rodriguez, A. A. & Durst, H. D. Gas chromatography with atomic emission detection as an aid in the identification of chemical warfare related material. *J. Microcolumn Sep.* **11**, 644–651 (1999).
34. Borrett, V. T., Mathews, R. J. & Mattsson, E. R. Verification of the Chemical Weapons Convention: Mass Spectrometry of Alkyl Methylphosphonofluoridates. *Aust. J. Chem.* **47**, 2065–2074 (1994).
35. Sekiguchi, H. *et al.* On-site determination of nerve and mustard gases using a field-portable gas chromatograph-mass spectrometer. *Forensic Toxicol.* **24**, 17–22 (2006).
36. Witkiewicz, Z., Sliwka, E. & Neffe, S. Chromatographic analysis of chemical compounds related to the Chemical Weapons Convention. *TrAC Trends Anal. Chem.* **85**, 21–33 (2016).
37. Lagarrigue, M. Détection, identification et préconcentration de produits de dégradation d'agents de guerre chimique organophosphorés par couplage électrophorèse capillaire-spectrométrie de masse. (Chimie ParisTech, 2007).
38. Fatah, A. A. *et al.* Guide for the Selection of Chemical Detection Equipment for Emergency First Responders Guide 100-06, 3rd Edition | NIST. *DHS Guide 100-06* (2007).
39. Tomchenko, A. A., Harmer, G. P. & Marquis, B. T. Detection of chemical warfare agents using nanostructured metal oxide sensors. *Sens. Actuators B Chem.* **108**, 41–55 (2005).
40. Longworth, T. L., Cajigas, J. C., Barnhouse, J. L., Ong, K. Y. & Procell, S. A. Testing of Commercially Available Detectors Against Chemical Warfare Agents: Summary Report. 1–11 (1999).
41. Creaser, C. S. *et al.* Ion mobility spectrometry: a review. Part 1. Structural analysis by mobility measurement. *Analyst* **129**, 984–994 (2004).
42. Ong, K. Y., Longworth, T. & Barnhouse, J. L. *Domestic Preparedness Program: Testing of APD2000 Chemical Warfare Agent Detector Against Chemical Warfare Agents Summary Report*. (EDGEWOOD CHEMICAL BIOLOGICAL CENTER ABERDEEN PROVING GROUND MD, 2001).
43. Mäkinen, M. A., Anttalainen, O. A. & Sillanpää, M. E. T. Ion Mobility Spectrometry and Its Applications in Detection of Chemical Warfare Agents. *Anal. Chem.* **82**, 9594–9600 (2010).
44. Moye, H. A. Plasma Chromatography of Pesticides. *J. Chromatogr. Sci.* **13**, 285–290 (1975).
45. Zimmermann, S., Barth, S., Baether, W. K. M. & Ringer, J. Miniaturized Low-Cost Ion Mobility Spectrometer for Fast Detection of Chemical Warfare Agents. *Anal. Chem.* **80**, 6671–6676 (2008).
46. LCD3 lightweight personal chemical detector LCD-3. In Smiths Detection Technical Information, Smiths Detection. (Accessed: 28th June 2019)

47. Wong, J. W. *et al.* Analysis of Organophosphorus Pesticides in Dried Ground Ginseng Root by Capillary Gas Chromatography–Mass Spectrometry and –Flame Photometric Detection. *J. Agric. Food Chem.* **55**, 1117–1128 (2007).
48. Longworth, T. L., Barmhouse, J. L. & Ong, K. Y. *Domestic Preparedness Program: Testing of MIRAN SapphlRe Portable Ambient Air Analyzers Against Chemical Warfare Agents*. (Soldier and biological chemical command aberdeen proving ground md), 2001.
49. M. Kosal. The basics of chemicals and biological weapons detectors. *James Martin Center for Nonproliferation Studies* (2003).
50. C. Hawley. NEW TECHNOLOGIES FOR WMD DETECTION. *Fire Engineering* (2005).
51. Read 'Chemical and Biological Terrorism: Research and Development to Improve Civilian Medical Response' at NAP.edu.
52. Surface acoustic wave (SAW) Sensing . Technology for the detection of nerve and blister agents. (2005). Available at: http://s7d9.scene7.com/is/content/minesafetyappliances/07-2093_SAWWhitePaper. (Accessed: 28th June 2019)
53. Cajigas, J. C., Longworth, T. L., Davis, N. & Ong, K. Y. *Testing of HAZMATCAD Detectors Against Chemical Warfare Agents: Summary Report of Evaluation Performed at Soldier Biological and Chemical Command (sbccom)*. (edgewood chemical biological center aberdeen proving ground md, (2003).
54. DEBLIQUY, M. Capteurs chimiques. *Ref TIP676WEB - Instrum. Méthodes Mes.* (2010).
55. Pierre MONTMEAT, THERY-MERLAND, F. & HAIRAUT, L. Capteurs chimiques pour la détection d'explosifs. *Ref TIP672WEB - Mes. Phys.* (2003).
56. Kitsara, M. *et al.* Single chip interdigitated electrode capacitive chemical sensor arrays. *Sens. Actuators B Chem.* **127**, 186–192 (2007).
57. Sanjuán, A. M., Reglero Ruiz, J. A., García, F. C. & García, J. M. Recent developments in sensing devices based on polymeric systems. *React. Funct. Polym.* **133**, 103–125 (2018).
58. Park, K. K. *et al.* Capacitive micromachined ultrasonic transducer (CMUT) as a chemical sensor for DMMP detection. *Sens. Actuators B Chem.* **160**, 1120–1127 (2011).
59. Su, M., Li, S. & Dravid, V. P. Miniaturized Chemical Multiplexed Sensor Array. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 9930–9931 (2003).
60. Barreca, D. *et al.* Novel Synthesis and Gas Sensing Performances of CuO–TiO₂ Nanocomposites Functionalized with Au Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **115**, 10510–10517 (2011).
61. Can, Z. Y., Narita, H., Mizusaki, J. & Tagawa, H. Detection of carbon monoxide by using zirconia oxygen sensor. *Solid State Ion.* **79**, 344–348 (1995).
62. Yoo, R., Cho, S., Song, M.-J. & Lee, W. Highly sensitive gas sensor based on Al-doped ZnO nanoparticles for detection of dimethyl methylphosphonate as a chemical warfare agent simulant. *Sens. Actuators B Chem.* **221**, 217–223 (2015).
63. Zuo, G. *et al.* Detection of trace organophosphorus vapor with a self-assembled bilayer functionalized SiO₂ microcantilever piezoresistive sensor. *Anal. Chim. Acta* **580**, 123–127 (2006).
64. Pinnaduwa, L. A., Boiadjev, V., Hawk, J. E. & Thundat, T. Sensitive detection of plastic explosives with self-assembled monolayer-coated microcantilevers. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1471–1473 (2003).
65. Tudisco, C. *et al.* Cavitand-Functionalized Porous Silicon as an Active Surface for Organophosphorus Vapor Detection. *Langmuir* **28**, 1782–1789 (2012).
66. Mølgaard, M. J. G., Laustsen, M., Jakobsen, M. H., Andresen, T. L. & Thomsen, E. V. Combined colorimetric and gravimetric CMUT sensor for detection of benzyl methyl ketone. *Sens. Actuators B Chem.* **275**, 483–489 (2018).
67. Tap, H., Gros, P. & Gué, A. M. An amperometric silicon-based biosensor for d-lactate. *Sens. Actuators B Chem.* **68**, 123–127 (2000).
68. Tang, S., Ma, W., Xie, G., Su, Y. & Jiang, Y. Acetylcholinesterase-reduced graphene oxide hybrid films for organophosphorus neurotoxin sensing via quartz crystal microbalance. *Chem. Phys. Lett.* **660**, 199–204 (2016).
69. Arduini, F., Amine, A., Moscone, D., Ricci, F. & Palleschi, G. Fast, sensitive and cost-effective detection of nerve agents in the gas phase using a portable instrument and an electrochemical biosensor. *Anal. Bioanal. Chem.* **388**, 1049–1057 (2007).

70. Liu, Y. *et al.* Hyper-branched sensing polymer directly constructed on a resonant micro-cantilever for the detection of trace chemical vapor. *J. Mater. Chem.* **22**, 18004–18009 (2012).
71. Kwon, O. S. *et al.* Multidimensional Conducting Polymer Nanotubes for Ultrasensitive Chemical Nerve Agent Sensing. *Nano Lett.* **12**, 2797–2802 (2012).
72. Grate, J. W. Hydrogen-Bond Acidic Polymers for Chemical Vapor Sensing. *Chem. Rev.* **108**, 726–745 (2008).
73. Harding, D. P., Bootsma, A. N. & Wheeler, S. E. Better Sensing through Stacking: The Role of Non-Covalent Interactions in Guanine-Binding Sensors. *J. Phys. Chem. B* **123**, 487–495 (2019).
74. Liu, Y., Dong, X. & Chen, P. Biological and chemical sensors based on graphene materials. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 2283–2307 (2012).
75. Kim, K., Tsay, O. G., Atwood, D. A. & Churchill, D. G. Destruction and Detection of Chemical Warfare Agents. *Chem. Rev.* **111**, 5345–5403 (2011).
76. Kanaparthi, S. Eco-friendly engineered low-cost conformable capacitive sensing device to measure water content in adulterated ethanol fuel. *Flex. Print. Electron.* **3**, 15009 (2018).
77. Mir, M. A. *et al.* Utilization of zeolite/polymer composites for gas sensing: A review. *Sens. Actuators B Chem.* **242**, 1007–1020 (2017).
78. Jiang, G. *et al.* Free-Standing Functionalized Graphene Oxide Solid Electrolytes in Electrochemical Gas Sensors. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 1729–1736 (2016).
79. Li, H. *et al.* Visual detection of organophosphorus pesticides represented by mathamidophos using Au nanoparticles as colorimetric probe. *Talanta* **87**, 93–99 (2011).
80. Zhao, R., Jia, D., Wen, Y. & Yu, X. Cantilever-based aptasensor for trace level detection of nerve agent simulant in aqueous matrices. *Sens. Actuators B Chem.* **238**, 1231–1239 (2017).
81. Boyadjiev, S. I. *et al.* Characterization of PLD grown WO₃ thin films for gas sensing. *Appl. Surf. Sci.* **417**, 218–223 (2017).
82. Dey, A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Mater. Sci. Eng. B* **229**, 206–217 (2018).
83. Botsialas, A. *et al.* A miniaturized chemocapacitor system for the detection of volatile organic compounds. *Sens. Actuators B Chem.* **177**, 776–784 (2013).
84. Manoli, K. *et al.* Evaluation of a chemocapacitive sensor array for the detection of vapor analytes and their mixtures. in *2008 IEEE SENSORS* 831–834 (2008).
85. Sun Gu Song *et al.* Single-Walled Carbon-Nanotube-Based Chemocapacitive Sensors with Molecular Receptors for Selective Detection of Chemical Warfare Agents - ACS Applied Nano Materials (ACS Publications). *ACS Appl. Nano Mater.* **1**, 109–117 (2019).
86. Mlsna, T. E. *et al.* Chemicapacitive microsensors for chemical warfare agent and toxic industrial chemical detection. *Sens. Actuators B Chem.* **116**, 192–201 (2006).
87. Stetter, J. R. & Li, J. Amperometric Gas Sensors A Review. *Chem. Rev.* **108**, 352–366 (2008).
88. Liu, G. & Lin, Y. Electrochemical Sensor for Organophosphate Pesticides and Nerve Agents Using Zirconia Nanoparticles as Selective Sorbents. *Anal. Chem.* **77**, 5894–5901 (2005).
89. Hondred, J. A. *et al.* Printed Graphene Electrochemical Biosensors Fabricated by Inkjet Maskless Lithography for Rapid and Sensitive Detection of Organophosphates. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 11125–11134 (2018).
90. Dasgupta, P. K. *et al.* High-Sensitivity Gas Sensors Based on Gas-Permeable Liquid Core Waveguides and Long-Path Absorbance Detection. *Anal. Chem.* **70**, 4661–4669 (1998).
91. Dale, T. J. & Rebek, J. Fluorescent Sensors for Organophosphorus Nerve Agent Mimics. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 4500–4501 (2006).
92. Zhu, Y., Shi, J., Zhang, Z., Zhang, C. & Zhang, X. Development of a Gas Sensor Utilizing Chemiluminescence on Nanosized Titanium Dioxide. *Anal. Chem.* **74**, 120–124 (2002).
93. Lin, T.-J., Huang, K.-T. & Liu, C.-Y. Determination of organophosphorous pesticides by a novel biosensor based on localized surface plasmon resonance. *Biosens. Bioelectron.* **22**, 513–518 (2006).
94. Pavlov, V., Xiao, Y. & Willner, I. Inhibition of the Acetylcholine Esterase-Stimulated Growth of Au Nanoparticles: Nanotechnology-Based Sensing of Nerve Gases. *Nano Lett.* **5**, 649–653 (2005).
95. Costero, A. M. *et al.* Chromogenic detection of nerve agent mimics. *Chem. Commun.* **0**, 6002–6004 (2008).

96. Jenkins, A. L., Uy, O. M. & Murray, G. M. Polymer Based Lanthanide Luminescent Sensors for the Detection of Nerve Agents. *Anal. Commun.* **34**, 221–224 (1997).
97. Knapton, D., Burnworth, M., Rowan, S. J. & Weder, C. Fluorescent Organometallic Sensors for the Detection of Chemical-Warfare-Agent Mimics. *Angew. Chem.* **118**, 5957–5961 (2006).
98. Huh, J. O., Do, Y. & Lee, M. H. A BODIPY–Borane Dyad for the Selective Complexation of Cyanide Ion. *Organometallics* **27**, 1022–1025 (2008).
99. Sun, C. *et al.* Fast and Ultrasensitive Detection of a Nerve Agent Simulant Using Carbazole-Based Nanofibers with Amplified Ratiometric Fluorescence Responses. *Anal. Chem.* **90**, 7131–7134 (2018).
100. Nerve agent simulant detection by solidly mounted resonators (SMRs) polymer coated using laser induced forward transfer (LIFT) technique. *Sens. Actuators B Chem.* **173**, 32–39 (2012).
101. Fanget, S. *et al.* Gas sensors based on gravimetric detection—A review. *Sens. Actuators B Chem.* **160**, 804–821 (2011).
102. Khoshnoud, F. & Silva, C. W. de. Recent advances in MEMS sensor technology – biomedical applications. *IEEE Instrum. Meas. Mag.* **15**, 8–14 (2012).
103. Ji, X. *et al.* Evaluation of Cu-ZSM-5 zeolites as QCM sensor coatings for DMMP detection. *Sens. Actuators B Chem.* **166–167**, 50–55 (2012).
104. Jr, D. S. B. *et al.* *Acoustic Wave Sensors: Theory, Design and Physico-Chemical Applications*. (Elsevier, 1996).
105. Hribšek, M. F., Tošić, D. V. & Radosavljević, M. R. Surface acoustic wave sensors in mechanical engineering. *FME Trans.* **38**, 11–18 (2010).
106. Morgan, D. R. Surface acoustic wave devices and applications: 1. Introductory review. *Ultrasonics* **11**, 121–131 (1973).
107. Manai, R. Réseaux de biocapteurs de type MEMS en diamant pour la reconnaissance d'odeurs. (Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014).
108. Morgan, D. R. Surface acoustic wave devices and applications: 1. Introductory review. *Ultrasonics* **11**, 121–131 (1973).
109. Moore, D. S. Instrumentation for trace detection of high explosives. *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 2499–2512 (2004).
110. Länge, K., Rapp, B. E. & Rapp, M. Surface acoustic wave biosensors: a review. *Anal. Bioanal. Chem.* **391**, 1509–1519 (2008).
111. Matatagui, D. *et al.* Love-wave sensor array to detect, discriminate and classify chemical warfare agent simulants. *Sens. Actuators B Chem.* **175**, 173–178 (2012).
112. Wang, W., He, S., Li, S. & Pan, Y. High frequency stability oscillator for surface acoustic wave-based gas sensor. *Smart Mater. Struct.* **15**, 1525–1530 (2006).
113. Boisen, A., Dohn, S., Keller, S. S., Schmid, S. & Tenje, M. Cantilever-like micromechanical sensors. *Rep. Prog. Phys.* **74**, 36101 (2011).
114. Vashist, S. K. A review of microcantilevers for sensing applications. *J Nanotechnol.* **3**, 1–18 (2007).
115. Binnig, G., Quate, C. F. & Gerber, C. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930–933 (1986).
116. Thundat, T., Warmack, R. J., Chen, G. Y. & Allison, D. P. Thermal and ambient-induced deflections of scanning force microscope cantilevers. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2894–2896 (1994).
117. Ekinci, K. L., Huang, X. M. H. & Roukes, M. L. Ultrasensitive nanoelectromechanical mass detection. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4469–4471 (2004).
118. Yang, Y. T., Callegari, C., Feng, X. L., Ekinci, K. L. & Roukes, M. L. Zeptogram-Scale Nanomechanical Mass Sensing. *Nano Lett.* **6**, 583–586 (2006).
119. Hansen, K. M. & Thundat, T. Microcantilever biosensors. *Methods* **37**, 57–64 (2005).
120. Khoshnoud, F. & Silva, C. W. de. Recent advances in MEMS sensor technology-mechanical applications. *IEEE Instrum. Meas. Mag.* **15**, 14–24 (2012).
121. Dufour, I. & Lochon, F. Microcapteurs chimiques à base de micropoutres en silicium utilisées en régime dynamique. *Tech. Ing.* **IN**, 84-1-12 (2008).

122. Debéda, H., Lakhmi, R., Lucat, C. & Dufour, I. Use of the longitudinal mode of screen-printed piezoelectric cantilevers coated with PEUT for toluene detection: Comparison with silicon cantilevers. *Sens. Actuators B Chem.* **187**, 198–203 (2013).
123. Hwang, K. S. *et al.* Peptide receptor-based selective dinitrotoluene detection using a microcantilever sensor. *Biosens. Bioelectron.* **30**, 249–254 (2011).
124. Chou, Y.-I., Chiang, H.-C. & Wang, C.-C. Study on Pd functionalization of microcantilever for hydrogen detection promotion. *Sens. Actuators B Chem.* **129**, 72–78 (2008).
125. Clément, P., Llobet, E., Lucat, C. & Debéda, H. Gas Discrimination Using Screen-printed Piezoelectric Cantilevers Coated with Carbon Nanotubes. *Procedia Eng.* **120**, 987–992 (2015).
126. J.K.Gimzewski, Ch.Gerber, E.Meyer & R.R.Schlittler. Observation of a chemical reaction using a micromechanical sensor -. *Chem. Phys. Lett.* **217**, 589–594 (1994).
127. Li, P. & Li, X. A single-sided micromachined piezoresistive SiO₂cantilever sensor for ultra-sensitive detection of gaseous chemicals. *J. Micromechanics Microengineering* **16**, 2539–2546 (2006).
128. Dubourg, G. Fabrication, caractérisation et application capteur de MEMS organiques à base de microleviers. (Bordeaux 1, 2012).
129. Stoney George Gerald & Parsons Charles Algernon. The tension of metallic films deposited by electrolysis. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character* **82**, 172–175 (1909).
130. Berger, R. *et al.* Surface Stress in the Self-Assembly of Alkanethiols on Gold. *Science* **276**, 2021–2024 (1997).
131. Tang, Y. *et al.* Detection of Femtomolar Concentrations of HF Using an SiO₂ Microcantilever. *Anal. Chem.* **76**, 2478–2481 (2004).
132. Tao, Y. *et al.* Resonant cantilever sensors operated in a high-Q in-plane mode for real-time bio/chemical detection in liquids. *Sens. Actuators B Chem.* **157**, 606–614 (2011).
133. Castille, C., Dufour, I. & Lucat, C. Longitudinal vibration mode of piezoelectric thick-film cantilever-based sensors in liquid media. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 154102 (2010).
134. Westra, H. J. R., van der Zant, H. S. J. & Venstra, W. J. Modal interactions of flexural and torsional vibrations in a microcantilever. *Ultramicroscopy* **120**, 41–47 (2012).
135. Hansen, K. M. & Thundat, T. Microcantilever biosensors. *Methods* **37**, 57–64 (2005).
136. Lang, H. P. & Gerber, C. Microcantilever Sensors. in *STM and AFM Studies on (Bio)molecular Systems: Unravelling the Nanoworld* (ed. Samorì, P.) 1–27 (Springer Berlin Heidelberg, 2008).
137. Lee, H. J., Park, K. K., Oralkan, Ö., Kupnik, M. & Khuri-Yakub, B. T. A Multichannel Oscillator for a Resonant Chemical Sensor System. *IEEE Trans. Ind. Electron.* **61**, 5632–5640 (2014).
138. Castonguay, F. Increasing the quality factor of microcantilevers in a fluid environment. (2011).
139. Naeli, K. & Brand, O. Dimensional considerations in achieving large quality factors for resonant silicon cantilevers in air. *J. Appl. Phys.* **105**, 14908 (2009).
140. Gopinath.p.g, Mastaniy, S. A. & Anithaz, V. R. MEMS Microcantilevers Sensor Modes of Operation and Transduction Principles. (2015).
141. Chaudhary, Monika, Gupta & Amita. Microcantilever-based Sensors. *Defence Science Journal* **59**, 634–641 (2009).
142. Paolino, P. Bruit thermique et dissipation d'un microlevier. (Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2008).
143. Thundat, T., Chen, G. Y., Warmack, R. J., Allison, D. P. & Wachter, E. A. Vapor Detection Using Resonating Microcantilevers. *Anal. Chem.* **67**, 519–521 (1995).
144. Thundat, T., Wachter, E. A., Sharp, S. L. & Warmack, R. J. Detection of mercury vapor using resonating microcantilevers. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1695–1697 (1995).
145. Bao, Y., Xu, P., Cai, S., Yu, H. & Li, X. Detection of volatile-organic-compounds (VOCs) in solution using cantilever-based gas sensors. *Talanta* **182**, 148–155 (2018).
146. Yang, Y., Ji, H.-F. & Thundat, T. Nerve Agents Detection Using a Cu²⁺/l-Cysteine Bilayer-Coated Microcantilever. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 1124–1125 (2003).
147. Lee, D., Zandieh, O., Kim, S., Jeon, S. & Thundat, T. Sensitive and selective detection of hydrocarbon/water vapor mixtures with a nanoporous silicon microcantilever. *Sens. Actuators B Chem.* **206**, 84–89 (2015).

148. Cottineau, T. *et al.* Synthesis of vertically aligned titanium dioxide nanotubes on microcantilevers for new nanostructured micromechanical sensors for explosive detection, *Sensors and Actuators B Chemical* **182**, 489–497 (2013).
149. Schlur, L. *et al.* Cu(OH)₂ and CuO Nanorod Synthesis on Piezoresistive Cantilevers for the Selective Detection of Nitrogen Dioxide. *Sensors* **18**, 1108 (2018).
150. Schlur, L., Calado, J. R. & Spitzer, D. Synthesis of zinc oxide nanorods or nanotubes on one side of a microcantilever. *R. Soc. Open Sci.* **5**, 180510
151. Spitzer, D. *et al.* Bio-Inspired Nanostructured Sensor for the Detection of Ultralow Concentrations of Explosives. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 5334–5338 (2012).
152. Kovacs, G. T. A., Maluf, N. I. & Petersen, K. E. Bulk micromachining of silicon. *Proc. IEEE* **86**, 1536–1551 (1998).
153. Diebold, U. The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53–229 (2003).
154. Chen, X. & Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* **107**, 2891–2959 (2007).
155. Cassaignon, S., Koelsch, M. & Jolivet, J.-P. Selective synthesis of brookite, anatase and rutile nanoparticles: thermolysis of TiCl₄ in aqueous nitric acid. *J. Mater. Sci.* **42**, 6689–6695 (2007).
156. Jaroenworarluck, A., Sunsaneeyametha, W., Kosachan, N. & Stevens, R. Characteristics of silica-coated TiO₂ and its UV absorption for sunscreen cosmetic applications. *Surf. Interface Anal.* **38**, 473–477 (2006).
157. Pfaff, G. & Reynders, P. Angle-Dependent Optical Effects Deriving from Submicron Structures of Films and Pigments. *Chem. Rev.* **99**, 1963–1982 (1999).
158. Fujishima, A. & Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **238**, 37 (1972).
159. Latroche, M., Brohan, L., Marchand, R. & Tournoux, M. New hollandite oxides: TiO₂(H) and K_{0.06}TiO₂. *J. Solid State Chem.* **81**, 78–82 (1989).
160. Akimoto, J. *et al.* Topotactic Oxidation of Ramsdellite-Type Li_{0.5}TiO₂, a New Polymorph of Titanium Dioxide: TiO₂(R). *J. Solid State Chem.* **113**, 27–36 (1994).
161. Pérez León, C., Kador, L., Peng, B. & Thelakkat, M. Characterization of the Adsorption of Rbpy Dyes on Mesoporous TiO₂ Films with UV–Vis, Raman, and FTIR Spectroscopies. *J. Phys. Chem. B* **110**, 8723–8730 (2006).
162. Zeininger, L., Portilla, L., Halik, M. & Hirsch, A. Quantitative Determination and Comparison of the Surface Binding of Phosphonic Acid, Carboxylic Acid, and Catechol Ligands on TiO₂ Nanoparticles. *Chem. – Eur. J.* **22**, 13506–13512 (2016).
163. Iguchi, N. *et al.* Characterization of siloxane adsorbates covalently attached to TiO₂. in **7034**, 70340C (2008).
164. Régis Poisson. Applications et propriétés de TiO₂ - L'Actualité Chimique. *L'Actualité Chimique* (2015). Available at: <https://www.lactualitechimique.org/Fiche-no-35-Applications-et-proprietes-de-TiO2>. (Accessed: 17th June 2019)
165. Xiang, B. *et al.* Field-emission properties of TiO₂ nanowire arrays. *J. Phys. Appl. Phys.* **38**, 1152–1155 (2005).
166. Yin, S., Hasegawa, H. & Sato, T. Phase-Compositional and Morphological Control of Titania Nanoparticles via Low Temperature Dissolution-Reprecipitation Process in Liquid Media. *Chem. Lett.* **31**, 564–565 (2002).
167. Jolivet, J.-P., Henry, M. & Livage, J. *De la solution à l'oxyde : Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes.* (EDP Sciences, 1994).
168. Jean-Pierre Jolivet. *De la solution à l'oxyde. Chimie aqueuse des cations métalliques ; Synthèse de nanostructures 2e édition -*. (CNRS Editions, 2015).
169. Khataee, A. R., Aleboyeh, H. & Aleboyeh, A. Crystallite phase-controlled preparation, characterisation and photocatalytic properties of titanium dioxide nanoparticles. *J. Exp. Nanosci.* **4**, 121–137 (2009).
170. Byrappa, K. & Adschiri, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **53**, 117–166 (2007).
171. Ge, M. *et al.* A review of one-dimensional TiO₂ nanostructured materials for environmental and energy applications. *J. Mater. Chem. A* **4**, 6772–6801 (2016).

172. Feng, S. *et al.* Synthesis of Single Crystalline Anatase TiO₂ (001) Tetragonal Nanosheet-Array Films on Fluorine-Doped Tin Oxide Substrate. *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 310–315 (2011).
173. Armstrong, G., Armstrong, A. R., Canales, J. & Bruce, P. G. Nanotubes with the TiO₂-B structure. *Chem. Commun.* 2454–2456 (2005). doi:10.1039/B501883H
174. Bavykin, D. V., Parmon, V. N., Lapkin, A. A. & Walsh, F. C. The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes. *J. Mater. Chem.* **14**, 3370–3377 (2004).
175. Liu, B. & Aydil, E. S. Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO₂ Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 3985–3990 (2009).
176. Dong, R. *et al.* Superhydrophilic TiO₂ nanorod films with variable morphology grown on different substrates. *Mater. Lett.* **152**, 151–154 (2015).
177. Liao, J.-Y., Lei, B.-X., Chen, H.-Y., Kuang, D.-B. & Su, C.-Y. Oriented hierarchical single crystalline anatase TiO₂ nanowire arrays on Ti-foil substrate for efficient flexible dye-sensitized solar cells. *Energy Environ. Sci.* **5**, 5750–5757 (2012).
178. Xie, Y., Xia, C., Du, H. & Wang, W. Enhanced electrochemical performance of polyaniline/carbon/titanium nitride nanowire array for flexible supercapacitor. *J. Power Sources* **286**, 561–570 (2015).
179. Sarkar, D. & Chattopadhyay, K. K. Branch Density-Controlled Synthesis of Hierarchical TiO₂ Nanobelt and Tunable Three-Step Electron Transfer for Enhanced Photocatalytic Property. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 10044–10059 (2014).
180. Li, M. *et al.* Hydrothermal Synthesis of Anatase TiO₂ Nanoflowers on a Nanobelt Framework for Photocatalytic Applications. *J. Electron. Mater.* **42**, 1290–1296 (2013).
181. Li, H. *et al.* Ultralong Rutile TiO₂ Nanowire Arrays for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 13384–13391 (2016).
182. Tian, F., Zhang, Y., Zhang, J. & Pan, C. Raman Spectroscopy: A New Approach to Measure the Percentage of Anatase TiO₂ Exposed (001) Facets. *J. Phys. Chem. C* **116**, 7515–7519 (2012).
183. Tang, D. *et al.* TiO₂ nanorod films grown on Si wafers by a nanodot-assisted hydrothermal growth, *Thin Solid Films* 519(22), 7644–7649, (2011).
184. Liao, J.-Y. *et al.* Hydrothermal Fabrication of Quasi-One-Dimensional Single-Crystalline Anatase TiO₂ Nanostructures on FTO Glass and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Eur. J.* **17**, 1352–1357 (2011).
185. Burungale, V. V. *et al.* Surfactant free single step synthesis of TiO₂ 3-D microflowers by hydrothermal route and its photoelectrochemical characterizations. *J. Alloys Compd.* **656**, 491–499 (2016).
186. Wang, H.-E. *et al.* Hydrothermal synthesis of ordered single-crystalline rutile TiO₂ nanorod arrays on different substrates. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 263104 (2010).
187. Kathirvel, S. *et al.* Solvothermal synthesis of TiO₂ nanorods to enhance photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells. *Sol. Energy* **132**, 310–320 (2016).
188. Lai, Z. *et al.* Low temperature solvothermal synthesis of anatase TiO₂ single crystals with wholly {100} and {001} faceted surfaces. *J. Mater. Chem.* **22**, 23906–23912 (2012).
189. Kumar, A., Madaria, A. R. & Zhou, C. Growth of Aligned Single-Crystalline Rutile TiO₂ Nanowires on Arbitrary Substrates and Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **114**, 7787–7792 (2010).
190. Meng, X. *et al.* Anatase-assisted growth of nanoscale crystalline brookite film and rutile rods on SiO₂/Si substrate in a single hydrothermal process. *CrystEngComm* **13**, 3983–3987 (2011).
191. Wu, M. *et al.* Microemulsion-Mediated Hydrothermal Synthesis and Characterization of Nanosize Rutile and Anatase Particles. *Langmuir* **15**, 8822–8825 (1999).
192. Zhang, Q.-H., Gao, L. & Guo, J.-K. Preparation and characterization of nanosized TiO₂ powders from aqueous TiCl₄ solution. *Nanostructured Mater.* **8**, 1293–1300 (1999).
193. Qin, D.-D. *et al.* Hydrothermal Growth and Photoelectrochemistry of Highly Oriented, Crystalline Anatase TiO₂ Nanorods on Transparent Conducting Electrodes. *Chem. Mater.* **27**, 4180–4183 (2015).

194. Ding, X.-Z. & Liu, X.-H. Correlation Between Anatase-to-rutile Transformation and Grain Growth in Nanocrystalline Titania Powders. *J. Mater. Res.* **13**, 2556–2559 (1998).
195. Tayade, R. J., Suroolia, P. K., Kulkarni, R. G. & Jasra, R. V. Photocatalytic degradation of dyes and organic contaminants in water using nanocrystalline anatase and rutile TiO₂. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **8**, 455 (2007).
196. Tang, Y. *et al.* Preparation and Characterization of TiO₂ Nanotube Arrays via Anodization of Titanium Films Deposited on FTO Conducting Glass at Room Temperature. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **24**, 2191–2197 (2008).
197. Iraj, M., Kolahdouz, M., Asl-Soleimani, E., Esmaeili, E. & Kolahdouz, Z. TiO₂ nanotube formation by Ti film anodization and their transport properties for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **27**, 6496–6501 (2016).
198. Melcarne, G. *et al.* Surfactant-free synthesis of pure anatase TiO₂ nanorods suitable for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem.* **20**, 7248–7254 (2010).
199. Kittaka, S., Matsuno, K. & Takahara, S. Transformation of Ultrafine Titanium Dioxide Particles from Rutile to Anatase at Negatively Charged Colloid Surfaces. *J. Solid State Chem.* **132**, 447–450 (1997).
200. Wu, H. B., Hng, H. H. & Lou, X. W. (David). Direct Synthesis of Anatase TiO₂ Nanowires with Enhanced Photocatalytic Activity. *Adv. Mater.* **24**, 2567–2571 (2012).
201. Liu, G. *et al.* Titanium Dioxide Crystals with Tailored Facets. *Chem. Rev.* **114**, 9559–9612 (2014).
202. Pan, J., Liu, G., Lu, G. Q. (Max) & Cheng, H.-M. On the True Photoreactivity Order of {001}, {010}, and {101} Facets of Anatase TiO₂ Crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 2133–2137 (2011).
203. Nguyen, C. K., Cha, H. G. & Kang, Y. S. Axis-Oriented, Anatase TiO₂ Single Crystals with Dominant {001} and {100} Facets. *Cryst. Growth Des.* **11**, 3947–3953 (2011).
204. Chhabra, V., Pillai, V., Mishra, B. K., Morrone, A. & Shah, D. O. Synthesis, Characterization, and Properties of Microemulsion-Mediated Nanophase TiO₂ Particles. *Langmuir* **11**, 3307–3311 (1995).
205. Kelly, P. J. & Arnell, R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum* **56**, 159–172 (2000).
206. Lv, M. *et al.* Densely aligned rutile TiO₂ nanorod arrays with high surface area for efficient dye-sensitized solar cells. *Nanoscale* **4**, 5872–5879 (2012).
207. Murarka, S. P. & Fraser, D. B. Thin film interaction between titanium and polycrystalline silicon. *J. Appl. Phys.* **51**, 342–349 (1980).
208. Zhou, J., Zhao, G., Song, B. & Han, G. Solvent-controlled synthesis of three-dimensional TiO₂ nanostructures via a one-step solvothermal route. *CrystEngComm* **13**, 2294–2302 (2011).
209. Wang, Q., Wen, Z. & Li, J. Solvent-Controlled Synthesis and Electrochemical Lithium Storage of One-Dimensional TiO₂ Nanostructures. *Inorg. Chem.* **45**, 6944–6949 (2006).
210. Mu, Q., Li, Y., Wang, H. & Zhang, Q. Self-organized TiO₂ nanorod arrays on glass substrate for self-cleaning antireflection coatings, *J Colloid Interface Sci.* **1**, 365(1), 308-13, (2012).
211. Khushalani, D., Ozin, G. A. & Kuperman, A. Glycometallate surfactants Part 2: non-aqueous synthesis of mesoporous titanium, zirconium and niobium oxides. *J. Mater. Chem.* **9**, 1491–1500 (1999).
212. Das, K., Panda, S. K. & Chaudhuri, S. Solvent-controlled synthesis of TiO₂ 1D nanostructures: Growth mechanism and characterization. *J. Cryst. Growth* **310**, 3792–3799 (2008).
213. Yang, M., Ding, B., Lee, S. & Lee, J.-K. Carrier Transport in Dye-Sensitized Solar Cells Using Single Crystalline TiO₂ Nanorods Grown by a Microwave-Assisted Hydrothermal Reaction. *J. Phys. Chem. C* **115**, 14534–14541 (2011).
214. Hosono, E., Fujihara, S., Kakiuchi, K. & Imai, H. Growth of Submicrometer-Scale Rectangular Parallelepiped Rutile TiO₂ Films in Aqueous TiCl₃ Solutions under Hydrothermal Conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 7790–7791 (2004).
215. Shinto, H., Miyahara, M. & Higashitani, K. Interaction Forces between Colloidal Particles in Alcohol–Water Mixtures Evaluated by Simple Model Simulations. *Langmuir* **16**, 3361–3371 (2000).
216. Cheng, H., Ma, J., Zhao, Z. & Qi, L. Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles. *Chem. Mater.* **7**, 663–671 (1995).

217. Sutiono, H. *et al.* Facile Synthesis of [101]-Oriented Rutile TiO₂ Nanorod Array on FTO Substrate with a Tunable Anatase–Rutile Heterojunction for Efficient Solar Water Splitting. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 5963–5971 (2016).
218. Wei, Z., Li, R., Huang, T. & Yu, A. Fabrication of morphology controllable rutile TiO₂ nanowire arrays by solvothermal route for dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta* **56**, 7696–7702 (2011).
219. Wang, H. *et al.* Rutile TiO₂ nano-branched arrays on FTO for dye-sensitized solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7008–7013 (2011).
220. Liu, L. *et al.* Fabrication of rutile TiO₂ tapered nanotubes with rectangular cross-sections via anisotropic corrosion route. *Chem. Commun.* **46**, 2402–2404 (2010).
221. Mueller, R., Kammler, H. K., Wegner, K. & Pratsinis, S. E. OH Surface Density of SiO₂ and TiO₂ by Thermogravimetric Analysis. *Langmuir* **19**, 160–165 (2003).
222. Cai, S. *et al.* In situ construction of metal–organic framework (MOF) UiO-66 film on Parylene-patterned resonant microcantilever for trace organophosphorus molecules detection. *Analyst* **144**, 3729–3735 (2019).
223. Guo, S., Xu, P., Yu, H., Li, X. & Cheng, Z. Hyper-branch sensing polymer batch self-assembled on resonant micro-cantilevers with a coupling-reaction route. *Sens. Actuators B Chem.* **209**, 943–950 (2015).
224. Wang, P.-H. *et al.* Synthesis and evaluation of a new phthalocyanine as sensor material for sarin detection. *Sens. Actuators B Chem.* **188**, 1306–1311 (2013).
225. Kassa, J. Review of Oximes in the Antidotal Treatment of Poisoning by Organophosphorus Nerve Agents. *J. Toxicol. Clin. Toxicol.* **40**, 803–816 (2002).
226. Qu, Q. *et al.* Chemically Binding Carboxylic Acids onto TiO₂ Nanoparticles with Adjustable Coverage by Solvothermal Strategy. *Langmuir* **26**, 9539–9546 (2010).
227. Dobson, K. D. & McQuillan, A. J. In situ infrared spectroscopic analysis of the adsorption of aromatic carboxylic acids to TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, and Ta₂O₅ from aqueous solutions. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **56**, 557–565 (2000).
228. Raza, M., Bachinger, A., Zahn, N. & Kickelbick, G. Interaction and UV-Stability of Various Organic Capping Agents on the Surface of Anatase Nanoparticles. *Materials* **7**, 2890–2912 (2014).
229. Buchholz, M. *et al.* Interaction of carboxylic acids with rutile TiO₂(110): IR-investigations of terephthalic and benzoic acid adsorbed on a single crystal substrate. *Surf. Sci.* **643**, 117–123 (2016).
230. Kamath, B. V., Mehta, J. D. & Bafna, S. L. Ultraviolet absorption spectra: Some substituted benzoic acids. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **25**, 743–751 (1975).
231. Guo, Q., Cocks, I. & Williams, E. M. The adsorption of benzoic acid on a TiO₂(110) surface studied using STM, ESDIAD and LEED. *Surf. Sci.* **393**, 1–11 (1997).
232. Pyrgiotakis, G. & Sigmund, W. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Anatase-TiO₂ Coated Carbon Nanotubes. *Solid State Phenom.* **162**, 163–177 (2010).
233. Jensen, H., Soloviev, A., Li, Z. & Søgaard, E. G. XPS and FTIR investigation of the surface properties of different prepared titania nano-powders. *Appl. Surf. Sci.* **246**, 239–249 (2005).
234. Thomas, A. G. & Syres, K. L. Adsorption of organic molecules on rutile TiO₂ and anatase TiO₂ single crystal surfaces. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 4207–4217 (2012).
235. Morgan, B. J. & Watson, G. W. A Density Functional Theory + U Study of Oxygen Vacancy Formation at the (110), (100), (101), and (001) Surfaces of Rutile TiO₂. *J. Phys. Chem. C* **113**, 7322–7328 (2009).
236. Kanan, S. M. & Tripp, C. P. An Infrared Study of Adsorbed Organophosphonates on Silica: A Prefiltering Strategy for the Detection of Nerve Agents on Metal Oxide Sensors. *Langmuir* **17**, 2213–2218 (2001).
237. Kim, C. S., Lad, R. J. & Tripp, C. P. Interaction of organophosphorous compounds with TiO₂ and WO₃ surfaces probed by vibrational spectroscopy. *Sens. Actuators B Chem.* **76**, 442–448 (2001).
238. Dechambenoit, P. Tectonique moléculaire : Fonctionnalisation de briques cationiques pour l'élaboration d'architectures auto-assemblées aux propriétés modulables. (Strasbourg 1, 2008).
239. Mitchell, M. B., Sheinker, V. N. & Mintz, E. A. Adsorption and Decomposition of Dimethyl Methylphosphonate on Metal Oxides. *J. Phys. Chem. B* **101**, 11192–11203 (1997).

240. Henych, J., Janoš, P., Kormunda, M., Tolasz, J. & Štengl, V. Reactive adsorption of toxic organophosphates parathion methyl and DMMP on nanostructured Ti/Ce oxides and their composites. *Arab. J. Chem.* (2016). doi:10.1016/j.arabjc.2016.06.002
241. Butrow, A. B., Buchanan, J. H. & Tevault, D. E. Vapor Pressure of Organophosphorus Nerve Agent Simulant Compounds. *J. Chem. Eng. Data* **54**, 1876–1883 (2009).

Dorianne Urelle BIAPO FANKEP

**Nanostructuration et
fonctionnalisation de microleviers
pour la détection d'agents
organophosphorés**

Résumé

La détection d'agents organophosphorés (OPs) demeure l'un des problèmes majeurs à résoudre pour prévenir la menace chimique. A cet effet, la recherche de capteurs sensibles, sélectifs, portables reste d'un grand intérêt. Dans ce projet, notre intérêt s'est porté vers des microleviers dont le principe repose sur la modification de leur fréquence de résonance due à une adsorption de molécules à leur surface. Un concept associant la nanostructuration et la fonctionnalisation a été étudié pour améliorer les performances des leviers. Ainsi, la surface des microleviers a été nanostructurée par voie solvothermale avec des nanobâtonnets de TiO_2 pour accroître leur capacité d'adsorption et leur sensibilité. Ces leviers nanostructurés ont ensuite été fonctionnalisés par des molécules (alcool, oxime) susceptibles de se lier spécifiquement aux OPs pour améliorer leur sélectivité. La nanostructuration et la fonctionnalisation ont été préalablement optimisées sur des surfaces modèles avant d'être transférées sur des leviers. Une étude paramétrique a été menée pour évaluer l'impact des conditions de synthèse sur la morphologie des structures. La capacité de greffage des nanostructures a été évaluée et les meilleures structures ont été reproduites sur les leviers pour les tests de détection d'un simulant d'OPs. Des études plus spécifiques ont également été menées pour comprendre les mécanismes d'interactions entre les OPs et le TiO_2 .

Mots clés : Nanostructuration, Fonctionnalisation, TiO_2 , microleviers, agents organophosphorés, détection

Abstract

The detection of organophosphorous compounds remains one of the major issues to be addressed in order to prevent chemical threats. For that purpose, the need of sensitive and selective sensor is of great importance. In this study, we decided to use microcantilevers whose principle is based on the modification of their resonance frequency due to molecule adsorption onto their surface. The idea of this project is to combine the nanostructuration and functionalization to improve cantilevers performances. Thus, the microcantilevers surface was nanostructured using solvothermal method with TiO_2 nanorods to increase their adsorption capacity and then, cantilevers sensibility. Those nanostructured cantilevers was then functionalized by molecules able to specifically bind OPs molecules to improve sensors selectivity. The nanostructuration and functionalization were first optimized on silicon substrates before being transferred onto cantilevers. A parametric study was performed to evaluate the impact of synthesis conditions on the nanostructures morphology. The molecules loading on TiO_2 nanorods was evaluated and the best nanostructure was reproduced on cantilevers to carry out detection tests of an OPs simulant. Specific investigation was also performed to understand the interaction mechanism between OPs and TiO_2 .

Keywords: Nanostructuration, functionalization, TiO_2 , microcantilevers, organophosphorous compounds, detection