



école doctorale **sciences pour l'ingénieur et microtechniques**

Titre de la thèse : Étude et réalisation de nouveaux capteurs dédiés à l'environnement à partir de substrats piézoélectriques innovants type POI (Piezoelectric-on-Insulator).

Laboratoire d'accueil : Institut FEMTO-ST, Département Temps-Fréquence, Équipe COSYMA

Spécialité du doctorat préparé :

Sciences pour l'ingénieur

Capteurs SAW, Ondes de surface, détection de particules fines et gaz toxiques, environnement, fonctionnalisation de surface, microtechnologie

Descriptif détaillé de la thèse :

La pollution de l'air représente un risque environnemental majeur pour la santé et l'on estime qu'à l'échelle mondiale, elle est à l'origine d'environ deux millions de décès prématurés par an. Le contrôle de l'environnement nécessite la mesure de différentes espèces de gaz et particules. Il ne peut donc pas être effectué par un seul capteur mais un ensemble de capteurs spécifiques et sélectifs.

Notre environnement est constitué de nombreuses particules micro et nanométriques en suspension dans l'air pouvant entraîner des conséquences plus ou moins importantes pour la santé. Cela peut se traduire par une intoxication dans le cas du monoxyde de carbone ou par des problèmes pulmonaires dans le cas du formaldéhyde, classé comme gaz cancérigène pour l'homme par l'Agence Internationale de Recherche sur le Cancer (IARC). D'autres gaz, comme l'hydrogène, ont pour effet d'entraîner des risques d'explosion, pourtant ils peuvent être intéressants comme source d'énergie dans de nombreuses applications. Le dioxyde de carbone est un gaz inoffensif pour l'homme à faible concentration mais peut être émis dans de très grandes quantités lors de combustions naturelles comme les éruptions volcaniques ou les incendies. Il est également issu du secteur des transports (combustion de carburants), de l'industrie (utilisation d'énergies fossiles) et de l'habitat (utilisation d'énergie pour le chauffage, l'éclairage, ...). Il serait responsable de 26 % de l'effet de serre à l'œuvre dans notre atmosphère, où l'augmentation de sa concentration serait en partie responsable du réchauffement climatique constaté à l'échelle de notre planète depuis les dernières décennies du XXe siècle. Enfin, les particules fines notées PM10 et PM2.5 pénètrent en profondeur dans les poumons et peuvent être à l'origine d'inflammations et de l'aggravation de l'état de santé des personnes atteintes de maladies cardiaques et pulmonaires. Tous ces gaz ou microparticules sont utilisés ou émis de façon relativement banale quotidiennement. Pourtant, ils peuvent présenter un réel danger pour la santé quand leur concentration atteint un seuil critique.

Les dispositifs à ondes élastiques de surface (SAW) sont actuellement à l'étude pour la détection de faibles concentrations de gaz ou particules. En effet, ils sont de haute sensibilité, de petite taille, peuvent être réalisés à faible coût et présentent une grande robustesse. Le principe de ceux-ci est basé sur les variations de propriétés de propagation des ondes de surface provenant de couches sensibles déposées sur les capteurs et ce, en fonction de la quantité de gaz présent dans l'environnement. Les phénomènes d'adsorption et de désorption peuvent ainsi être suivis de façon

simple par ces capteurs. Des techniques de suivis in-situ associées sont alors nécessaires pour le développement des capteurs industrialisables.

Description du travail de thèse et intégration dans le projet général

Le sujet proposé consiste à étudier et développer des capteurs à ondes de surface (figure 1) sur substrats piézoélectriques aux propriétés acousto-électriques particulières de manière à détecter précisément les espèces toxiques présentes dans l'environnement (gaz et particules fines). Ces substrats seront issus de la technologie Smart-Cut développée par la société SOITEC.

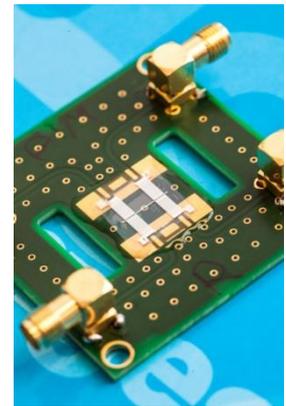


Figure 1 : Capteur SAW

- Dans le cas de la détection sélective de gaz toxiques, une fonctionnalisation par des couches organométalliques spécifiques est nécessaire. Celle-ci les rendra performants même en présence de gaz interférents et/ou d'humidité.

- Dans le cas de la mesure des particules fines, la nature de ces dernières n'a pas d'importance, le critère important est leur diamètre ; plus celui-ci est petit, plus les particules pénétreront profondément dans les poumons entraînant des pathologies respiratoires.

Actuellement, les capteurs fonctionnent dans la gamme de la centaine de hertz mais en fonction du besoin applicatif, dans les habitacles de véhicule notamment, ceux-ci pourront être conçus pour fonctionner dans différentes gammes de fréquence pouvant aller jusqu'à 2,4 GHz.

Ce travail sera principalement réalisé dans le département Temps-Fréquence de l'institut FEMTO-ST (direction principale Virginie Blondeau-Patissier) en collaboration avec l'équipe P2DA de l'ICMUB (Dijon), spécialisée dans les porphyrines et les corroles, sous la direction du Pr. Claude Gros et l'entreprise freq|n|sys dirigée par le Dr. Sylvain Ballandras.

Plus précisément, le travail à effectuer sera partagé entre théorie, expérimentations sur un banc de mesure calibré de gaz et de particules fines et simulations numériques. Le projet consiste à développer une nouvelle génération de capteurs CO/CO₂ et de particules fines pour une application automobile en s'appuyant sur la convergence des recherches fondamentales et des motivations industrielles.

En particulier, le programme de travail pourra comporter les éléments suivants :

- Étudier le comportement acoustique de différents substrats POI (coef. de qualité, couplage électromécanique, pertes...), les comparer aux dispositifs quartz actuellement utilisés dans l'équipe pour la mesure de gaz et particules.
- L'équipe possède un logiciel permettant de prédire le comportement des capteurs en fonction de leur design. Il s'agira d'étudier des capteurs de plus haute fréquence de fonctionnement afin de réduire leur taille et augmenter leur sensibilité vis-à-vis des espèces à détecter.

- La détection des particules fines dans l'air a nécessité la fabrication d'un impacteur développé dans l'équipe (cf figure 2 – Brevet 2017). Il s'agit maintenant de réduire sa taille et développer un système permettant le nettoyage des différents capteurs placés au niveau des étages via des ondes de surface.
- Il sera également envisagé d'ajouter un nouvel étage à l'impacteur afin de répondre aux normes actuelles sur la pollution de l'air (cf figure 2) et des tests en conditions extérieures seront effectués.
- Différentes méthodes de dépôts de couches de MOFs et COFs (molécules organométalliques sous forme de réseaux) préalablement synthétisées par des collègues chimistes de l'ICMUB (Dijon) seront étudiées et leur efficacité de détection sera alors comparées en fonction des conditions environnementales (T°, Pression) et présence de gaz interférents. Le travail de synthèse de ces molécules est réalisé en collaboration avec le Pr Karl Kadish de l'Université de Houston.
- Proposer et réaliser des tests en présence des espèces visées et d'interférents pour quantifier leur sélectivité et sensibilité pour des applications dans le milieu automobile. Tests en conditions réelles dans les habitacles de véhicules.
- L'étudiant pourra bénéficier des connaissances et de l'aide du Staff de la centrale de microtechnologie Mimento pour la fabrication des capteurs en salle blanche.

La société Frec/n/Sys pourra mettre au service du doctorant son savoir-faire et ses capacités de réalisation de composants industriels pour tester les molécules qu'il développera dans le cadre de sa thèse, fournissant ainsi une évaluation effective de leur applicabilité pour des cas concrets de détection de molécules d'intérêt. La complémentarité des équipes en termes de recherche et développement, associé aux laboratoires académiques dont l'un en collaboration avec l'Université de Houston, et la possibilité de transférer la technologie complète pour la fabrication en grande série de ces capteurs, associé à un industriel (Sté Frec/n/Sys), est un atout essentiel et un point fort de ce projet. La complémentarité très forte des 2 équipes en termes de recherche et développement est un atout essentiel pour la réalisation de ce travail.

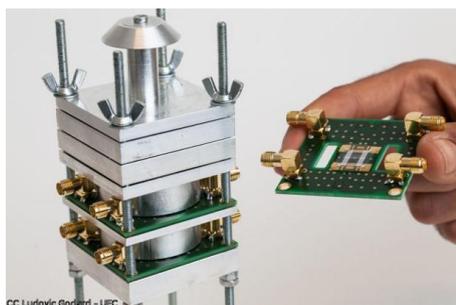


Figure 2 : Impacteur pour la détection des PM10 et PM2.5 (Brevet COSYMA -2017)

Références bibliographiques :

- Influence of interfering gases on carbon monoxide sensors based on SAW devices functionalized with cobalt and copper corroles. M. Vanotti, S. Poisson, V. Soumann, V. Quesneau, S. Brandes, N. Desbois, J. Yang, L. Andre, Claude P. Gros, V. Blondeau-Patissier, Sensors & Actuators: B. Chemical 332 (2021) 129507

- Porous Organic Polymers based on Cobalt Corroles for CO Binding, S. Brandès, V. Quesneau, O. Fonquernie, N. Desbois, V. Blondeau-Patissier, C.P. Gros, *Dalton Trans.*, vol. 48, 31 (2019) pp. 11585-11986 **HOT article**
- Real Time Cascade Impactor Based On Surface Acoustic Wave Delay Lines for PM10 and PM2.5 Mass Concentration Measurement, L. Djoumi, M. Vanotti and V. Blondeau-Patissier, *Sensors*,18(1), (2018), pp. 255; doi:10.3390/s18010255

Profil demandé :

Ingénieur et / ou Master Recherche - Bon niveau de connaissances générales et scientifiques. Bon niveau de pratique du français et de l'anglais. Bonnes capacités d'analyse, de synthèse, d'innovation et de communication. Adaptabilité et créativité. Motivation pour une activité de recherche, en particulier expérimentale.

Connaissance de la physique, de l'acoustique (propagation des ondes). Compétences et motivation pour la recherche expérimentale et la microtechnologie. La connaissance de la modélisation numérique en mécanique des fluides, COMSOL, SOLIDWORKS sera un avantage.

Financement : I-SITE

Début du contrat : septembre 2021

Direction / codirection de la thèse :

Blondeau-Patissier, Virginie, virginie.blondeau@femto-st.fr

Ballandras, Sylvain, sylvain.ballandras@freconsys.fr



école doctorale sciences pour l'ingénieur et microtechniques

PhD title : Study and realization of new sensors dedicated to the environment from innovative piezoelectric substrates type POI (Piezoelectric-on-Insulator).

Host laboratory : FEMTO-ST Institute, Time and frequency department, COSYMA Team

Speciality of PhD:

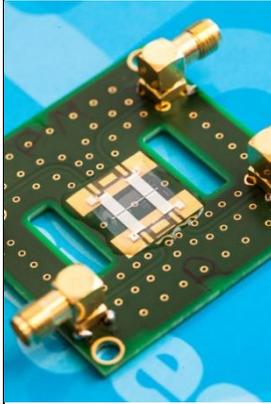
Acoustic Sensors, detection of particles matter and toxic gaz, environment, surface fonctionnalization, microtechnology

Air pollution poses a major environmental health risk and is estimated to cause around two million premature deaths worldwide each year. Environmental monitoring requires the measurement of different species of gases and particles. It cannot therefore be carried out by a single sensor but a set of specific and selective sensors.

Our environment is made up of many micro and nanometric particles suspended in the air that can have varying degrees of health consequences. This can result in poisoning in the case of carbon monoxide or in lung problems in the case of formaldehyde, classified as a gas carcinogenic to humans by the International Agency for Research on Cancer (IARC). Other gases, such as hydrogen, have the effect of causing explosion hazards, yet they can be of value as an energy source in many applications. Carbon dioxide is harmless to humans at low concentrations but can be emitted in very large amounts during natural combustions such as volcanic eruptions or fires. It also comes from the transport sector (fuel combustion), industry (use of fossil fuels) and housing (use of energy for heating, lighting, etc.). It is responsible for 26% of the greenhouse effect at work in our atmosphere, where the increase in its concentration is partly responsible for the global warming observed on the scale of our planet since the last decades of the twentieth century. Finally, fine particles called PM10 and PM2.5 penetrate deep into the lungs and can be the cause of inflammation and worsening of the state of health of people with heart and lung diseases. All these gases or microparticles are used or emitted in a relatively banal way on a daily basis. However, they can present a real danger to health when their concentration reaches a critical threshold.

Elastic Surface Wave (SAW) devices are currently being investigated for the detection of low concentrations of gases or particles. Indeed, they are of high sensitivity, small size, can be produced at low cost and have great robustness. The principle of these is based on variations in the propagation properties of surface waves from sensitive layers deposited on the sensors, depending on the amount of gas present in the environment. The phenomena of adsorption and desorption can thus be followed in a simple way by these sensors. Associated in-situ monitoring techniques are then necessary for the development of industrializable sensors.

Description of the thesis work and integration into the general project



The proposed subject is to study and develop surface wave sensors on piezoelectric substrates with particular acoustoelectric properties in order to precisely detect toxic species present in the environment (gases and fine particles). These substrates will come from the Smart-Cut technology developed by the `frec|n|sys` company (SOITEC Group).

- In the case of the selective detection of toxic gases, functionalization by specific organometallic layers is necessary. This will make them perform well even in the presence of interfering gases and / or humidity.

- In the case of measuring fine particles, the nature of the latter is not important, the important criterion is their diameter; the smaller it is, the more particles will penetrate deeply into the lungs leading to respiratory pathologies.

Currently, the sensors operate in the hundreds of Hertz range but depending on the application need, in vehicle interiors in particular, they can be designed to operate in different frequency ranges up to 2.4 GHz.

This work will be mainly carried out in the Time-Frequency department of the FEMTO-ST institute (main direction Virginie Blondeau-Patissier) in collaboration with the P2DA team of ICMUB (Dijon), specialized in porphyrins and corroles, under the management of Prof. Claude Gros and the `frec | n | sys` company directed by Dr. Sylvain Ballandras.

More precisely, the work carried out will be shared between theory, experiments on a calibrated gas and fine particle measurement bench and numerical simulations. The project consists of developing a new generation of CO / CO₂ and fine particle sensors for an automotive application based on the convergence of fundamental research and industrial motivations.

In particular, the work program may include the following elements:

- Study the acoustic behaviour of different POI substrates (quality coefficient, electromechanical coupling, losses, etc.), compare them with the quartz devices currently used in the team for measuring gases and particles.
- The team has software to predict the behaviour of sensors based on their design. This will involve studying sensors with a higher operating frequency in order to reduce their size and increase their sensitivity to the species to detect.
- The detection of fine particles in the air required the manufacture of an impactor developed in the team (see figure 2 - Patent 2017). It is now a question of reducing its size and developing a system allowing the cleaning of the various sensors placed at the level of the floors via surface waves.
- It will also be considered to add a new stage to the impactor in order to meet current standards on air pollution (see figure 2) and tests in outdoor conditions will be carried out.
- Different methods of depositing layers of MOFs and COFs (organometallic molecules in the form of networks) previously synthesized by fellow chemists from ICMUB (Dijon) will be studied and their detection efficiency will then be compared according to environmental conditions (T °, Pressure) and the presence of interfering gases. The work of synthesizing these molecules is carried out in collaboration with Prof. Karl Kadish of the University of Houston.

- Propose and perform tests in the presence of target and interfering species to quantify their selectivity and sensitivity for automotive applications. Tests in real conditions in the interior of a vehicle.
- The student will benefit from the knowledge and help of the staff of the Mimento microtechnology plant for the manufacture of sensors in a clean room.

The company Frec/n/Sys will be able to put at the service of the doctoral student its know-how and its capacities of realization of industrial components to test the molecules which it will develop within the framework of its thesis, thus providing an effective evaluation of their applicability for concrete cases of detection of molecules of interest. The complementarity of the teams in terms of research and development, associated with academic laboratories, including one in collaboration with the University of Houston, and the possibility of transferring the complete technology for the mass production of these sensors, associated with an industrial, is an essential asset and a strong point of this project. The very strong complementarity of the 2 teams in terms of research and development is an essential asset for carrying out this work.

References :

- Influence of interfering gases on carbon monoxide sensors based on SAW devices functionalized with cobalt and copper corroles. M. Vanotti, S. Poisson, V. Soumann, V. Quesneau, S. Brandes, N. Desbois, J. Yang, L. Andre, Claude P. Gros, V. Blondeau-Patissier, *Sensors & Actuators: B. Chemical* 332 (2021) 129507
- Porous Organic Polymers based on Cobalt Corroles for CO Binding, S. Brandès, V. Quesneau, O. Fonquernie, N. Desbois, V. Blondeau-Patissier, C.P. Gros, *Dalton Trans.*, vol. 48, 31 (2019) pp. 11585-11986 **HOT article**
- Real Time Cascade Impactor Based On Surface Acoustic Wave Delay Lines for PM10 and PM2.5 Mass Concentration Measurement, L. Djoumi, M. Vanotti and V. Blondeau-Patissier, *Sensors*, 18(1), (2018), pp. 255; doi:10.3390/s18010255

Candidate Profile: Engineer and/or Research Master - Good level of general and scientific knowledge. Good level of practice of French and English. Good analytical, synthesis, innovation and communication skills. Adaptability and creativity. Motivation for research activity, in particular experimental.
Knowledge of physic, acoustic (waves propagation). Skills and motivation for experimental research and microtechnology. Knowledge of numerical modelling in fluid mechanic, COMSOL, SOLIDWORKS will be an advantage.

Financing Institution:

Application deadline :

Start of contract : october 2021

Supervisor(s) :

Blondeau-Patissier, Virginie, virginie.blondeau@femto-st.fr
Ballandras, Sylvain, sylvain.ballandras@frecnsys.fr