

Plateforme à Ondes de Love (Guided SH-SAW) à Couche Sensible Mésoporeuse pour la Détection de Composés Chimiques à l'Etat de Vapeurs

Laurianne Blanc¹, Grégory Tortissier¹, Angélique Tetelin¹, Jean-Luc Lachaud¹, Cédric Boissière², Corinne Dejours¹, Dominique Rebière¹

¹Université de Bordeaux, Laboratoire IMS – CNRS UMR 5218, F-33405 Talence cedex, dominique.rebiere@ims-bordeaux.fr

²Université Pierre et Marie Curie Paris VI, LCMCP – CNRS UMR 7574, F-75252 Paris cedex 05, cedric.boissiere@upmc.fr

La plateforme présentée est dédiée à la détection de vapeurs telles que l'humidité, l'éthanol et le toluène. Le principe de transduction repose sur la mesure des variations de la vitesse de propagation d'une onde de Love (onde de surface transverse horizontale guidée, « guided SH-SAW »), lorsque l'espèce cible est sorbée par la couche sensible déposée sur la couche guidante. Différents paramètres du matériau sont modifiés par la sorption, notamment sa masse, sa viscoélasticité et sa permittivité. D'excellentes performances de détection ont été obtenues grâce à une couche sensible constituée d'oxyde mésoporeux. Ces matériaux font l'objet d'un intérêt croissant en raison d'importantes surfaces spécifiques, supérieures à $100\text{m}^2.\text{cm}^{-3}$, offrant un grand nombre de sites propices au piégeage de particules. Ils présentent aussi de larges possibilités de structuration (en termes de porosité et de taille de pores) et de fonctionnalisation. Des ondes de Love (à 117MHz) sont générées par des transducteurs interdigités reposant sur un substrat piézoélectrique de Quartz. L'épaisseur de la couche guidante de SiO_2 (réalisée par LPCVD) a été choisie de façon à maximiser la sensibilité du dispositif à l'effet de masse. Munis d'une couche sensible de SiO_2 mésoporeux, d'épaisseur comprise entre 100 et 140 nm, préparée avec le procédé Sol-Gel, les sensibilités obtenues sont proches de 8Hz.ppm^{-1} pour 1000ppm d'éthanol ou de toluène appliqués ; et de $400\text{Hz}/\%\text{HR}$ d'humidité relative appliquée. Les sensibilités et les différences de cinétiques s'expliquent en termes d'encombrement stérique et d'affinité chimique. Ainsi nos dispositifs permettent d'appréhender les mécanismes d'interaction adsorbant-adsorbé, ce qui nous ouvre des perspectives dans le domaine de la caractérisation des matériaux nanostructurés.

1 Introduction

Le principe des capteurs chimiques à ondes acoustiques de surface repose sur la mesure des variations de la vitesse de phase de l'onde (ΔV_p) qui sont induites par la sorption de l'espèce à détecter dans la couche sensible déposée sur le dispositif acoustique. En effet, la sorption modifie différents paramètres de cette couche sensible influençant directement la propagation de l'onde comme sa masse (Δm), son épaisseur (Δh), ou son élasticité ($\Delta \mu$). Le capteur est inséré dans un circuit de mesure, typiquement dans la boucle de rétroaction d'un oscillateur, afin de mesurer un paramètre électrique image de la vitesse de phase, typiquement la fréquence de l'oscillateur. Ce principe de fonctionnement est illustré par la figure 1.

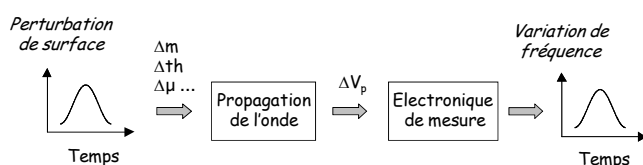


Figure 1 : Principe de fonctionnement d'un capteur chimique à ondes acoustiques.

Le développement de matériaux innovants pour constituer la couche sensible des capteurs chimiques est motivé par l'obtention de meilleures sensibilités, de temps de réponses plus courts, et de réponses moins dépendantes de paramètres environnementaux tels que l'humidité et la température. Dans ce contexte, les oxydes mésoporeux ont

suscité un vif intérêt ces dernières années. Le terme « mésoporeux » qualifie les matériaux dont le diamètre des pores se situe entre 2 nm et 50 nm. Ils présentent une surface active importante, supérieure à $100\text{m}^2.\text{cm}^{-3}$, et donc de nombreux sites disponibles pour l'accrochage de l'espèce à détecter. Ils sont, de plus, très stables d'un point de vue thermique, chimique et mécanique. Ils présentent de grandes possibilités de fonctionnalisation. Leur préparation avec le procédé Sol-Gel permet d'ajuster leur porosité, leur surface active, la taille de leurs pores [1].

Comme les capteurs à ondes de Love sont connus pour leur importante sensibilité avec des couches sensibles polymères [2], ce type de capteur avec une couche mésoporeuse devrait présenter des performances encore meilleures, non seulement avec une sensibilité accrue, mais aussi en termes de stabilité et de sélectivité.

Lors de précédents travaux, nous avons développé des techniques dédiées au dépôt de couches mésoporeuses sur le chemin acoustique des capteurs sans endommager les transducteurs [3]. Des premiers essais de détection avec des couches de SiO_2 et de TiO_2 d'épaisseurs comprises entre 500 et 700nm se sont montrés prometteurs [3]. Dans ce travail, nous présentons des capteurs à ondes de Love munis de couches sensibles de SiO_2 mésoporeux d'épaisseurs comprises entre 100 et 140 nm. Les couches ont été caractérisées par porosimétrie ellipsométrique, avant d'être soumises à des vapeurs d'éthanol et de toluène de concentrations inférieures à 2200 ppm.

2 Dispositif à ondes acoustiques

Le capteur à ondes de Love est représenté figure 2. Deux lignes à retard sont réalisées sur un substrat de Quartz de coupe AT et d'épaisseur 500 μm . Les transducteurs sont constitués de 44 paires de doigts interdigités (IDT) de périodicité (ou longueur d'onde λ) 40 μm . Les métallisations sont constituées d'une couche d'Or de 70 nm avec une couche d'accroche de Titane de 40 nm. L'ouverture des IDT est de 39λ , et le chemin acoustique mesure 164λ . Une couche guidante de SiO_2 de 4.5 μm d'épaisseur est déposée sur le substrat par le procédé PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition). L'épaisseur de la couche guidante est choisie de façon à donner au dispositif une sensibilité à l'effet de masse optimale [2].

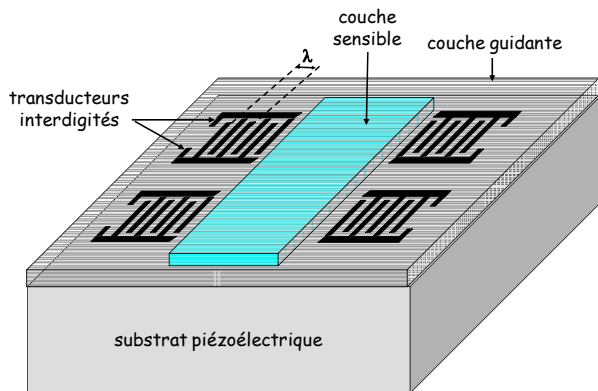


Figure 2 : Capteur à ondes de Love à couche sensible mésoporeuse.

Les lignes à retard sont insérées dans la boucle de rétraction d'un oscillateur à amplificateur radiofréquence pour effectuer les mesures expérimentales. La fréquence centrale des ondes générées est proche de 117 MHz. Le circuit oscillateur réalisé est décrit dans [3]. La fréquence est mesurée avec un compteur universel (HP 53132A, 225 MHz, Agilent Technologies). En l'absence de perturbation extérieure, l'oscillateur a une stabilité à court terme légèrement inférieure à 1 Hz.s^{-1} .

3 Caractéristiques de la couche mésoporeuse

Dans le procédé Sol-Gel, les propriétés cristallines du film sont contrôlées à travers l'ajustement du taux d'humidité, de la température et du gradient thermique. La solution précurseur de silice est constituée de 2,1 g de tetraethoxysilane (TEOS), 16,28 g d'éthanol, 0,91 g d'eau acidifiée (pH 2M/36) et 0,703 g d'agent de surface F127 (copolymère amphiphile (PEO)100-(PPO)70-(PEO)100) [1]. La nature de ce dernier permet de contrôler la taille des pores. Lors du dépôt, les transducteurs sont protégés par masquage [3]. La solution précurseur est déposée à la tournette (« spin-coating ») à température ambiante. Puis la solution déposée se structure en passant 2h sous humidité contrôlée (75%). Le film subit ensuite un traitement thermique selon le profil de température permettant d'atteindre un palier de 400°C pendant 1h avec une montée et une descente à une vitesse de 1°C.min^{-1} .

Les films déposés ont été caractérisés par porosimétrie ellipsométrique (SOPRA Co. Ellipsometer), par le biais de

l'acquisition d'isothermes d'adsorption-désorption d'humidité [4]. Ce type de caractérisation permet de déterminer l'épaisseur des films, leur porosité, la taille et la répartition des pores.

Les épaisseurs se situent entre 100 et 140 nm, selon les films. La porosité obtenue est proche de 45%. Les pores ont une forme ellipsoïdale avec des diamètres compris entre 5 et 7 nm.

4 Détection de vapeurs

Le capteur est placé dans une chambre hermétique munie de deux arrivées de gaz. De faibles concentrations d'éthanol et de toluène sont ajustées à l'aide de tubes à perméation et appliquées par le biais d'un flux d'azote avec un débit de $0,1 \text{ L.min}^{-1}$, avec des valeurs entre 130 et 2000 ppm pour l'éthanol, et entre 70 et 1000 ppm pour le toluène. A des expositions aussi faibles, les sensibilités résultent principalement de l'effet de masse, (l'épaisseur du film et son élasticité ne varient pas de façon significative). La figure 3 montre les variations de fréquences enregistrées sur la plateforme, normalisées par rapport à la surface spécifique du capteur considéré.

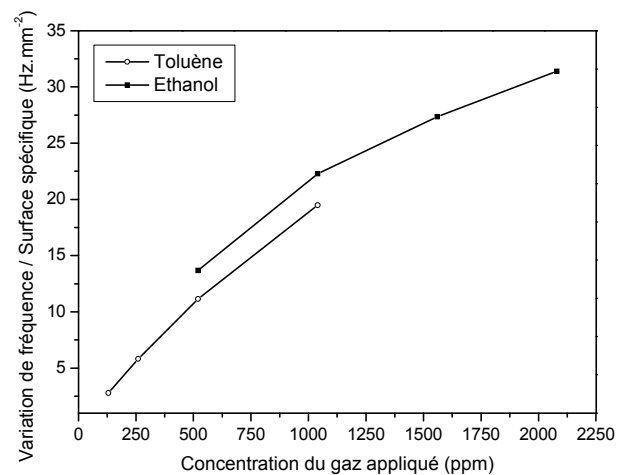


Figure 3 : Réponse expérimentale de la plateforme à ondes de Love exposée à des concentrations d'éthanol et de toluène comprises entre 130 et 2080 ppm. (La variation de fréquence enregistrée est normalisée par rapport à la surface spécifique de la couche sensible).

Nous avons enregistré des variations de fréquences significatives, environ 8 kHz pour 1040 ppm de toluène appliqués, et 12,5 kHz pour 2080 ppm d'éthanol appliqués. Nous obtenons une sensibilité moyenne proche de $16,8 \text{ Hz.mm}^{-2}$ pour l'éthanol et de $9,8 \text{ Hz.mm}^{-2}$ pour le toluène. Les sensibilités sont légèrement meilleures à très basse concentration. Les temps de réponse sont relativement courts, inférieurs à la minute avec l'éthanol, inférieurs à 20 min avec le toluène. Les capteurs sont plus sensibles à l'éthanol qu'au toluène en raison de l'hydroxylation de la surface du SiO_2 au contact de l'humidité. En effet, les films mésoporeux sont soumis à de forts taux d'humidité pendant leur structuration, et les capteurs sont stockés en environnement ambiant. Les couches sensibles comportent donc des groupes polaires hydroxyles qui ont une forte affinité pour les groupes OH de l'éthanol.

5 Conclusion

Cet article a présenté une plateforme à ondes de Love fonctionnant à 117 MHz, destinée à la détection de vapeurs telles que l'éthanol et le toluène, à des concentrations inférieures à 2200 ppm. De très bonnes sensibilités, supérieures à $9 \text{ Hz}\cdot\text{mm}^{-2}$, ont été obtenues grâce à l'importante surface spécifique des couches sensibles de silice mésoporeuse. Les travaux futurs viseront à étendre nos tests de détection à d'autres types de gaz, et à munir notre plateforme d'autres types de couches sensibles mésoporeuses, notamment fonctionnalisées de façon à les rendre spécifiques à la détection de polluants environnementaux.

Remerciements

Nous remercions Mesdames Monique Benoît et Véronique Conédéra du RTB LAAS-CNRS Toulouse pour la fabrication des dispositifs à ondes acoustiques « nus » (avant le dépôt des couches sensibles).

Références

- [1] Sanchez C., Boissière C., Grosso D., Laberty C., Nicole L., "Design, Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized Nanoporosity", *Chem. Mater.* 20, 682–737 (2008).
- [2] Zimmermann C., Rebière D., Déjous C., Pistré J., Chastaing E., Planade R., "A Love-wave Gas Sensor Coated with Functionalized Polysiloxane for Sensing Organophosphorus Compounds", *Sens. Actuators B* 76, 86-94 (2001).
- [3] Tortissier G., Blanc L., Tetelin A., Zimmermann C., Lachaud J-L., Boissière C., Sanchez C., Dejous C., Rebiere D., "Mesoporous coated films on Love wave acoustic devices for gas detection", *Sensor Letters* 7, 1-5 (2009).
- [4] Boissiere C., Grosso D., Lepoutre S., Nicole L., Brunet Bruneau A., Sanchez C., "Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric Porosimetry", *Langmuir* 21, 12362-12371 (2005).