



Sujet de thèse :

Capteurs intégrés en technologie CMOS pour la mesure de la qualité de l'eau

Établissement d'inscription : INSA LYON

École doctorale : ED 160 EEA de Lyon

Unité de recherche : Laboratoire Ampère, UMR CNRS 5005

Financement : Contrat doctoral établissement

Directeur de thèse : Abdelkader SOUIFI, **Co-directeur de thèse :** Naoufel HADDOUR

Domaine et contexte scientifiques :

Ce projet de thèse est interdisciplinaire par nature afin de permettre le développement d'activités d'instrumentation dans le domaine de la qualité environnementale en faisant appel à des compétences en électrochimie et en technologies de la microélectronique silicium. Le projet se déroulera dans le cadre d'une collaboration étroite avec le Laboratoire des technologies de la Microélectronique au CEA Grenoble, la société STMicroelectronics sur le site de Crolles pour l'accès aux technologies FD-SOI CMOS 28 nm et la station d'épuration des eaux de la Feysine à Lyon-Villeurbanne pour la fourniture d'échantillons à analyser.

Mots-clefs : qualité de l'eau, environnement, polluants, capteurs électrochimiques, ISFETs, ChemFETs

Objectifs de la thèse :

Les travaux proposés concernent la contribution au développement d'une plate-forme de détection simultanée de plusieurs polluants d'intérêt. Les principales sources de pollution de l'eau sont relativement bien référencées dans la littérature. 50% environ de la pollution des eaux est liée au secteur agricole. Nous proposons dans un premier temps d'étudier les ions ammonium (NH_4^+) et nitrates (NO_3^-) qui représentent la majorité des espèces ioniques polluantes ainsi que des ions toxiques de métaux lourds (Pb^{2+} , Hg^{2+} ...) présents sous forme de traces. Le système de détection multiplexée proposé repose sur la cointégration d'un capteur de pH avec des ISFETs sensibles aux espèces ioniques polluantes que nous désignerons « ChemFET » afin de faciliter la distinction avec les ISFETs pour les mesures de pH.

Verrous scientifiques :

- L'étude des membranes sélectives aux ions polluants (ISM) est la première étape de la thèse. Les ISM seront étudiées et sélectionnées en fonction des propriétés de détection sélective mais également de leur compatibilité avec les procédés d'intégration sur CMOS par spin coating. Des étapes de fonctionnalisation des ISM seront réalisées avant les étapes de spin coating par d'adjonction d'ionophores d'intérêt sur des structures de test à contacts interdigités. La compatibilité avec les procédés de la microélectronique représente un premier verrou technologique des travaux de thèse.

- Les calibrations des capteurs « ChemFET » pour chaque polluant seront réalisées par comparaison avec des mesures électriques sur les « ChemFET » avec les mesures des ISM par spectrophotométrie. L'étude des réponses des « ChemFET » sera enfin réalisée sur des échantillons fournis par la station d'épuration de la Feysine à Villeurbanne. Le principal verrou scientifique concerne la sélectivité aux différents polluants détectables.

Contributions originales attendues :

Le projet de thèse est focalisé sur l'études des ISM et des ChemFETs. La sélection des membranes sélectives aux ions ammonium et nitrate ainsi qu'aux ions de métaux lourds présente le premier défi du projet et pourra s'appuyer sur une littérature très riche dans le domaine. Les travaux de thèse pourront contribuer au développement d'un système de capteurs autonomes et communicants sensible simultanément à plusieurs espèces ioniques polluantes. La cointégration de capteurs ISFETs (pH) et ChemFETs (NH_4^+ , NO_3^- et Pb^{2+}) n'a encore jamais été réalisée à notre connaissance.

Programme de recherche et démarche scientifique proposée :

- 1^{ère} année : l'étude des membranes sélectives aux ions polluants (ISM) est la première étape de la thèse. Les ISM seront fabriquées, étudiées et sélectionnées en fonction de leurs propriétés de détection sélective mais également de leur compatibilité avec les procédés d'intégration sur CMOS par spin coating. Des étapes de fonctionnalisation des ISM seront réalisées avant les étapes de spin coating par d'adjonction d'ionophores d'intérêt sur des structures de test à contacts interdigités. Les propriétés des ISM intégrées dans les structures de test à contacts interdigités seront ensuite étudiées par mesures d'impédances électrochimiques. Les études seront réalisées sur des références d'eau DI dopées en polluants de manière contrôlée. Les calibrations des capteurs pour chaque ISM seront réalisées par comparaison avec des analyses par spectrophotométrie.
- 2^{ème} année : les membranes sensibles sélectionnées en année 1 seront ensuite intégrées sur des dispositifs « ChemFET » sur une technologie CMOS 28 nm d'STMicroelectronics en collaboration avec le LTM-CNRS à Grenoble. Ses travaux s'inspireront de travaux antérieurs pour l'intégration d'ISFETs et seront adaptés aux membranes sensibles sélectionnées.
- 3^{ème} année : les calibrations des capteurs « ChemFET » pour chaque polluant seront réalisées par comparaison avec des mesures sur les « ChemFET » avec les mesures des ISM par impédances électrochimiques sur les structures de tests et par spectrophotométrie . L'étude des réponses des « ChemFET » sera enfin réalisée sur des échantillons fournis par la station d'épuration de la Feysine à Villeurbanne. Une attention particulière sera apportée à la sélectivité des capteurs.

Références bibliographiques sur le sujet de thèse :

[1] Patricia Burkhardt-HOLM ; « Linking Water Quality to Human Health and Environment: The Fate of Micropollutants », Thèse No.IWP/WP/No.3/2011.

[2] Peter Kruse « Review on water quality sensors », J. Phys. D. : Appl. Phys. 51, 2018

[3] W Wróblewski et al. "NH₄⁺-sensitive chemically modified field effect transistors based on siloxane membranes for flow-cell applications", Analytica Chimica Acta 401 (1999)

[4] L.Campanella et al. « Sensitive membrane ISFETs for nitrate analysis in waters », Sensors and Actuators B: Chemical, Vol 27 (1995)

[5] Mei-Rong Huang et al. « Lead ion-selective electrodes based on polyphenylenediamine as unique solid ionophores", Talanta, vol. 85, 2011

[6] Marcin Guzinski et al. "Lead(II)-selective ionophores for ion-selective electrodes: A review", Analytica Chimica Acta, vol. 791, 2013.

Profil du candidat recherché (prérequis) :

Le/la candidat-e [Master 2 Recherche ou élève ingénieur-e] devra avoir de bonnes bases en électrochimie et des connaissances en matériaux, technologies et en instrumentation.

Compétences qui seront développées au cours du doctorat :

- Synthèse et caractérisations de membranes sensibles : préparation de solution en salle chimie, imagerie SEM, MEB, AFM, mesures d'épaisseurs au profilomètre ou en ellipso-métrie.
- Procédés de fabrication de capteurs (photolithographie, gravure, métallisation, spin-coating,..)
- Caractérisations en milieu liquide (impédances électrochimiques, spectrophotométrie,).

Candidature :

Envoyer CV, lettre de motivation et relevé de note (licence, Master 1 et premier semestre de Master 2) à Abdelkader SOUIFI abdelkader.souifi@insa-lyon.fr. Une lettre de recommandation dans le dossier sera appréciée.