

Appel Contrat doctoral UBx /
École doctorale SPI

Spécialité de thèse : ELECTRONIQUE

Année universitaire 2024-2025

DIRECTRICE DE THÈSE (*titulaire de l'HDR ou équivalence*) : Isabelle BORD MAJEK

Unité de recherche : IMS (UMR 52 18)

Groupe de recherche : WAVES

Courriel : isabelle.bord-majek@ims-bordeaux.fr

COENCADRANT : Laurent OYHENART

Unité de recherche : IMS (UMR 52 18)

Groupe de recherche : WAVES

Courriel : laurent.oyhenart@ims-bordeaux.fr

TITRE DU SUJET DE THÈSE : Développement d'un laboratoire sur puce pour la détection de métaux lourds dans l'eau : des « Quantum Dots » au capteur plasmonique intégré

COLLABORATIONS ACADÉMIQUES : ICMCB (C. AYMONIER et M. TREGUER)

COLLABORATIONS INDUSTRIELLES : Chromatotec (Val-de-Virvée), Hemera (Meylan)

PROFIL RECHERCHE : Ingénieur ou Master 2 avec une spécialisation en physico-chimie, physique, matériau ou optique.

⁽¹⁾ Indiquer la spécialité de thèse concernée :

- > Astrophysique, Plasmas, Nucléaire
- > Lasers, Matière, Nanosciences
- > Automatique, Productique, Signal et Image, Ingénierie Cognitive
- > Électronique
- > Mécanique

DESCRIPTIF DU SUJET DE THÈSE :

Nombre d'études démontrent aujourd'hui le lien entre la **qualité de l'eau** que nous buvons et certaines pathologies. L'intoxication aux métaux lourds peut affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques et respiratoires. Une exposition à forte dose peut être impliquée dans le développement de maladies neurodégénératives, certains troubles psychologiques, la sclérose en plaque ou encore des cancers. Selon une étude publiée en 2021, Santé publique France a révélé que des métaux lourds avaient été détectés chez l'ensemble de la population française. Même à des niveaux d'ultra-traces, leur ingestion est néfaste pour la santé humaine et la biodiversité en raison de leur comportement cumulatif. Deux cibles sont particulièrement visées : le **chrome (VI)** employé dans les secteurs industriels tels que la tannerie, le traitement du métal et la fabrication de pigments, et le **mercure (II)** longtemps utilisé pour amalgamer l'or (e.g. amalgames dentaires). Cette pollution constitue aujourd'hui un problème de santé mondial et est identifiée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) comme l'un des 10 produits chimiques les plus préoccupants pour la santé publique.

La teneur de l'eau en polluants est mesurée en laboratoire à l'aide de différentes techniques, comme la Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC), la Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif (ICP-MS) ou encore la **Résonance Plasmonique de Surface (SPR)**. Cette dernière technique présente les meilleures performances en termes de limite de détection pour le mercure ($LoD < 2 \text{ ng/L}$). Malgré leurs performances, ces équipements, en plus d'être souvent onéreux, sont lourds et/ou volumineux impliquant des mesures en laboratoire, parfois loin du lieu de prélèvement. **Intégrer ces équipements sur une puce permettrait d'apporter le laboratoire in situ afin de multiplier les mesures et les sites de prélèvement, améliorant la surveillance de la pollution de l'eau à l'échelle planétaire.** C'est ce que nous nous proposons de développer dans le cadre de cette thèse.

Nombre de systèmes commerciaux utilisent la **technique optique SPR** comme moyen de détection en raison de ses performances. Le couplage peut être réalisé par fibre optique ou guide d'ondes, mais le **prisme en configuration de Kretschmann** reste la méthode la plus répandue car la plus simple à mettre en œuvre. Dans les dispositifs les moins onéreux, l'angle d'incidence est fixé et un balayage en longueur d'onde permet de détecter l'élément recherché. Généralement, la source optique est une source à incandescence de type lampe halogène (parfois une LED blanche), par définition large bande et faible coût. En revanche, le balayage en longueur d'onde est assuré par un spectrophotomètre d'un encombrement et d'un coût non négligeables.

Notre objectif est d'utiliser la **technologie du laboratoire sur puce** pour développer un **capteur SPR bas coût totalement intégré sur les faces d'un prisme**. Une source optique divergente de type **QLED multicouche** (LED réalisées à partir de Quantum Dots -QD- colloïdaux) sera déposée sur la face d'entrée du prisme. Sur la face de sortie du prisme, un dispositif CCD commercial récoltera la lumière diffusée par l'analyte déposé à l'aide d'un système microfluidique. Parmi les sources optiques potentielles, seules les QLED remplissent les trois critères indispensables à l'obtention d'un capteur SPR totalement intégré : elles sont aisément intégrables au prisme (déposables en couche mince via des techniques bas coût et hautement miniaturisables), présentent une largeur spectrale de quelques nanomètres et leur longueur d'onde d'émission est ajustable à la longueur d'onde d'absorption de la cible à détecter. En effet, les nanocristaux QD (1-10 nm) profitent de tous les avantages des semi-conducteurs, i.e. une bonne stabilité physico-chimique, une durée de vie élevée et une luminance bien supérieure à celle de leurs homologues organiques (OLED). Une population de QD très monodisperse donne ainsi lieu à une émission quasi-monochromatique, indispensable au capteur SPR. Dans le cadre d'une thèse soutenue en 2023, des QLED à base de QD de **CdSe** et d'**InGaN** (ces dernières, non toxiques, biocompatibles sont synthétisées par voie supercritique à l'ICMCB) ont été fabriquées au laboratoire IMS.

Afin d'améliorer le **rendement de luminescence** nécessaire au capteur SPR, l'ajout de **nanoparticules d'or** à la structure multicouche QLED sera évaluée. Les nanoparticules métalliques sont connues pour exalter la luminescence des fluorophores situés à proximité en raison du phénomène de **Résonance Plasmonique de Surface Localisée (LSPR)** lorsqu'elles sont éclairées par de la lumière visible. L'oscillation collective des électrons de conduction conduit à l'augmentation du champ électromagnétique local et donc du couplage entre le plasmon de surface localisé et l'exciton du fluorophore. Afin de comprendre l'effet plasmonique sur la luminescence des QLED et ainsi d'en augmenter le rendement, la **modélisation numérique de l'interaction or / lumière** est indispensable. Le positionnement de la couche émettrice (QD) par rapport aux nanoparticules d'or sera étudié par modélisation numérique puis vérifié expérimentalement.

Dans le groupe WAVES de l'IMS, nous développons depuis plusieurs années des dispositifs photoniques à champ évanescent pour la détection de métaux lourds en milieu aqueux (partenariat Université de Sherbrooke, Canada). Notre savoir-faire en termes de **détection de polluants et de microfluidique** (acheminement de l'eau à analyser à la surface du prisme) sera mis à profit dans le cadre de cette thèse pour **évaluer la sensibilité du capteur SPR** développé. Le dépôt d'une couche sensible à l'élément à détecter sur la surface du prisme pourra enfin permettre d'améliorer la sélectivité du capteur.