



HAL
open science

Méthode innovante de croissance de couches minces de MOF par CVD pour la détection de gaz

Virginie Perrot

► **To cite this version:**

Virginie Perrot. Méthode innovante de croissance de couches minces de MOF par CVD pour la détection de gaz. Génie des procédés. Université de Lyon, 2021. Français. NNT : 2021LYSE1331 . tel-03783575

HAL Id: tel-03783575

<https://theses.hal.science/tel-03783575>

Submitted on 22 Sep 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre NNT :
2021LYSE1331



THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 206
Chimie de Lyon

Spécialité de doctorat : Procédés

Discipline : Chimie-physique des interfaces, Génie des procédés

Soutenue publiquement le 14/12/2021, par :

Virginie Perrot

**Méthode innovante de croissance de
couches minces de MOF par CVD pour la
détection de gaz**

Devant le jury composé de :

Mme Catherine JOURNET, Professeure des Universités de l'Université Lyon 1, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, Villeurbanne - Examinatrice

M. Mikhael BECHELANY, Directeur de recherche CNRS, Institut Européen des Membranes, Montpellier - Rapporteur

Mme Patricia HORCAJADA, Chercheuse principale et cheffe d'unité, IMDEA Energy Institute, Madrid - Rapporteuse

Mme Catherine HENRY DE VILLENEUVE, Chargée de recherche, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Palaiseau - Examinatrice

Mme Elsje Alessandra QUADRELLI, Directrice de recherche, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Villeurbanne - Directrice de thèse

M. Vincent JOUSSEAUME, Directeur de recherche, CEA-Léti, Grenoble - Co-directeur de thèse

M. Arthur ROUSSEY, Ingénieur chercheur, CEA-Liten, Grenoble – Invité

Université Claude Bernard – LYON 1

Président de l'Université	M. Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. Didier REVEL
Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	Mme Céline BROCHIER
Vice-Président de la Commission de Recherche	M. Petru MIRONESCU
Directeur Général des Services	M. Pierre ROLLAND

COMPOSANTES SANTE

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directrice : Mme Anne-Marie SCHOTT
Faculté d'Odontologie	Doyenne : Mme Dominique SEUX
Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud - Charles Mérieux	Doyenne : Mme Carole BURILLON
Faculté de Médecine Lyon-Est	Doyen : M. Gilles RODE
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation (ISTR)	Directeur : M. Xavier PERROT
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques (ISBP)	Directeur : M. Claude DUSSART

COMPOSANTES & DEPARTEMENTS DE SCIENCES & TECHNOLOGIE

Département Génie Electrique et des Procédés (GEP)	Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directeur : M. Behzad SHARIAT
Département Mécanique	Directeur M. Marc BUFFAT
Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon)	Directeur : Gérard PIGNAULT
Institut de Science Financière et d'Assurances (ISFA)	Directeur : M. Nicolas LEBOISNE
Institut National du Professorat et de l'Education	Directeur : M. Pierre CHAREYRON
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. Christophe VITON
Observatoire de Lyon	Directrice : Mme Isabelle DANIEL
Polytechnique Lyon	Directeur : Emmanuel PERRIN
UFR Biosciences	Administratrice provisoire : Mme Kathrin GIESELER
UFR des Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives (STAPS)	Directeur : M. Yannick VANPOULLE
UFR Faculté des Sciences	Directeur : M. Bruno ANDRIOLETTI

A mes parents
et Maryline

REMERCIEMENTS

Ces travaux de thèse ont bénéficié d'un cadre remarquable au niveau de la qualité des échanges, des collaborations et de la bienveillance des personnes qui m'ont suivi. Je tiens donc à remercier sincèrement toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce manuscrit qui est l'aboutissement de ces plus de trois années de travail.

Je remercie chaleureusement mes encadrants pour la confiance qu'ils m'ont accordée et leur bienveillance. Votre engouement pour mes résultats et nos échanges riches ont eu un impact positif sur ma motivation et le rendu final de ce manuscrit. Je remercie tout d'abord Alessandra pour avoir tenu bon à distance pendant ces temps de pandémie. Ton investissement et ton intérêt sans faille pour mon sujet a été un soutien très important. Tout comme ta rigueur et tes précieux conseils sur certains aspects qui ont permis d'enrichir cette thèse. Merci à Vincent : je savais que je pouvais toujours compter sur tes conseils auxquels j'accordais une grande valeur. J'apprécie ta façon de travailler et j'espère que l'on aura l'occasion de pouvoir à nouveau collaborer dans le futur. Arthur, merci pour ton aide précieuse avec le Mofisator, et pour avoir assidument participé à nos réunions hebdomadaires. Finalement, mes remerciements vont à Florence, le quatrième membre de cette belle équipe d'encadrants. C'était un plaisir de manipuler aux labos gaz. Merci pour ta disponibilité et ton aide pour les mesures QCM.

Je remercie également toutes les personnes qui ont contribué à ces travaux, que ce soit par des mesures, des dépôts ou des discussions pour l'analyse des résultats ; pas toujours très simple dans le cas de mes ZIFs. Pour les dépôts de ZnO, indispensables pour les synthèses, je remercie Tony Julien, Gaël Castellan ainsi que Jean-Pierre Nieto. Ma reconnaissance est entière pour les personnes de la PFNC qui m'ont formé et aidé à analyser mes résultats. Merci à Névine et Christophe du labo d'optique pour votre aide et nos discussions. Merci également à Anass, Marc et Denis. C'était un plaisir de travailler avec vous. Denis, tes messages d'encouragements m'ont toujours fait plaisir. Merci à Patrice pour sa disponibilité et les analyses en DRX.

Benjamin, merci beaucoup pour l'aide technique et pour avoir pris le temps de t'intéresser à mon travail. Merci aussi Chloé pour ta gentillesse et pour m'avoir aidé dans mes premières observations MEB. Julien, je te remercie pour nos discussions sur les mesures QCM et pour les pauses café.

J'ai une pensée aussi pour Gabriela qui a fait un formidable travail pendant son stage et avec qui j'ai vraiment apprécié travailler.

Mes remerciements vont aussi aux étudiants et permanents du SDEP que j'ai eu la chance de côtoyer pendant mes trois ans de thèse. Merci pour ces moments partagés au CEA ou en dehors, pour les discussions et les coups de mains. Sans vous, l'expérience n'aurait pas été pareille. Merci à mes supers collègues de bureau : Philippe, Cassandre, Rebecca, Jean-Baptiste, Damien et Martina. Je n'oublie pas les personnes que j'ai rencontrées en stage et au début de ma thèse et qui m'ont fait un accueil si chaleureux : Mathias, Sylvain, Manon, Stéphane, Alan, les Vincents et Sana. Je pense maintenant aux étudiants encore présents au CEA et à qui je souhaite de finir en beauté : Bhob, Chara, Damien, Martina, Jessy, Layla, Anthony, Julien, Raphael et Alexandre. Chara et Damien je vous remercie pour l'aide lors de l'organisation de ma soutenance.

Merci à mes amis qui m'ont toujours encouragé de près ou de loin ; aux amis rencontrés grâce à AITAP et avec qui j'ai découvert le monde associatif.

Finalement un énorme merci à ma famille qui m'a toujours soutenue dans mes choix et m'a encouragé à faire des études. Merci tout particulièrement à mes parents et ma cousine Maryline à qui je dédie ce manuscrit et à mes sœurs, Coraline et Noéline qui m'ont aidé aussi pour un schéma que l'on trouvera dans ces pages. Merci à ma grand-mère qui n'a eu de cesse de me répéter « Ton grand père serait fier de toi ». Un dernier merci à mon chéri qui a été d'un soutien inestimable et à qui je dois en partie la réussite de cette thèse.

TABLE DES MATIERES

Remerciements	
Introduction	1
Chapitre 1. La détection de gaz et les Metal-Organic-Frameworks	7
1.1 Les capteurs de gaz.....	8
1.1.1 Le large champ d'application des capteurs de gaz.....	8
1.1.2 Les systèmes de détections existants.....	10
1.1.2.1 Les analyseurs.....	10
1.1.2.2 Les capteurs chimiques	11
1.1.2.3 La miniaturisation des systèmes de détection	12
1.1.3 Les couches sensibles poreuses.....	18
1.2 Metal Organic Frameworks	20
1.2.1 Définition et propriétés de cette famille de matériaux.....	21
1.2.2 Zeolitic imidazolate frameworks (ZIF).....	24
1.2.3 Synthèse de ZIF-8 sous forme de poudre	25
1.2.3.1 Synthèse solvothermale.....	25
1.2.3.2 Synthèse sonochimique	26
1.2.3.3 Synthèses mécano-chimiques.....	26
1.2.3.4 Procédé thermo-chimique	27
1.2.3.5 Conversion assistée par vapeur.....	27
1.2.3.6 Quelques éléments sur les réactions et mécanismes entrant en jeu dans les synthèses de ZIF-8.....	28
1.3 Les procédés de formation de couches minces de ZIF-8.....	32
1.3.1 Synthèse de couches minces de ZIF-8 en solution	33
1.3.1.1 Coating de poudre	33

1.3.1.2	Croissance directe et secondaire en solution	34
1.3.1.3	Synthèse Layer-by-layer (SURMOF) et Langmuir-Blodgett.....	35
1.3.1.4	Conversion en solution à partir d'un oxyde	36
1.3.2	Synthèse en phase gaz.....	37
1.3.2.1	Atomic/Molecular Layer Deposition	37
1.3.2.2	Conversion d'un oxyde en phase gaz	39
1.4	Objectifs et axes d'études	39
	Références du chapitre 1.....	42
	Chapitre 2. Croissance de couches minces de ZIF-8 par un procédé innovant	53
2.1	Introduction	54
2.2	Formation et caractérisation des couches minces de ZIF-8.....	58
2.2.1	Préparation de couches minces de ZIF-8	58
2.2.1.1	Préparation des couches d'oxyde de zinc par ALD	58
2.2.1.2	Réaction de conversion en ZIF-8 en phase vapeur.....	59
2.2.2	Caractérisation de la couche mince.....	62
2.2.2.1	L'exemple d'un échantillon 10 cycles.....	62
2.2.2.2	Structure cristalline par diffraction des rayons X.....	62
2.2.2.3	Nature des liaisons chimiques par FT-IR.....	65
2.2.2.4	Détermination de l'épaisseur par ellipsométrie spectroscopique..	69
2.2.2.5	Morphologie et conformité des couches	77
2.2.3	Effet du nombre de cycles sur l'épaisseur et sur les propriétés des couches	81
2.2.3.1	Effet du nombre de cycles sur l'épaisseur	81
2.2.3.2	Effet du nombre de cycles sur les propriétés des couches	82
2.3	Conclusions.....	87
	Références du chapitre 2.....	89
	Chapitre 3. Impact des paramètres procédés et mécanismes de la croissance	95

3.1	Introduction	96
3.2	Résultats et discussion	99
3.2.1	Influence des paramètres de synthèse sur l'épaisseur et les propriétés du ZIF-8	99
3.2.1.1	Influence de la pression partielle d'eau sur l'épaisseur	99
3.2.1.2	Effet de la durée de réaction et de la température de consigne de la cuve de ligand sur l'épaisseur	101
3.2.1.3	Influence de la température	103
3.2.2	Compréhension de la croissance et proposition d'un mécanisme	105
3.2.2.1	Méthodologie de l'étude du mécanisme réactionnel	105
3.2.2.2	Analyse des couches de référence	107
3.2.2.3	Etude rôle de l'eau	115
3.2.3	Discussion	120
3.2.3.1	Rôle de l'eau lors de la croissance	120
3.2.3.2	Intérêt de la réalisation de cycles	122
3.3	Conclusions	123
	Références du chapitre 3	125
Chapitre 4. Etude de la porosité et des propriétés d'adsorption des couches minces de ZIF-8 CVD		129
4.1	Introduction	130
4.2	Résultats et discussion	134
4.2.1	Activation	134
4.2.1.1	Protocole d'activation	134
4.2.1.2	Impact de l'activation sur les propriétés physico-chimiques des couches	138
4.2.2	Ellipsométrie-Porosimétrie	143
4.2.2.1	Présentation et description de la technique	143
4.2.2.2	Isotherme de méthanol	145

4.2.2.3	Isotherme de l'eau.....	150
4.2.3	Adsorption sur QCM.....	152
4.2.3.1	Présentation et description du dispositif de mesure.....	152
4.2.3.2	Adsorption de méthanol sur le QCM.....	156
4.2.3.3	Adsorption d'acétone sur le QCM.....	165
4.2.4	Discussions.....	166
4.3	Conclusions.....	170
	Références du chapitre 4.....	172
	Conclusion.....	179
	Annexes.....	183
	Annexe 1 : Réacteur de croissance de ZIF-8.....	184
	Annexe 2 : Diffraction des rayons X.....	186
	Annexe 3 : FT-IR.....	187
	Annexe 4 : AFM.....	189
	Annexe 5 : Spectroscopie des photoélectrons X (XPS).....	190
	Annexe 6 : ToFSIMS.....	191
	Annexe 7 : Suivi des analyses d'adsorption sur microbalance à quartz par chromatographie en phase gazeuse.....	191
	Références.....	194

INTRODUCTION

L'analyse des gaz remonte à l'an 1777, année où Lavoisier montra que l'air était composé d'au moins deux gaz : l'oxygène, essentiel pour la combustion et la respiration et l'azote, inerte¹. De nos jours la détermination de la composition de l'air et de mélanges gazeux est de grande importance dans de nombreux domaines (environnement, industrie, médicale...). Ainsi, depuis la découverte de Lavoisier, des méthodes d'analyse de gaz performantes telles que la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse ont été mises au point. Ces analyses sont précises et complètes mais nécessitent un appareillage relativement lourd et onéreux. A côté des méthodes classiques de laboratoire, les capteurs chimiques apparaissent comme une alternative de choix. Il s'agit de systèmes plus simples, de faible taille, et qui consomment moins d'énergie et de matières premières pour leur fabrication. Cependant les capteurs chimiques sont moins sélectifs que les systèmes classiques.

Afin d'améliorer la sélectivité, une option consiste à miniaturiser les différents éléments de la chaîne de détection des analyseurs (*i.e.* les chromatographes en phase gazeuse). Dans cet exemple il est alors possible de produire des micro-colonnes pour la séparation des différentes molécules présentes dans le mélange gazeux puis d'ajouter à la suite un capteur intégré dans du silicium, de taille nano ou micrométrique pour la détection. Parmi les capteurs intégrés, les systèmes électromécaniques de dimensions nanométriques (NEMS pour Nano-ElectroMechanical Systems) reposant sur un mode de transduction gravimétrique sont prometteurs. Du fait de leur faibles masses (de 1 ng à 10 fg) et de leurs fréquences de résonance élevées (MHz-GHz), ils peuvent présenter des sensibilités records jusqu'à 10^{-21} g/Hz prédisant la possibilité d'obtenir des seuils de détection très faibles². Cette miniaturisation doit permettre une réduction du coût par une fabrication en série ainsi que leur large déploiement. L'application de ce concept a été décrite et promet des perspectives intéressantes pour la réalisation de système d'analyse multigaz performants pour des mesures sur site^{3,4}. Les différents éléments nécessaires à la détection (micro-colonnes de séparation, capteurs NEMs) requièrent d'être fonctionnalisés à l'aide de couches sensibles. La fonction de cette couche sensible est

d'augmenter les probabilités d'interactions entre les gaz et les différents éléments du dispositif et donc d'améliorer la sensibilité.

Cette couche doit présenter une interaction réversible avec le gaz d'intérêt. Différents matériaux ont jusqu'alors été développés et parmi eux les Metal-Organic-Frameworks (MOFs) apparaissent comme une classe de matériau prometteuse notamment grâce à leur surface spécifique élevée et leur taille de pore uniforme⁵. Ce sont des matériaux cristallins comportant une partie inorganique (cations ou clusters métalliques) reliés entre eux par des ligands organiques avec des liaisons de coordinations.

Les MOFs sont historiquement synthétisés sous forme de poudre par des procédés en solution. La voie de synthèse solvothermale qui consiste à faire réagir en autoclave une solution contenant des sels métalliques et le ligand organique a permis la découverte de ses nombreuses structures organo-métalliques mais ne permet pas leur intégration facile dans les dispositifs cités. En effet, dans l'optique d'intégration et de réduction des coûts il est préférable de faire croître directement les matériaux sensibles sous forme de couches minces. De plus, d'autres contraintes s'ajoutent concernant la fonctionnalisation de tels dispositifs. La géométrie des NEMS impose un dépôt sous-vide et si possible dans des gammes de températures pas trop élevées afin de ne pas endommager ou emprisonner la nanopoutre dans son espace dédié. De plus, le procédé de dépôt employé doit être conforme afin d'épouser les structures, notamment dans le cas des micro-colonnes de chromatographie présentant des facteurs de forme élevés. Finalement, des épaisseurs de plusieurs centaines de nanomètres pour la couche sensible sont requises pour une séparation optimisée dans la micro-colonne⁶.

Deux récentes approches de croissance de couches minces de MOFs par des procédés sous-vide et sans solvant ont vu le jour dans la littérature à partir des années 2013^{7,8}. Parmi ces techniques, une seule permet la croissance de couches minces de ZIF-8, un MOF particulièrement intéressant et bien abordé dans la littérature du fait de sa grande stabilité (jusqu'à 500 °C en atmosphère inerte) et de ses capacités d'adsorption intéressantes vis-à-vis de petits gaz⁹⁻¹¹. Cette technique de synthèse appelée « MOF-CVD » est en deux étapes : le dépôt d'une couche mince d'oxyde, suivi par son traitement par le ligand en phase vapeur. Le ligand va réagir avec l'oxyde pour former le MOF. Cette voie de synthèse à l'avantage d'être transférable à grande échelle et permettrait la fabrication de la couche sur des grandes surfaces et de façon reproductible. Cependant, cette voie de synthèse présente certaines limitations et il reste encore beaucoup de travail à faire afin

de déterminer la nature exacte et les propriétés des couches produites. Les mécanismes régissant la croissance de ces films sont également un aspect peu abordé et peu compris. De plus, les couches décrites en littérature sont soit trop fines soit trop rugueuses notamment pour la fonctionnalisation des micro-colonnes de chromatographie.

En prenant comme point de départ des récents travaux de synthèse en phase gaz de MOFs, cette étude a comme ligne directrice le développement d'une méthode innovante de croissance de couches de minces de ZIF-8 pouvant être intégrée dans des capteurs miniaturisés pour la détection de gaz.

Un large domaine de compétence est couvert par ces travaux de thèse allant de la synthèse des couches de ZIF-8, à leur caractérisation physico-chimique puis au test sous gaz afin de définir leurs propriétés d'adsorption au vu des applications visées.

Cette thèse s'articule autour de quatre chapitres dont trois expérimentaux et un dédié au contexte et à l'état de l'art associé.

Le premier chapitre établit le cadre de l'étude. Le large champ des domaines d'application pour la détection de gaz est d'abord détaillé, suivi des systèmes de détection existants avec une focalisation sur la miniaturisation des systèmes complexes. Un aperçu des matériaux utilisés comme couches sensibles dans les capteurs de gaz est fait avec un accent sur les couches poreuses pouvant être fabriquées par un procédé sous-vide. S'en suit une description des propriétés des structures MOFs, du ZIF-8 et des principaux procédés de synthèse de ces matériaux, éclairée de quelques éléments de mécanisme de croissance. Pour finir les objectifs et axes d'études sont détaillés.

Le second chapitre décrit le procédé de synthèse original qui a été développé dans cette thèse ainsi que la caractérisation des couches produites afin de confirmer la formation du matériau souhaité et de vérifier que celui-ci possède les propriétés attendues.

Le troisième chapitre est axé sur les paramètres qui influencent le procédé de formation des couches minces et sur les mécanismes de croissance. Des techniques de caractérisation spécifiques ont été mises en place pour étudier le rôle de l'eau qui est ajoutée lors de la synthèse.

Un quatrième et dernier chapitre se focalise sur la porosité et les propriétés d'adsorption des couches de ZIF-8-CVD. Un protocole de libération de la porosité

(activation) est décrit suivi d'une étude de la porosité par ellipsométrie-porosimétrie. Enfin, la réponse à différents stimuli de gaz de microbalances à quartz fonctionnalisées avec des couches minces de ZIF-8 est présentée.

Références

- (1) Roach, R. C.; Wagner, P. D.; Hackett, P. H. *Hypoxia: Through the Lifecycle*; Springer US: Boston, 2004.
- (2) Yang, Y. T.; Callegari, C.; Feng, X. L.; Ekinici, K. L.; Roukes, M. L. Zeptogram-Scale Nanomechanical Mass Sensing. *Nano Lett.* **2006**, *6* (4), 583–586. <https://doi.org/10.1021/nl052134m>.
- (3) Martin, O.; Gouttenoire, V.; Villard, P.; Arcamone, J.; Petitjean, M.; Billiot, G.; Philippe, J.; Puget, P.; Andreucci, P.; Ricoul, F.; Dupré, C.; Duraffourg, L.; Bellemin-Comte, A.; Ollier, E.; Colinet, E.; Ernst, T. Modeling and Design of a Fully Integrated Gas Analyzer Using a MGC and NEMS Sensors. *Sens. Actuators B Chem.* **2014**, *194*, 220–228. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.12.075>.
- (4) VLSI Silicon Multi-Gas Analyzer Coupling Gas Chromatography and NEMS Detectors; IEEE Electron Devices Society, Ed.; IEEE: Piscataway, NJ, 2011.
- (5) Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* **2013**, *341* (6149), 1230444–1230444. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>.
- (6) *Novel Stationary Phase for Silicon Gas Chromatography Microcolumns*; Arregui, F. J., Institute of Electrical and Electronics Engineers, Sensors Council, Eds.; IEEE: Piscataway, NJ, 2014.
- (7) Salmi, L. D.; Heikkilä, M. J.; Puukilainen, E.; Sajavaara, T.; Grosso, D.; Ritala, M. Studies on Atomic Layer Deposition of MOF-5 Thin Films. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *182*, 147–154. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.024>.
- (8) Stassen, I.; Styles, M.; Greci, G.; Gorp, H. V.; Vanderlinden, W.; Feyter, S. D.; Falcaro, P.; Vos, D. D.; Vereecken, P.; Ameloot, R. Chemical Vapour Deposition of Zeolitic Imidazolate Framework Thin Films. *Nat. Mater.* **2016**, *15* (3), 304–310. <https://doi.org/10.1038/nmat4509>.
- (9) Park, K. S.; Ni, Z.; Cote, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103* (27), 10186–10191. <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>.
- (10) Zhao, H.; Li, X.; Li, W.; Wang, P.; Chen, S.; Quan, X. A ZIF-8-Based Platform for the Rapid and Highly Sensitive Detection of Indoor Formaldehyde. *RSC Adv* **2014**, *4* (69), 36444–36450. <https://doi.org/10.1039/C4RA05113K>.
- (11) Chen, B.; Yang, Z.; Zhu, Y.; Xia, Y. Zeolitic Imidazolate Framework Materials: Recent Progress in Synthesis and Applications. *J Mater Chem A* **2014**, *2* (40), 16811–16831. <https://doi.org/10.1039/C4TA02984D>.

CHAPITRE 1. LA DETECTION DE GAZ ET LES METAL-ORGANIC-FRAMEWORKS

1.1 LES CAPTEURS DE GAZ

1.1.1 Le large champ d'application des capteurs de gaz

La demande en systèmes performants pour la détection de gaz est en pleine expansion depuis plusieurs années et concerne de multiples domaines. L'industrie chimique, automobile, l'environnement ou encore la médecine sont parmi les secteurs où la détermination des différents composants d'un mélange gazeux et leur concentration est nécessaire¹. Le *tableau 1* regroupe des exemples de secteurs d'applications ainsi que des gaz d'intérêt pour la détection. Dans le domaine environnemental, l'industrialisation croissante autour de certaines grandes agglomérations demande une vigilance en matière de suivi de la pollution. Dans le domaine médical, l'analyse de certaines substances gazeuses présentes dans l'air expiré des patients peut permettre de réaliser des diagnostics médicaux. En effet, l'apparition de certaines molécules dans l'air expiré est caractéristique du métabolisme et de l'état de santé du patient. La présence de certains composés au-delà d'une certaine concentration peut être un indicateur pour une maladie bien déterminée ; par exemple, les alcanes, le benzène et l'aniline peuvent être utilisés pour le diagnostic du cancer des poumons^{2,3}, tandis que pour le diabète, on se réfère principalement à l'acétone⁴. Enfin, dans le domaine de la sécurité publique, un des besoins est la détection de vapeurs d'explosifs afin de prévenir d'attaques diverses.

Tableau 1 : Secteurs concernés par un besoin en détection de gaz, fonctions de la détection et exemples de gaz cibles. Adapté de Korotcenkov, « Handbook of gas sensor materials »¹ et d'autres sources^{5,6}.

Secteur	Fonction de la détection	Exemples de gaz à détecter
Environnement	Contrôle des émissions de gaz toxiques dues aux activités industrielles Suivi de la pollution	CO, CH ₄ , CO ₂ , O ₃ , NO _x , COVs, SO _x , Hydrocarbures, NH ₃ , H ₂ S
Sécurité au travail	Contrôle de la qualité de l'air intérieur dans les bureaux, usines	Gaz toxiques divers liés à l'activité, COVs, gaz de combustions, O ₂
Sécurité et applications domestiques	Détecteur de fumée, détection de fuite de gaz, contrôle de la qualité de l'air, purificateur	CO, CH ₄ , humidité, CO ₂ , COVs
Médical / clinique	Diagnostiques (analyses de de l'air expirés, biomarqueur)	O ₂ , NH ₃ , NO _x , CO ₂ , H ₂ S, H ₂ , Cl ₂ , VOCs
Sécurité publique, militaire	Détection de substances dangereuses	Explosifs, gaz de combat, gaz de combustion

Ce tableau reflète la grande variété des espèces gazeuses avec un besoin de détection. Ces espèces volatiles peuvent être classées en 3 grandes catégories : les composés organiques volatils (COVs), les produits chimiques industriels et toxiques (TICs pour Toxic Industrial Compounds) et les produits chimiques de guerre (CWAs)¹. Les COVs regroupent une grande variété de substances chimiques ayant pour caractéristique commune d'être des composés carbonés volatils à température ambiante⁷, et sont issus de milieux liquides ou solides (colle, peinture, produits d'entretiens, ameublement...), mais aussi des combustions. Ils peuvent être classés en différentes familles définies par leurs formules chimiques, chacune d'entre elles possédant des propriétés communes, bien qu'il puisse y avoir des différences majeures en termes de toxicité⁷.

Dans le *tableau 2* sont indiqués des exemples de valeurs limites d'expositions professionnelles (VLEP) pris en compte dans le code du travail en France⁸. Les VLEP sont des niveaux de concentration en polluants dans l'atmosphère des lieux de travail à ne pas dépasser sur une période de référence déterminée. Dans ce tableau, ils sont indiqués pour 8 h correspondant à l'exposition moyenne des salariés sur une journée de travail. En prévention, il est habituel d'utiliser un capteur permettant d'avoir une alerte à 10% de la VLEP. Il est donc nécessaire dans ce cadre de pouvoir mesurer des mesures fiables dans la gamme 1-10% de la VLEP. Les gammes de concentration à détecter s'étalent donc de quelques parties par billions (ppb) pour le formaldéhyde et le benzène par exemple à plusieurs milliers de parties par millions (ppm) dans le cas du dioxyde de carbone.

Tableau 2 : Exemples de réglementations aux expositions limites aux vapeurs de certains gaz de la catégorie des COVs et TICs inscrit dans la réglementation française.

Familles de polluants	Composé	Réglementations
		Valeurs limites d'exposition professionnelle VLEP (ppm) – 8h
COVs	Acétone	500
	Benzène	1
	Toluène	20
	n-heptane	400
TICs	Dioxyde de carbone	5000
	Monoxyde de carbone	50
	Formaldéhyde	0,5
	Dioxyde d'azote	5
	Monoxyde d'azote	25

Afin de répondre à ces nombreux besoins de détection, différentes techniques d'analyses de gaz et capteurs ont été développées.

1.1.2 Les systèmes de détections existants

Dans le domaine de la détection des espèces chimiques en général, il est courant de diviser les systèmes de détection en deux catégories : les instruments d'analyse ou analyseurs et les capteurs chimiques, des dispositifs simples permettant la reconnaissance d'espèces chimiques par interaction avec une partie sensible et équipé d'un système de transduction. On peut définir les deux indicateurs principaux qui permettent d'évaluer la performance d'un système de détection. Le premier est la sensibilité qui est le lien entre les variations de signal et la concentration en espèce cible. On parle aussi de limite de sensibilité comme étant la concentration minimale détectable de l'espèce. Le second est la sélectivité définie comme l'aptitude à détecter l'espèce cible à l'exclusion de toute autre dans une atmosphère à gaz multiples.

1.1.2.1 Les analyseurs

Les analyseurs sont des appareils mêlant différents éléments mécaniques, chimiques et électriques formant des systèmes complexes. On retrouve dans cette catégorie d'instruments, les chromatographes⁹ et les divers spectromètres¹⁰ (*figure D*). Brièvement, un chromatographe est composé d'une colonne de séparation (capillaire ou remplie) pouvant mesurer plus de 50 mètres, dans laquelle les différents composants de l'échantillon injecté vont se séparer suivant leurs affinités (reposant sur la polarité des composées) avec une phase stationnaire. En sortie, un détecteur va permettre d'identifier les différents composés qui arrivent sur le détecteur en fonction du temps⁹. Les analyseurs ont pour avantage la réalisation d'une analyse complète et précise de l'échantillon de gaz. Cependant, ces appareils sont souvent coûteux, encombrants et énergivores, ce qui les rend peu aptes à des mesures sur sites. De plus, ces instruments ont souvent des temps de réponse longs qui peuvent être dus à la technique de détection en elle-même, ou bien à la nécessité de préparation des échantillons. Ils sont donc réservés à un usage en laboratoire et nécessitent un personnel qualifié pour la mise en œuvre des mesures et l'interprétation des résultats. Les principes de fonctionnement de ces instruments ne seront pas plus détaillés ici. Pour plus de précisions, il est possible de se référer à la littérature^{9,10}.



Figure 1 : Photographies de deux analyseurs pour la détection de gaz : un chromatographe (à gauche) et un spectromètre (à droite) pour des utilisations en laboratoires.

1.1.2.2 Les capteurs chimiques

Les capteurs chimiques, quant à eux, sont généralement des systèmes simples qui reçoivent un stimulus et le transforment en une grandeur utilisable (signal électrique). Ils sont constitués d'une couche sensible interagissant avec les espèces gazeuses et d'un système transducteur convertissant l'interaction chimique en un signal électrique. D'autres capteurs utilisent des méthodes physiques pour la détermination des espèces chimiques, comme les capteurs basés sur l'absorption infrarouge¹¹ ou les capteurs photoacoustiques¹². On se concentrera dans cette introduction sur les capteurs chimiques. Les avantages principaux des capteurs chimiques par rapport aux analyseurs reposent sur leur petite taille, faible consommation énergétique, faible coût ainsi que des temps de réponse relativement courts.

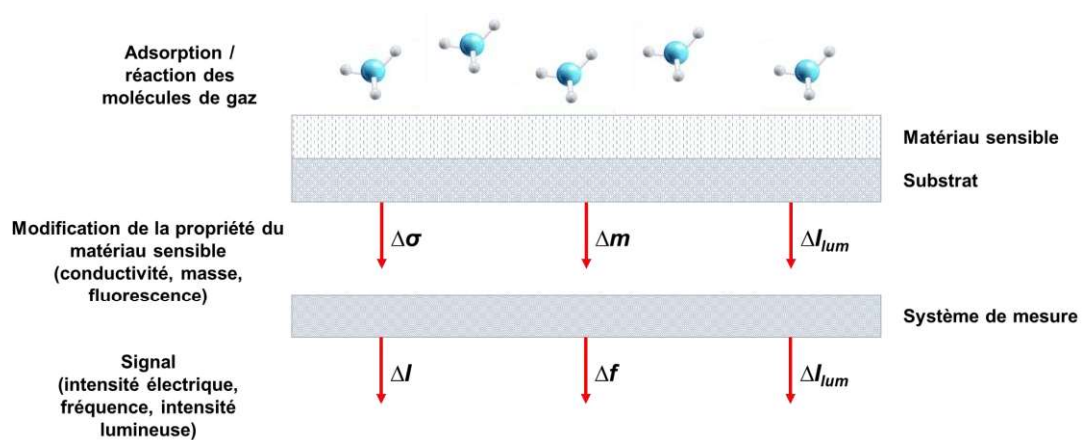


Figure 2 : Principe de fonctionnement d'un capteur chimique pour la détection de molécules de gaz.

La *figure 2* schématise le mode de fonctionnement des capteurs chimiques. Le type d'interaction entre les molécules de gaz et le matériau sensible peut être de plusieurs natures : des chocs entre les molécules gazeuses et le solide, un phénomène d'adsorption ou une réaction chimique¹³. On peut classer les différents capteurs en fonction de la modification de la propriété que subit le matériau sensible et le principe de transduction.

Dans le cas d'une variation de la conductivité on parle de capteur résistifs. Celui-ci comporte le plus souvent deux électrodes connectées entre elles et recouvertes du matériau sensible conducteur.

Les capteurs gravimétriques sont basés eux sur une modification de la masse de la couche suite à son interaction avec les molécules de gaz. Les capteurs gravimétriques les plus répandus sont les microbalances à quartz (QCM pour Quartz-Crystal-Microbalance). Elles sont composées d'un matériau piézoélectrique et de deux électrodes. Sur l'électrode supérieure est déposé le matériau sensible. Parmi les capteurs gravimétriques on distingue :

- les capteurs à onde de surface (SAW pour Surface Acoustic Wave) dont la masse adsorbée au sein de la couche sensible est déduite d'une variation de vitesse de propagation d'une onde acoustique entre deux électrodes à la surface d'un matériau piézoélectrique.
- Les capteurs à ondes volumique (BAW pour Bulk Acoustic Wave) dont les QCM font partie.
- Les micro/nanopoutres résonnantes.

Les capteurs optiques quant à eux reposent sur une variation des propriétés optiques de la couche sensible. Cette variation peut être par exemple un changement de couleur, de fluorescence, luminescence ou une modification du spectre UV.

Les capteurs ont l'avantage d'être sensibles mais en revanche ils sont rarement sélectifs.

1.1.2.3 La miniaturisation des systèmes de détection

Les capteurs sont un premier pas vers la miniaturisation et permettent déjà des mesures et des analyses sur site. Cependant, le principal inconvénient des capteurs chimiques par rapport aux analyseurs est leur manque de sélectivité. Par exemple, dans

le cas de la détection gravimétrique, comme la transduction de ce type de capteur repose sur un changement de masse indépendamment de sa nature, il n'est donc pas possible de faire la distinction entre les différents composés. Différentes stratégies ont alors été proposées afin de combiner miniaturisation et sélectivité.

Une première est d'avoir recours à un grand nombre de capteurs (réseau de QCM ou de SAW) chacun ayant été fonctionnalisé pour détecter une molécule propre. Ce concept appelé « nez électronique » ou « e-nose » est cependant très complexe à mettre en œuvre¹⁴.

Une seconde alternative très prometteuse et qui a été fortement développée ces dernières années consiste à miniaturiser les différentes parties des instruments d'analyse pour les amener dans le domaine centimétrique ou décimétrique¹⁵. Le premier exemple notable à ce sujet est la réalisation à Stanford vers la fin des années 1970, d'un microchromatographe (μ GC) comportant une colonne capillaire de 1,50 m gravée dans une tranche de silicium de 5 cm de diamètre¹⁶. Les systèmes μ GC possèdent les avantages de la chromatographie en phase gazeuse et permettent de séparer les constituants d'un mélange gazeux via l'utilisation d'une colonne fonctionnalisée dont les dimensions sont de l'ordre du centimètre. Les différents constituants du mélange gazeux vont être plus ou moins ralentis lors de leur passage dans la colonne de chromatographie en fonction de leur affinité avec le matériau qui a été choisi pour la fonctionnalisation et qui joue le rôle de phase stationnaire. A la sortie de la colonne, les éléments de l'échantillon gazeux initial sont donc séparés par famille et peuvent être détectés par un capteur. Parmi les différents capteurs évoqués, la transduction gravimétrique présente l'avantage de pouvoir être miniaturisée à travers la conception de NEMS pour Nanoelectromechanical System lui permettant d'atteindre des seuils de sensibilité très importants¹⁷. Du fait de leur faibles masses (de 1 ng à 10 fg) et de leurs fréquences de résonance élevées (MHz-GHz), ils peuvent présenter des sensibilités de l'ordre de 10^{-19} voire 10^{-21} g/Hz¹⁸. La *figure 3* schématise le principe d'un dispositif μ GC miniaturisé à l'aide des techniques de fabrication issue de la microélectronique et qui permettent l'intégration de la colonne de chromatographie et de la détection à l'aide d'un NEMS¹⁷.

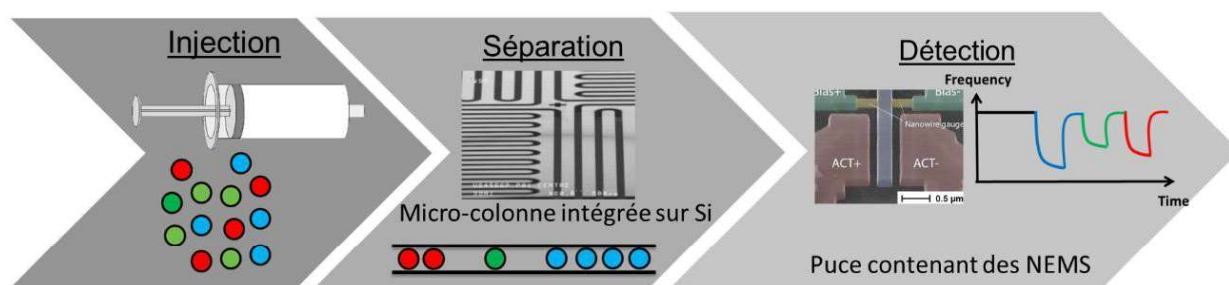


Figure 3 : Représentation schématique d'un dispositif de détection multi-gaz alliant une micro-colonne de chromatographie et un détecteur NEMS intégré.

Un résonateur NEMS est composé d'une poutre oscillante à une fréquence nominale grâce à un signal électrique et relié à un système de lecture. La fréquence de résonance nominale est très sensible aux variations de la masse du dispositif par unité de surface. Par conséquent, une toute petite quantité de masse par unité de surface chargée sur le résonateur produira un décalage relativement important de cette fréquence nominale. Plus la masse par unité de surface du résonateur est petite, plus le décalage de la fréquence de résonance est important pour une quantité de masse adsorbée donnée par unité de surface sur la surface du dispositif. Par conséquent, un résonateur mécanique ultra-miniaturisé (nano), avec une masse par unité de surface extrêmement faible, est très sensible aux variations de masse par unité de surface¹⁹. La *figure 4* est une image MEB d'un NEMS donnant l'ordre de grandeur du capteur.

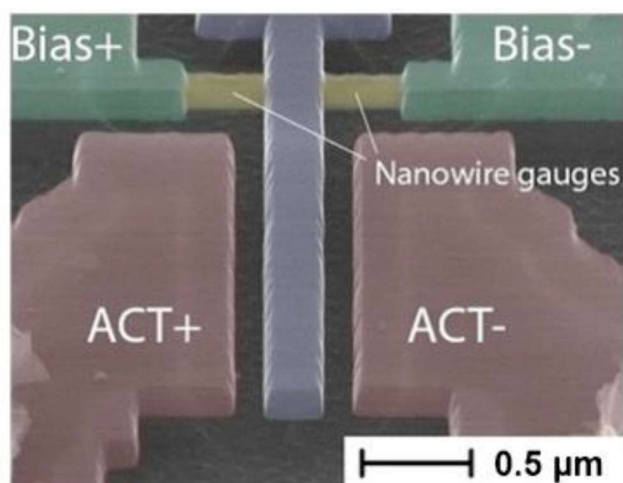


Figure 4 : Image MEB colorisée d'un NEMS²⁰. Reproduit avec permission.

Afin de faciliter l'adsorption des molécules de gaz à la surface de la nanopoutre, une couche sensible est nécessaire. Arcamone *et al.* ont montré l'importance de la couche de fonctionnalisation pour augmenter la sensibilité des capteurs de type NEMS dans le cas de l'adsorption d'octane²¹.

On voit donc bien que dans le cas de la miniaturisation des analyseurs, différentes parties allant de la séparation des différents composants du mélange gazeux à la détection en elle-même nécessitent l'utilisation de matériaux sensibles. Dans l'exemple de la *figure 3*, il s'agit de fonctionnaliser la colonne de chromatographie ainsi que le résonateur NEMS. Il est important de noter que dans ce cas-là, la couche de fonctionnalisation du capteur ne doit pas être spécifique à un seul analyte, contrairement au concept du nez électronique, mais doit pouvoir détecter un large panel de gaz.

Dans l'objectif de miniaturiser tous ces morceaux de détection sur silicium, le matériau sensible doit être nécessairement sous la forme de couche mince et préférablement déposé sous vide en raison des dimensions des dispositifs et des contraintes liées à l'intégration sur silicium. L'utilisation de solvant est proscrite afin d'éviter la dégradation des nanopoutres en Si qui peut être causée par des forces de capillarité²². Les dépôts doivent également être conformes, notamment dans le cas des microcolonnes de chromatographie qui présentent des géométries à haut facteur de forme. L'épaisseur doit être contrôlée afin d'éviter par exemple de remplir l'espace entre la nanopoutre résonnante et les électrodes. Dans le cas des microcolonnes les épaisseurs déposées doivent être suffisamment « épaisses », de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres pour permettre une séparation efficace²³. La *figure 5* représente deux exemples de géométries possibles pour les micro-colonnes intégrées sur silicium.

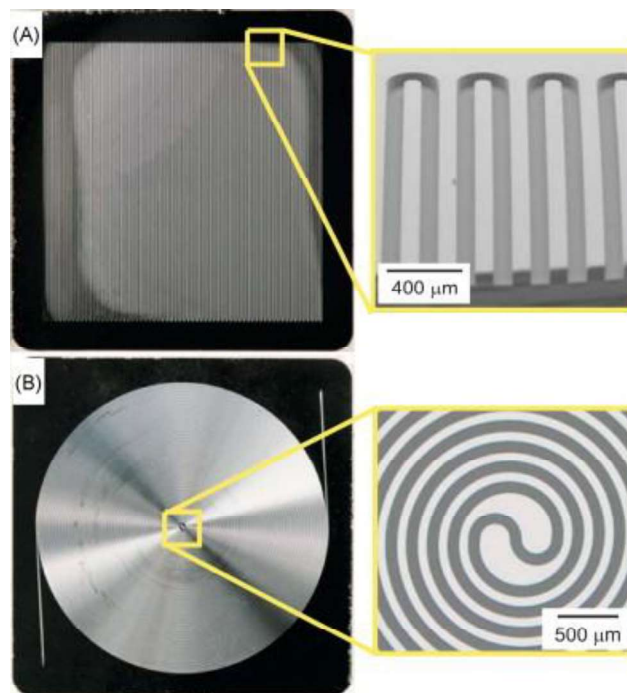


Figure 5 : Photographies de deux géométries de micro-colonne sur silicium. Chaque micro-colonne mesure 3 m de long et $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ de largeur x profondeur²⁴. Reproduit avec permission.

L'intégration sur silicium permet de concilier avantageusement les impératifs de petite taille, une faible consommation de réactifs ainsi qu'un gain de temps et de sélectivité ouvrant ainsi la voie vers des capteurs multigaz sensibles et sélectifs. La détection de composés à des concentrations de l'ordre du ppb est ainsi possible alors que les capteurs chimiques plus classiques possèdent en générale des seuils limites de détection de l'ordre du ppm voir centaines de ppm^{19,21,25}.

Par ailleurs, pour pouvoir détecter des molécules présentes sous forme de traces dans l'atmosphère et dont les concentrations sont inférieures au seuil de détection des analyseurs classiques ou autres capteurs, on peut avoir recours à des modules de préconcentration. Le dispositif de préconcentration est placé en amont du système d'analyse et repose sur l'adsorption sélective d'une ou de molécules cibles dans un matériau adsorbant. Une élévation rapide de la température entraine la désorption des composés qui sont ainsi détectés par l'analyseur car plus concentrés²⁶. Le matériau

adsorbant peut avoir plusieurs formes : massif granulaire ou couche mince comme illustré *figure 6*. Dans tous les cas ce matériau est poreux.

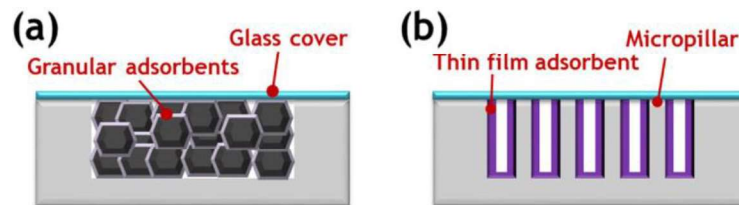


Figure 6 : Vue en coupe schématique de différentes chambres d'adsorption de micro-préconcentrateur. a) Chambre vide remplie avec un adsorbant massif (granules, poudre), b) Réseau de micropiliers fonctionnalisé avec la couche mince adsorbante²⁷. La ligne bleue représente le capot du dispositif. Reproduit avec permission.

Le dispositif utilisant une chambre d'adsorption vide avec des adsorbants massifs (granulaires) fournit une capacité d'échantillonnage élevée mais entraîne des chutes de pression et une consommation d'énergie élevée pendant les cycles d'adsorption et de désorption. De plus, puisqu'il est difficile de charger les billes d'adsorbant dans la cavité, le chargement du matériau peut être fastidieux et les rendements de fabrication réduits. En revanche, le dispositif comportant une couche d'adsorbant déposée sur des micropiliers, possède une capacité d'échantillonnage un peu plus limitée en raison de surface d'interaction plus faible avec les analytes mais la chute de pression est considérablement réduite.

Pour cette application, le dépôt d'une couche mince poreuse conforme par des procédés compatibles avec la microélectronique, préférablement en phase gaz et sous vide, apparaît très intéressant. Dans ce cas les couches doivent être suffisamment épaisses, de l'ordre de la centaine de nm à quelques micromètres, pour maximiser la capacité d'échantillonnage et une sélectivité vis-à-vis de certains gaz peut être appréciée²⁸. Les préconcentrateurs s'ajoutent donc à la liste des applications pouvant nécessiter une fonctionnalisation avec une couche mince en plus des colonnes de chromatographies et des NEMS.

Il existe une grande variété de matériaux qui peuvent être utilisés comme matériaux sensibles dans les dispositifs. Dans les capteurs de gaz gravimétriques en général : polymères organiques, organosiliciées, complexes organométalliques (phtalocyanines²⁹), polymères ou encore matériaux poreux organique ou inorganique voir hybrides¹. Dans le cas des préconcentrateurs les matériaux adsorbants tels que les

charbons actifs, les zéolithes et le Tenax TA (un polymère poreux) sont le plus souvent reportés^{30,31,31,32}.

Parmi les matériaux cités et utilisés, très peu peuvent être déposés en couches minces et encore moins par des techniques en phase gaz. Le paragraphe suivant répertorie de façon non exhaustive les principaux matériaux poreux utilisés comme couches sensibles pour la fonctionnalisation des capteurs gravimétriques et qui peuvent être fabriqué sous forme de couche mince.

1.1.3 Les couches sensibles poreuses

La seule classe de matériau qui sera présentée dans ce manuscrit est les matériaux poreux, objets de ces travaux de thèse.

Les matériaux poreux peuvent être de natures diverses (organiques, inorganiques ou hybrides) mais de manière générale un matériau poreux présente un ratio surface sur volume élevé et une grande surface accessible par le gaz. Cette porosité peut être introduite de manière artificielle (par gravure, attaque chimique, induite par la méthode de synthèse) ou être une propriété intrinsèque du matériau comme c'est le cas pour certains polymères poreux ou les zéolithes. Les zéolithes ou la silice mésoporeuse ont montré une très bonne capacité à détecter de faibles concentrations de gaz^{33,34}. Une sensibilité élevée à la vapeur de toluène a également été signalée pour les nanotubes de carbone-composites d'oxyde de polyéthylène ou les bicouches³⁵.

Sasahara *et al.* ont étudié l'influence de la surface spécifique de silices mésoporeuses sur la détection de 100 ppm de toluène dans un capteur de type adsorption/combustion³⁶. La *figure 7* présente l'intégration de la réponse du capteur en fonction de la surface spécifique du matériau adsorbant. L'ajout de la porosité entraîne une augmentation de la sensibilité du capteur. Celui-ci est environ 100 fois plus sensible lorsque la silice a une surface spécifique de 900 m²/g par rapport à la silice non poreuse.

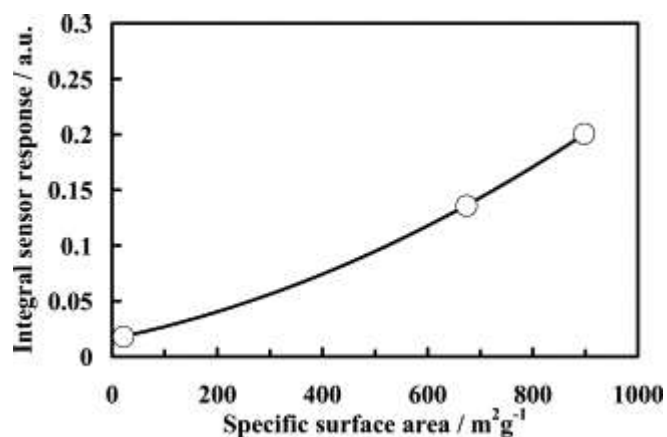


Figure 7 : Intégration du signal de la réponse du capteur en fonction de la surface spécifique du matériau adsorbant³⁶.

Les polymères organosiliciés en revanche peuvent être déposés par des procédés de dépôt chimique sous-vide. Ces matériaux généralement nommés SiOCH ont l'avantage d'être hydrophobe et peuvent être rendu volontairement poreux lors de la synthèse par l'ajout de porogènes (molécules organiques) qui sont retirés lors d'un traitement thermique induisant une porosité.

Jousseume *et al.* ont reporté la fonctionnalisation de NEMS avec des couches de SiOCH déposés par dépôt chimique en phase vapeur assisté par filament. Les capteurs nanométriques présentent une bonne sensibilité pour la détection des hydrocarbures et un haut niveau de stabilité dans la gamme de concentrations étudiée³⁸. Des couches de SiOCH ont également été déposés par un procédé de dépôt proche, toujours en phase vapeur (PECVD pour dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma) comme couche stationnaire d'une microcolonne de chromatographie et la séparation effective d'un mélange gazeux de BTEX (Benzène, Toluène, Ethyl-benzène et o-Xylène) a été montrée²³.

Parmi les matériaux poreux présentés et dont la voie de fabrication peut-être un procédé sous-vide et sans solvant, très peu sont microporeux et la détection sélective des petites molécules de gaz restent un challenge. Parmi ces gaz on peut citer les oxydes d'azote (NOx) ou autres COVs à 1 carbone (formaldéhyde, méthanol).

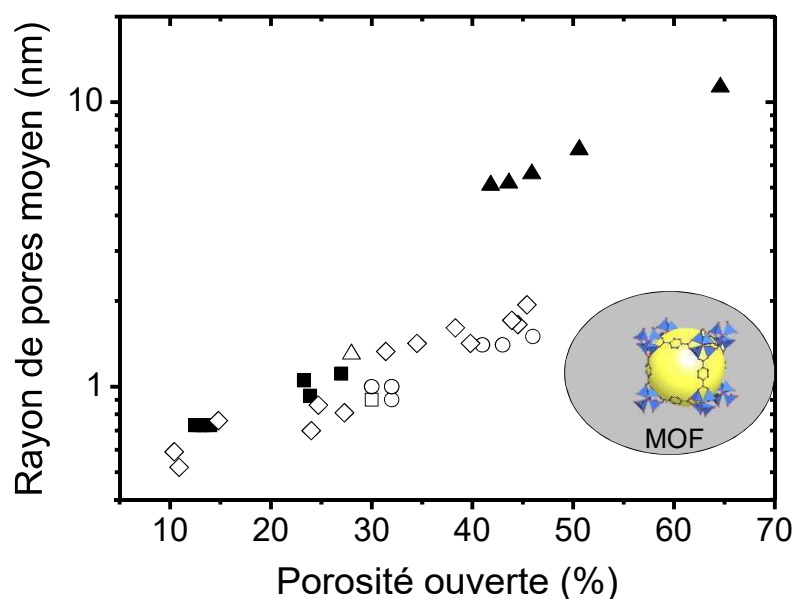


Figure 8 : Comparaison des rayons de pores moyens en fonction du taux de porosité ouverte pour différents types de SiOCH et positionnement attendu des MOFs. Graphique inspiré de Jousseau *et al.*³⁹ Pour la légende et les précisions des conditions de dépôt se reporter à la publication ou ▲ et ■³⁹ □⁴⁰ ○⁴¹ ◇⁴² △⁴³.

Dans l'optique de trouver des matériaux avec de grandes surfaces spécifiques et des pores de la taille du nanomètre afin de détecter des gaz de faibles diamètres cinétiques, les Metal-Organic-Framework (MOFs) apparaissent comme des candidats tout à fait prometteurs. En effet, la *figure 8* compare le rayon de pores en fonction de la porosité ouverte pour la famille des polymères organosiliciés ainsi que pour les MOFs. Ces derniers possèdent des taux de porosité très élevés pour des rayons de pores de l'ordre du nanomètre.

1.2 METAL ORGANIC FRAMEWORKS

Les Metal-Organic-Framework (MOFs) sont des matériaux poreux tout à fait prometteurs comme matériaux sensibles dans les capteurs de gaz⁴⁴⁻⁴⁶ et préconcentrateurs^{27,48}. De nombreuses études ont démontrées leur potentiel pour leur utilisation dans des capteurs de toutes sortes. Cette section s'attèle donc à la description des propriétés de cette famille de matériau ainsi que les différentes voies de synthèse reportées. Cela nous permettra de sélectionner le procédé qui nous paraît le plus pertinent

pour l'intégration des couches de la structure MOF choisie dans des dispositifs de détection de gaz. Un soin particulier sera apporté sur la description des mécanismes de croissance de couche de MOF dans les différentes conditions de synthèse.

1.2.1 Définition et propriétés de cette famille de matériaux.

Le terme Metal-Organic-Frameworks (MOF) désigne une famille de matériaux aux propriétés intéressantes et modulables. Bien que dans le domaine de la chimie de coordination les recherches sur les polymères de coordination (PCPs) ont débuté dans les années 1960^{49,50}, ces matériaux ont gagné une plus grande attention à partir des années 1990. Aujourd'hui des dizaines de milliers de structures appartenant à la famille des MOFs ont été synthétisées et répertoriées⁵¹. Différentes nomenclatures existent dans la littérature pour désigner ces structures. Yaghi et O'Keefe, ont d'abord utilisé l'acronyme MOF^{52,53} suivi d'un numéro (MOF-n) pour nommer leurs nouveaux matériaux. Ensuite, les instituts et universités ont choisi de faire apparaître leur nom dans la désignation des nouvelles structures donnant les acronymes : HKUST (Hong-Kong University of Science and Technology), UiO (University of Oslo) et MILs (Matériaux de l'Institut Lavoisier) pour n'en citer que quelques-uns. Finalement d'autres dénominations sont basées sur des matériaux déjà existant et ayant des propriétés similaires, c'est le cas pour l'acronyme ZIF qui signifie Zeolitic Imidazolate Framework en référence aux zéolithes.

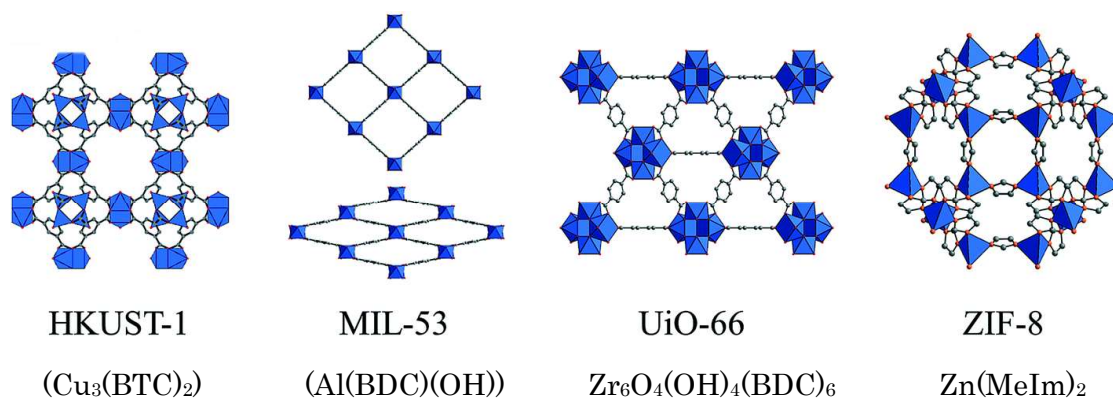


Figure 9 : Modèles moléculaires et formules de trois structures MOFs composées d'ions/clusters métalliques (représentés par des polyèdres) et de ligands différents. BTC= 1.3.5-benzenetricarboxylate ; BDC 1,4-benzenedicarboxylate et MeIM= 2-méthylimidazolate⁵⁴. Reproduit avec permission.

Les MOFs sont des matériaux hybrides cristallins créés à partir d'ions ou clusters métalliques reliés entre eux de façon covalente par des molécules organiques polydentées appelées ligands formant ainsi une structure régulière en 1, 2 ou 3 dimensions. Une caractéristique et une force des MOFs réside dans les possibilités nombreuses de combinaisons cluster métallique / ligand qui mènent à la création de géométries variables : linéaire, en T ou Y, tétraédrique, cubique, octaédrique etc. La *figure 9* présente les modèles moléculaires de quatre structures MOFs aux géométries différentes.

Comme les MOFs sont entièrement composés de liaisons fortes (C-C, C-H, C-O et Métal-C (M-C)), ils présentent une grande stabilité thermique allant de 250° à 500°C⁵⁵⁻⁵⁷. Au-delà de cette température leurs ligands se décomposent. Les MOFs sont également des matériaux souples en raison de la flexibilité de leurs liaisons M-L-M⁵⁸. Cette propriété conduit à une bonne stabilité mécanique des composés⁵⁹.

De par leur structure régulière et leur agencement si particulier, ces matériaux présentent une microporosité intrinsèque et uniforme avec des diamètres de pores allant de 0,3 à quelques nanomètres et un volume de vide de 50 à 95%. Les dimensions et la connectivité des pores des MOFs sont définies par la structure cristalline. Cette dernière peut être modifiée en changeant par exemple la longueur du ligand ou en ajoutant des groupes fonctionnels. Les valeurs de surface spécifique obtenues pour ces matériaux sont extrêmement élevées, en moyenne autour de 2000 m²/g, mais avec des records atteignant 7000 m²/g⁶⁰. Ces valeurs dépassent celles des matériaux poreux courants tels que les zéolithes et les charbons actifs qui possèdent des surfaces spécifiques moyennes de 800 et 1200 m²/g respectivement. Cette caractéristique combinée à l'uniformité de la taille des pores rend les MOFs particulièrement attractifs comme matériaux adsorbants ou en catalyse⁶¹⁻⁶³. La *figure 10* illustre quelques structures de MOFs qui sont connus pour avoir des propriétés intéressantes pour le stockage de certains gaz⁶⁴.

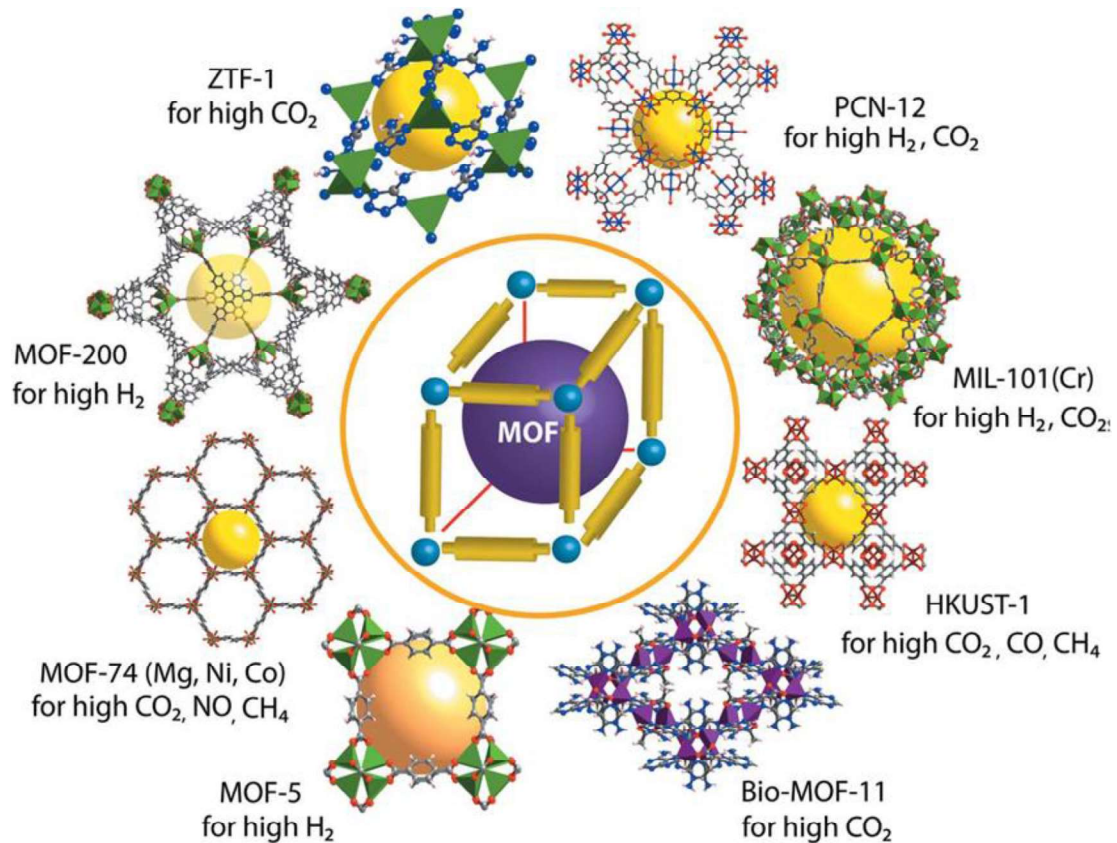


Figure 10 : Représentation schématique de quelques MOFs présentant des bonnes propriétés d'adsorption de certains gaz. Les sphères jaunes indiquent les diamètres des pores⁶⁴.

A ce jour peu d'applications commerciales à base de MOFs sont disponibles. On peut cependant noter la mise sur le marché de deux produits en 2016⁶⁵. Le premier est l'emballage TruPick par Decco et MOF Technologies pour améliorer le stockage des fruits et légumes après la récolte grâce à la libération lente d'un régulateur de croissance des plantes⁶⁶. Le second est la bouteille de gaz ION-X par NuMat Technologies pour un stockage de gaz dangereux plus sécurisé par rapport à l'utilisation de bouteilles pressurisées⁶⁷. Ces dernières années de nombreux efforts sont menés dans le but de développer la production de MOF à échelle industrielle comme le montre de nombreuses publications sur l'étude des coûts de production^{63,68-70} et la création d'entreprises à ce sujet (MOFApps⁷¹, ProfMOF⁷² etc.). Finalement, Sigma Aldrich vend des MOFs sous forme de poudre sous le nom de Basolite® ⁶⁵.

1.2.2 Zeolitic imidazolate frameworks (ZIF)

Les ZIF pour 'Zeolitic imidazolate framework' forment une famille de MOFs avec des structures composées de cations métalliques coordonnés en tétraèdre avec des imidazolates dans une conformation similaire au zéolites aluminosilicates classiques⁷³. Dans les structures ZIFs les ions Zn^{2+} ou Co^{2+} jouent généralement le rôle du silicium et les anions imidazolate forment des ponts qui imitent la position de l'oxygène dans les zéolithes, avec un angle métal-imidazole-métal (M-IM-M) de 145° similaire à l'angle Si-O-Si dans ces structures⁷³.

Les structures ZIFs sont remarquables car elles sont très stables chimiquement et thermiquement. Une stabilité jusqu'à $500^\circ C$ sous atmosphère inerte et jusqu'à plus de $300^\circ C$ sous air est montrée pour certains ZIF⁷³. Le ZIF-8 est une structure particulièrement intéressante et très étudiée de cette famille. Le ZIF-8 est composé de cations Zn^{2+} reliés entre eux par des molécules de 2-méthylimidazole formant une structure en 3 dimensions (*figure 9 et 11*)⁷³. Le ZIF-8 est inaltéré après une immersion dans du méthanol, du benzène et de l'eau bouillante pendant 7 jours, et dans de l'hydroxyde de sodium concentré à $100^\circ C$ pendant 24 heures⁷³. Sa surface spécifique est estimée à environ $1600\text{ m}^2/\text{g}$ avec un diamètre de pore de $11,6\text{ \AA}$ et une ouverture de cage de $3,4\text{ \AA}$ ⁷⁴. Ses propriétés d'adsorption envers différents gaz ont été reportées dans la littérature et le ZIF-8 se révèle particulièrement intéressant pour la détection de formaldéhyde et d'autres COVs et molécules de petites tailles (dioxyde de carbone, méthane, dihydrogène)⁷⁵⁻⁷⁷. Il est également particulièrement reconnu pour ses propriétés hydrophobes que lui confère le groupement imidazolate⁷⁸.

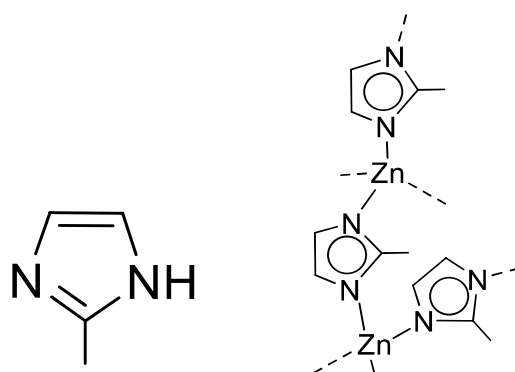


Figure 11 : Formules du ligand 2-méthylimidazole et d'une fraction de ZIF-8, $Zn(\text{MeIM})_2$.

Du fait de sa grande stabilité, de son hydrophobicité, de ses propriétés d'adsorption, cette structure a été choisie comme structure d'étude pour ces travaux de thèse.

La partie suivante présente l'état de l'art de la synthèse de ZIF-8. Dans un premier temps seront décrites les synthèses sous forme de poudre puis les solutions existantes pour produire des couches minces de ce matériau prometteur pour nos applications.

1.2.3 Synthèse de ZIF-8 sous forme de poudre

Les MOFs sont généralement synthétisés sous forme de poudre contenant des nano voir micro cristaux (matériau dit bulk), par des procédés en solution. En effet, la majorité des structures MOFs a d'abord été synthétisée par voie solvothermale. La recherche dans ce domaine ayant longtemps été axée sur la synthèse de nouveaux composés et l'analyse de leurs propriétés, c'est donc la voie de synthèse historique qui a entraîné la découverte de la multitude des structures possibles. Cependant, cette méthode possède des limites en vue d'une production industrielle de ces poudres qui nécessite, entre autres, un bon rendement, des ligands et précurseurs métalliques bon marchés, une limitation de l'utilisation de solvant ainsi que des conditions de température et de pression « douces ». Un axe de ces travaux de thèse étant le développement d'un procédé de synthèse de ZIF-8 et l'étude des mécanismes régissant sa croissance, les différentes voies de synthèse du ZIF-8 sont donc présentées brièvement, accompagnées de quelques éléments sur les mécanismes réactionnels.

1.2.3.1 Synthèse solvothermale

La voie solvothermale consiste à faire réagir un sel métallique et un ligand dans un solvant organique sous autoclave. Dans le cas du ZIF-8 les précurseurs sont généralement du nitrate de zinc hydraté ($(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$) et le ligand 2-méthylimidazole dans un solvant de type amide⁷³. On retrouve couramment le N,N-diméthylformamide (DMF). Des synthèses dans le méthanol sont aussi courantes⁷⁹. La cristallisation dans ses conditions se produit par un mécanisme d'auto-assemblage des différents constituants. La dissolution des précurseurs dans le solvant permet une mobilité suffisante pour permettre cet auto-assemblage. La source d'énergie utilisée pour cette méthode est l'énergie thermique (80 -180 °C) et le processus peut durer de quelques heures à plusieurs jours. En contrôlant la nature du solvant, le pH ou encore la présence d'additif il est possible de contrôler la forme et la taille des cristaux^{76,80}. L'utilisation de sel métallique comme

précurseur et de solvant polaire reste la norme même si la tendance va vers l'utilisation de précurseurs métalliques autres que des sels et vers l'utilisation d'eau comme solvant. Dans ce dernier cas on parle alors de synthèses hydrothermales⁸¹.

1.2.3.2 Synthèse sonochimique

Lors de la synthèse sonochimique, le solvant contenant les réactifs est exposé à des ondes ultrasons de fréquence comprise entre 20 kHz et 10 MHz. Par rapport au chauffage conventionnel au four pour la préparation des ZIFs, la synthèse sonochimique peut non seulement favoriser la formation de centre de nucléation, mais aussi aider à disperser la nucléation de manière homogène. L'application des ultrasons génère ces centres de nucléation et conduit à une réduction considérable du temps de cristallisation par rapport aux méthodes solvothermales classiques^{82,83}. Selon les travaux de Seoane *et al.*, des cristaux purs de plusieurs ZIFs dont le ZIF-8 ont été obtenus sous ultrason, avec une puissance de 110 W et une fréquence de 47 kHz, à une température inférieure (45-60 C) et une durée plus courte (6-9 h) par rapport à la synthèse solvothermale conventionnelle⁸⁴. Ils ont également constaté que les cristaux étaient plus petits et avaient une distribution granulométrique plus étroite que les matériaux synthétisés de manière conventionnelle.

1.2.3.3 Synthèses mécano-chimiques

La synthèse mécano-chimique consiste à broyer mécaniquement un mélange de poudres de précurseurs métalliques et de ligands à l'aide d'un broyeur ou par extrusion. En 2006, la formation partielle de $Zn(IM)_2$ non poreux a été obtenue pour la première fois par broyage manuel de ZnO avec un grand excès d'imidazole (IM)⁸⁵. Réalisant les limites des précurseurs à base d'oxydes pour la synthèse de ZIF par broyage pur (neat grinding), Friscic *et al.* ont utilisé des méthodes mécano-chimiques modifiées appelées broyage assisté par liquide (LAG) ou broyage assisté par ion et liquide (ILAG) pour produire des ZIFs à partir d'un rapport stœchiométrique (1 : 2) entre le ZnO et le ligand à température ambiante⁸⁶. Il a été constaté que l'ajout d'une petite quantité de phase liquide pouvait améliorer la mobilité⁸⁷, et que les additifs salins pouvaient faciliter la formation de ZIFs⁸⁸.

La méthode a pu être élargie à de nombreux MOFs dont les structures HKUST-1⁸⁹, UiO-66⁹⁰ et Al-MIL-53-Fum⁹¹.

1.2.3.4 Procédé thermochimique

La synthèse mécano-chimique n'est pas la seule alternative au traitement sans solvant. En effet, la cristallisation de MOF est également possible par une exposition à haute température de mélanges secs de précurseurs métalliques (par exemple, oxydes, hydroxydes, acétates, métallocènes) et de poudres de ligands sous pression réduite^{92,93}. Les réactions sans solvant à base d'oxyde, où l'eau est le seul sous-produit, sont particulièrement intéressantes. Cette approche a été initiée par Lin *et al.* et a permis la synthèse d'une série de MOFs basés sur des ions métalliques divalents (Zn^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+}) et des ligands azolates (par exemple, imidazolates, bipyridyl-triazolates)⁹³. L'exposition à de hautes pressions à température ambiante est également une option au traitement mécanique pour produire du ZIF-8 à partir de ZnO mais de faibles rendements sont obtenus⁹⁴.

1.2.3.5 Conversion assistée par vapeur

Pour finir avec les procédés de synthèses de poudre de ZIF-8, la conversion assistée par vapeur apparaît intéressante car elle limite l'utilisation directe de solvant qui, de plus, peut être réutilisé d'une synthèse à l'autre. Les mélanges de précurseurs métalliques et de ligands sont chauffés à une température modérée (50-150 °C) sous autoclave en présence de vapeur de solvant qui peut être de l'eau. La *figure 12* illustre schématiquement deux réacteurs pour produire du ZIF-8 (M=Zn) ou du ZIF-67 (M=Co). Le premier représente une synthèse hydrothermale sous autoclave et le deuxième montre un réacteur pour une synthèse assistée par vapeur d'eau extrait de Shi et al⁹⁵. Contrairement aux synthèses solvo/hydro-thermale la conversion assistée par vapeur fait intervenir de fortes concentrations et les différentes phases, solide/liquide sont bien séparées.

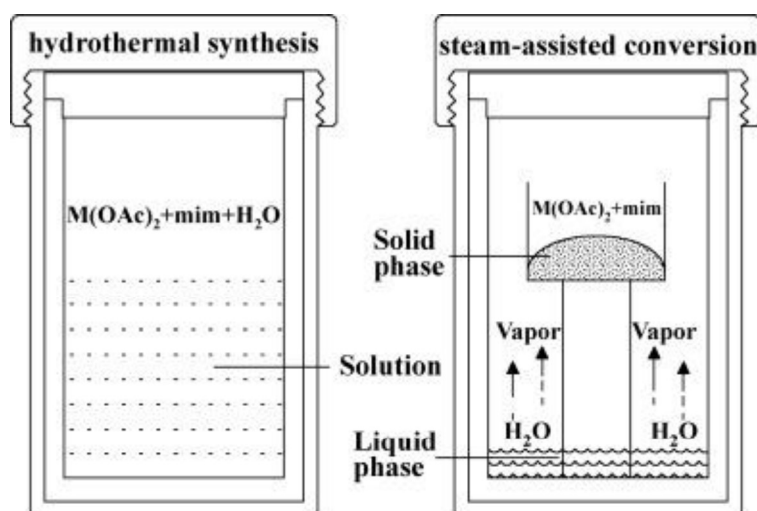


Figure 12 : Représentation schématique de réacteur pour la formation de ZIF en conditions hydrothermales (gauche) et en conversion assistée par vapeur (steam-assisted conversion à droite). M=Zn ou Co ; mim=2-méthylimidazole⁹⁵. Reproduit avec permission.

1.2.3.6 Quelques éléments sur les réactions et mécanismes entrant en jeu dans les synthèses de ZIF-8.

Même si les nombreuses voies de synthèses qui viennent d'être présentées mènent a priori au même résultat final c'est-à-dire à la production de cristaux de ZIF-8 moyennant des rendements et vitesses de réactions plus ou moins importants, les réactions et mécanismes réactionnels misent en jeu varient d'une synthèse à l'autre. Les paramètres clés influençant les mécanismes sont la nature du précurseur métallique (sel, oxyde, acétate etc.) et la présence ou non de solvant. Les principales équations bilans pouvant intervenir dans la formation de ZIF-8 sont présentés dans le *tableau 3*, adapté d'une publication de Lin et al⁹⁶.

Pour les réactions en solution, les précurseurs sont dissous et le ligand se coordonne avec le précurseur métallique, éventuellement aidé par la présence d'une base (E1 et E2). Des sous-produits solubles sont formés de cette réaction⁹⁷. Dans le cas des réactions sans solvant, le ligand qui est présent sous forme solide et protoné réagit avec le contre-anion du précurseur métallique solide en donnant un proton à travers une réaction acido-basique (E3). Les produits de neutralisation qui résultent de cette réaction sont généralement à l'état liquide et jouent probablement un rôle en tant qu'agent ou aide améliorant la mobilité à faible échelle des précurseurs à l'état solide⁹⁸.

Tableau 3 : Bilan réactionnel pour les différents types de synthèse de formation de ZIF-8 (ZnMeIM₂).

(E1) Réaction en solution	$2 HMeIM_{(sol)} + ZnX_{2(sol)} \leftrightarrow [ZnMeIM_2]_{(s)} + 2 HX_{(sol)}$
(E2) Réaction en solution faisant intervenir une base forte	$2 HMeIM_{(sol)} + ZnX_{2(sol)} + 2 OH_{(sol)}^- \leftrightarrow [ZnMeIM_2]_{(s)} + 2 H_2O + 2 X_{(sol)}^-$
(E3) Réaction mécano-chimique sans solvant	$2 HMeIM_{(s)} + ZnX_{2(s)} \rightarrow [ZnMeIM_2]_{(s)} + 2 HX_{(g ou l)}$
(E4) Réaction sans solvant à partir d'oxyde ou d'hydroxyde métallique	$2 HMeIM_{(s)} + ZnO/Zn(OH)_{2(s)} \rightarrow [ZnMeIM_2]_{(s)} + H_2O_{(g ou l)}$

HMeIM= 2-méthylimidazole dans sa forme protonée, X⁻=contre anion

Enfin, lorsque le précurseur métallique est un oxyde ou un hydroxyde, le seul sous-produit de la réaction est l'eau (E4), ce qui est très avantageux. De plus, l'absence de solvant lors de la synthèse implique une facilité pour la purification du produit final car aucun solvant ne sera présent dans les pores. Cette purification, peut être vue comme le processus d'activation, terme utilisé pour les MOFs, et qui sera développé *chapitre 4*.

D'un point de vue mécanistique, la formation des cristaux dans le cas des synthèses en solution a été montrée comme étant en 2 étapes : nucléation homogène et croissance des cristaux⁹⁵. Dans le cas de la synthèse assistée par vapeur, le mécanisme est plus complexe. Shi *et al.* propose une première étape de diffusion des vapeurs de solvant entraînant une modification de la phase solide, cette modification implique la dissolution des réactifs dans la phase solution et le transport des espèces dissoutes par diffusion vers les sites de nucléation où la croissance cristalline a lieu⁹⁹ (*figure 13*).

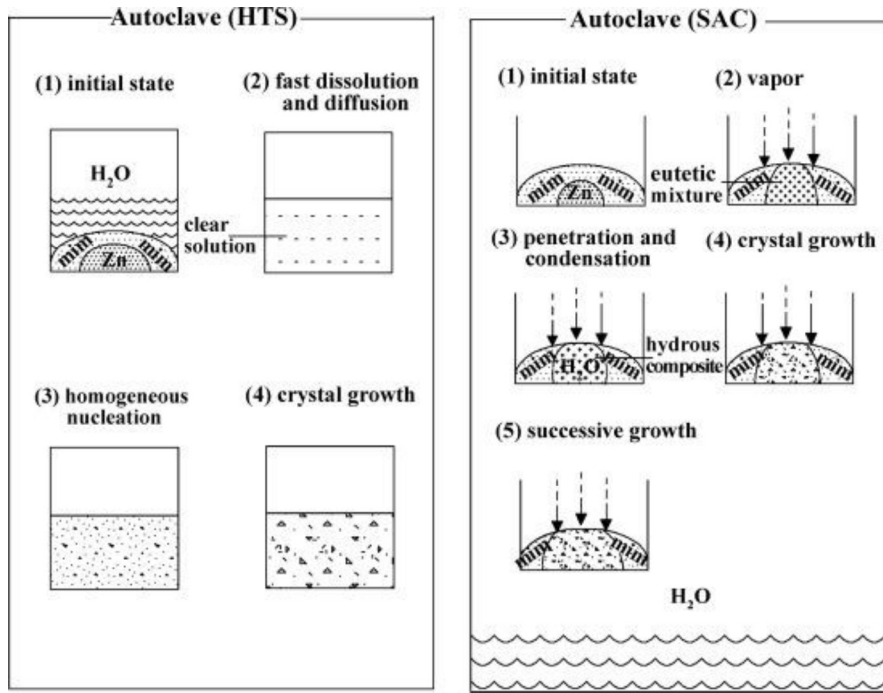


Figure 13 : Mécanisme de formation du ZIF-8 pour deux méthodes de synthèse. A gauche synthèse solvothermale et à droite synthèse assisté par vapeur d'eau⁹⁵. Reproduit avec permission.

Dans le cas de la mécano-chimie, Ma *et al.* ont réalisé un suivi in-situ par spectroscopie Raman de la réaction du ZnO avec des molécules d'imidazole pour former du ZIF-6. La *figure 14* est une représentation schématique du modèle qu'ils proposent. Les réactifs représentés en bleu et rouge sont convertis en produit (noir) uniquement lorsque le broyage est maintenu. La réaction de contact qui se produit entre deux particules de réactif est rapide mais autolimitée en raison de la formation d'une couche de produit à la surface des particules créant ainsi une barrière de diffusion (a). Il est alors nécessaire de continuer le broyage jusqu'à conversion complète des précurseurs (b).

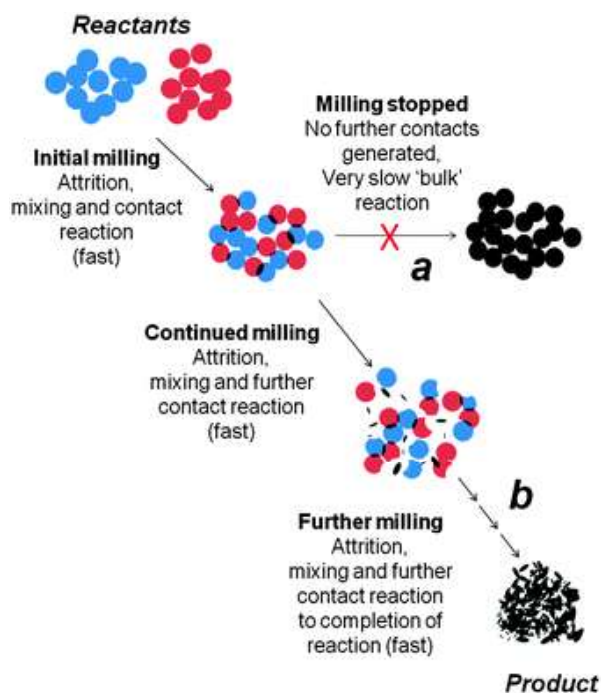


Figure 14 : Représentation du modèle cinétique proposé par Ma *et al.* pour la synthèse par mécano-chimie⁹⁸. Reproduit avec permission.

Pour compléter, Tanaka *et al.* proposent un mécanisme de conversion mécano-chimique du ZnO en ZIF-8. Il est présenté que l'énergie cinétique fournie pendant le broyage peut avoir plusieurs effets sur la réaction, notamment la réduction de la taille des particules, la formation de défauts et de dislocations dans les réseaux cristallins, le chauffage et la fusion locale. En outre, les collisions entre les particules peuvent entraîner la formation d'agglomérats et de déformations locales. La polycristallisation du ZIF et la présence de ZnO non converti à la fin de la synthèse sont attribuables à trois processus de formation compétitifs qui ont lieu simultanément. Comme montré *figure 15* les différents processus sont : la rupture des agglomérats de nanoparticules, la réaction de formation de complexes entre le ZnO et le ligand qui peut être facilitée par l'eau autogène à la surface du ZnO et finalement l'agglomération des nanoparticules. Le changement de volume pendant la conversion de ZnO en ZIF-8 peut s'accompagner de la génération d'une distorsion des particules. A partir d'un moment la conversion mécano-chimique à sec de ZnO en ZIF-8 ne se produit plus même s'il reste du ZnO non converti au centre des agglomérats ou particules.

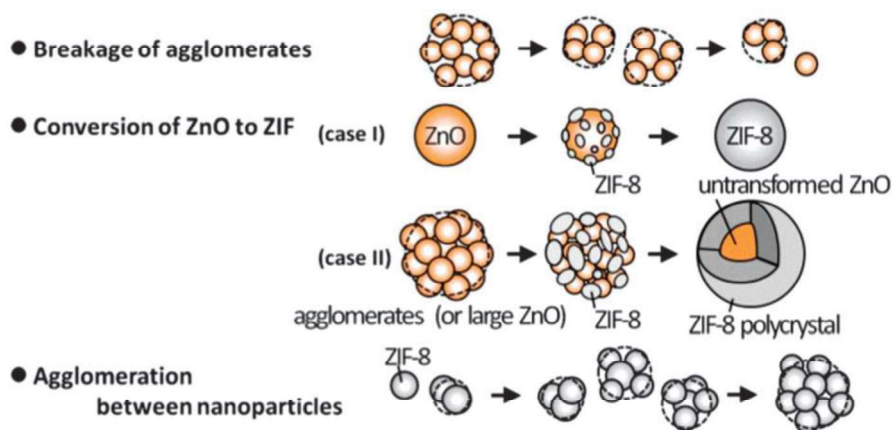


Figure 15 : Proposition de mécanisme de réaction de ZnO en ZIF-8 en synthèse mécano-chimique¹⁰⁰. Reproduit avec permission.

Ces travaux indiquent que les cristaux d'oxyde de zinc sont transformés en ZIF-8 jusqu'à une profondeur d'environ 10 nm sous la surface¹⁰⁰.

De multiples voies de synthèses sont disponibles pour synthétiser les MOFs et le ZIF-8 sous forme de poudres et les mécanismes de synthèses diffèrent selon la méthode utilisée. Deux sources sont possibles pour les précurseurs métalliques : les ions métalliques (souvent des sels) ou l'oxyde de zinc. Cependant, pour de nombreuses applications, il est nécessaire d'obtenir les MOFs sous forme de couche mince et notamment pour l'utilisation comme couche sensible dans les capteurs de gaz¹⁰¹⁻¹⁰³. Depuis une quinzaine d'année, un certain nombre de travaux de recherches ont porté sur la synthèse de ZIF-8 sous forme de couches minces.

1.3 LES PROCÉDES DE FORMATION DE COUCHES MINCES DE ZIF-8

Avant toute chose, il est nécessaire de préciser ce qu'il est entendu ici par couches ou films mince. Ces termes désignent une couche de matériau déposée sur un substrat dont l'épaisseur de celle-ci est de l'ordre du nanomètre à quelques micromètres.

La formation de couche mince apparaît plus complexe que la synthèse de poudre car de nouveaux paramètres sont à prendre en compte notamment du point de vue de la morphologie. En plus des propriétés attendues que possède le matériau massif « bulk » c'est-à-dire la porosité, surface spécifique et cristallinité, les couches minces de MOFs

doivent également répondre à d'autres critères d'uniformité, de couverture du substrat, de rugosité et d'épaisseur du film déposé. Des problématiques d'adhésion au substrat et de résistance mécanique lorsqu'exposé à des variations de température sont également à prendre en compte.

Enfin, en raison de la faible quantité de matériau déposé sous forme de film mince et de la présence d'un substrat, la caractérisation de ceux-ci est plus difficile et nécessite des équipements et des méthodes adaptées.

Dans un premier temps, des méthodes de synthèses ont été adaptées et inspirées des techniques de formation de poudre déjà existantes. Plus récemment, le développement de techniques de dépôt issues des procédés sous-vide utilisés communément en microélectronique a été proposé¹⁰³⁻¹⁰⁶.

1.3.1 Synthèse de couches minces de ZIF-8 en solution

1.3.1.1 Coating de poudre

La première approche consiste à déposer sur un substrat une suspension de nanoparticules de ZIF-8 par une technique de « coating » conventionnelle. Les cristaux de MOF sont dans ce cas-là synthétisés au préalable par une méthodologie de synthèse de poudre parmi ceux présentés dans la partie précédente. Parmi les différents types de revêtement (coating) on trouve : le dip coating où le substrat est immergé dans la suspension^{107,108,109}, le spin coating qui utilise la force centrifuge¹¹⁰, ou encore l'électrospray¹¹¹. La morphologie finale du film dépend de la taille des cristallites formées au préalable ou encore de la vitesse de centrifugation dans le cas du spin coating. Une discontinuité des films est souvent observée avec parfois la présence d'une mésoporosité importante¹⁰⁹. De plus l'adhésion au substrat n'est pas toujours garantie. L'avantage de cette pratique est que l'ensemble des MOFs qui peuvent être synthétisés sous forme de poudre peuvent ainsi être mis sous forme de films par coating.

La *figure 16* montre la morphologie de couches de ZIF-8 obtenues par dip-coating. Les nanoparticules sont bien visibles.

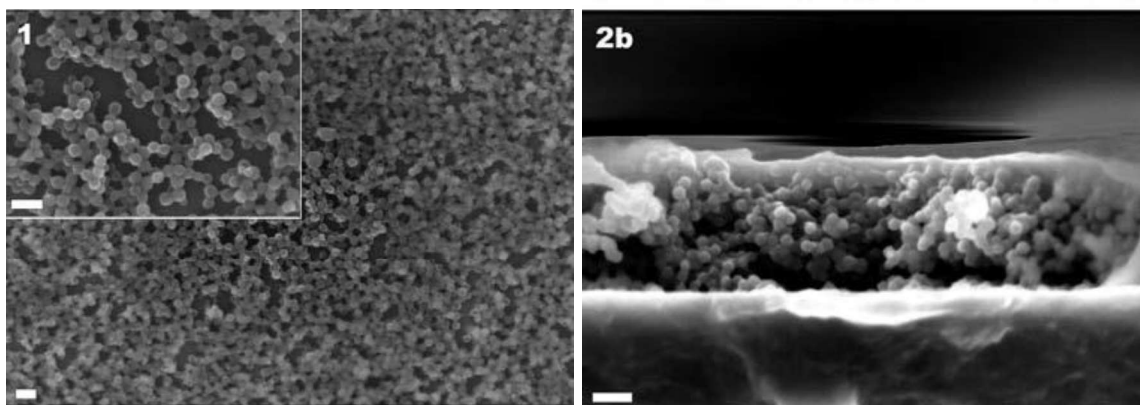


Figure 16 : Images FE-SEM d'une vue de dessus (1) et vue en coupe (2b) de films de ZIF-8 déposé sur un substrat par dip-coating., échelle 100 nm¹⁰⁹. Reproduit avec permission.

1.3.1.2 Croissance directe et secondaire en solution

Une première technique de croissance directe sur substrat dérive de la synthèse solvothermale. Un substrat est immergé dans un solvant contenant sels métalliques et ligands organiques dissous. La réaction peut avoir lieu à température ambiante^{102,112}. La formation de cristaux de MOF va avoir lieu dans la solution mais également sur le substrat. La préparation du substrat, les concentrations et le choix du solvant est donc cruciale afin de favoriser la croissance des cristaux au niveau de celui-ci¹¹³. Différentes approches peuvent être mises en œuvre dans ce sens. Par exemple, la fonctionnalisation de la surface avec des groupements hydroxyles ou acides carboxyliques peut être faite via l'utilisation de monocouches auto-assemblés (self-assembled monolayers, SAMs)^{114,115}. Ces groupements servent de point d'ancrage pour la formation des cristaux de MOFs.

La croissance secondaire (secondary growth) est une autre approche consiste à déposer préalablement sur le substrat des cristaux ou fines couches de MOFs ou dérivées qui faciliteront ensuite la croissance à ces endroits¹¹⁶. Ces dernières permettent la création de motifs de MOFs (patterning) avec une localisation spatiale du dépôt là où la surface a été fonctionnalisée. De plus, une orientation préférentielle des cristaux peut être obtenue.

La *figure 17* présente un exemple de morphologies obtenu par croissance directe de ZIF-8 sur un substrat d'aluminium. Les cristaux sont clairement visibles et de taille micrométrique. Les couches sont très épaisses (une dizaine de microns) et très rugueuses.

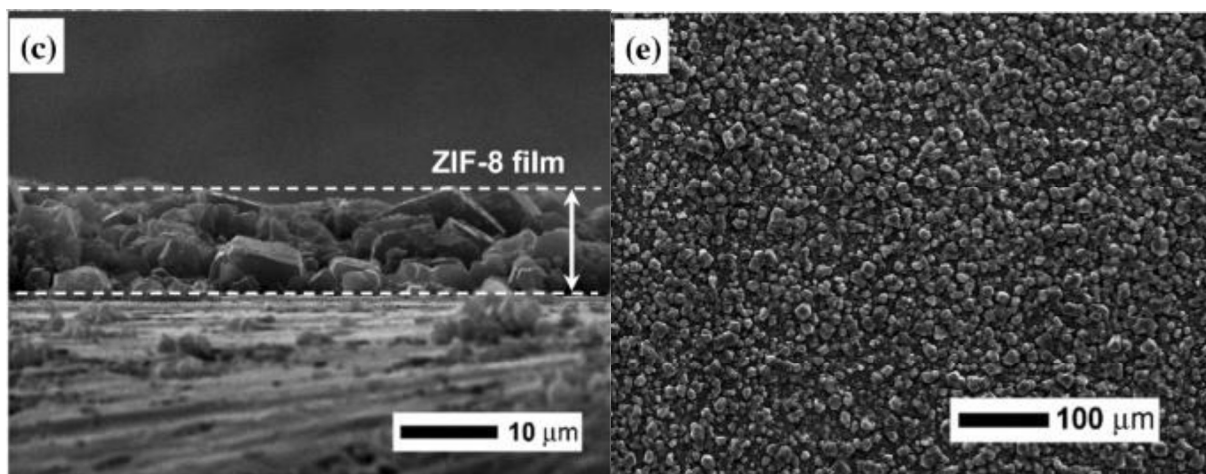


Figure 17 : Images MEB de films de ZIF-8 issue de croissance directe en solution solvothermale sur un substrat d'aluminium¹¹⁷. Reproduit avec permission.

Des morphologies « moins grossières » c'est-à-dire plus dense avec des films continus sont cependant obtenus par Lu *et al.* par croissance directe⁷⁷.

1.3.1.3 Synthèse Layer-by-layer (SURMOF) et Langmuir-Blodgett

La formation de la couche de MOF peut également avoir lieu par immersions successives du substrat dans une solution contenant le ligand puis dans une solution contenant le sel métallique dissous. Entre chaque étape d'immersion le substrat est rincé avec le solvant afin d'éliminer les précurseurs n'ayant pas réagi. Fisher, C. Wöll *et al.* ont démontré en 2007 la possibilité de synthétiser des couches minces de HKUST-1 en réalisant cette technique « couche par couche » (layer by layer) basée sur le principe de l'épitaxie en phase liquide c'est à dire de l'adsorption de composé en phase liquide sur une surface solide¹¹⁸. Les couches ainsi formées portent le nom de SURMOF pour Surface-Mounted Metal-Organic-Framework. Il est également possible de produire du ZIF-8 avec cette technique¹¹⁹. La *figure 18* schématise le procédé Layer-by-layer. Dans de nombreux cas le substrat est fonctionnalisé avec des SAMs comme décrit dans le paragraphe précédent.

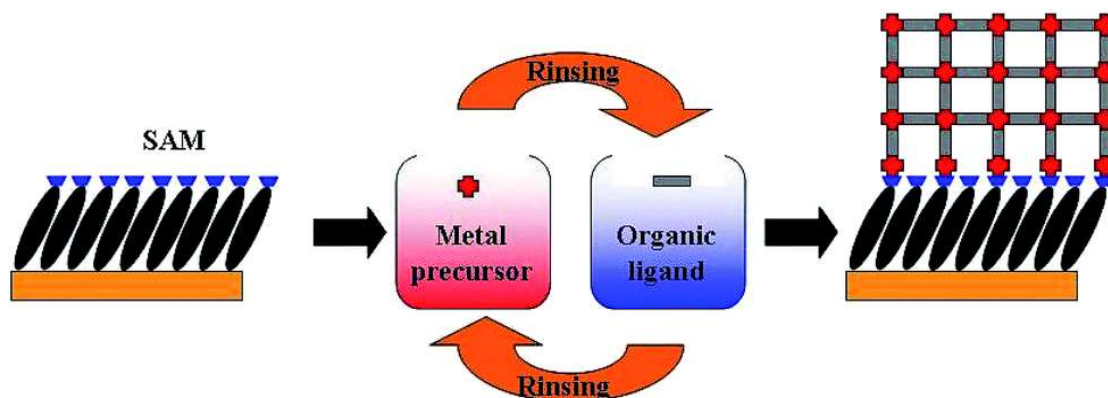


Figure 18 : Schéma du procédé de formation de couches minces layer-by-layer¹²⁰.

Un autre procédé développé par H. Kitagawa *et al.* repose sur la méthode dite de Langmuir-Blodgett¹²¹. Une couche de MOF se forme grâce à des interactions faibles à la surface de la solution puis la couche est transférée sur le substrat qui est ensuite rincé et l'opération est répétée plusieurs fois.

1.3.1.4 Conversion en solution à partir d'un oxyde

Comme déjà vu pour les synthèses de poudres, un oxyde peut servir de précurseur métallique. De la même manière la synthèse de couches minces de MOFs peut avoir lieu à partir d'une couche d'oxyde déposée sur un substrat. Un certain nombre de méthodes bien établies permettent le dépôt de couches d'oxyde métallique notamment la chimie sol-gel¹²², l'oxydation électrochimique ou thermique¹²³. Des méthodes de dépôt sous-vide et en phase vapeur sont également disponibles pour former des couches minces d'oxydes, il s'agit par exemple du dépôt physique en phase vapeur (PVD) ou du dépôt par couche atomique (Atomic layer deposition pour ALD)¹²⁴.

Les couches d'oxydes sont introduites dans un solvant dans lequel est dissout le ligand¹²⁶. Cette méthode a été étendue à diverses structures d'oxyde de zinc (comme des nanofils) afin de fonctionnaliser la surface de ces derniers avec du ZIF-8 pour des applications comme couches sensibles dans des capteurs^{127,128} ou membranes séparatrice de gaz^{129,130}. Cette approche permet par exemple d'améliorer la sélectivité de capteur résistifs à base d'oxyde métallique car la couche de ZIF-8 joue le rôle de tamis moléculaire en ne laissant passer que les molécules qui peuvent diffuser dans ces pores¹²⁸.

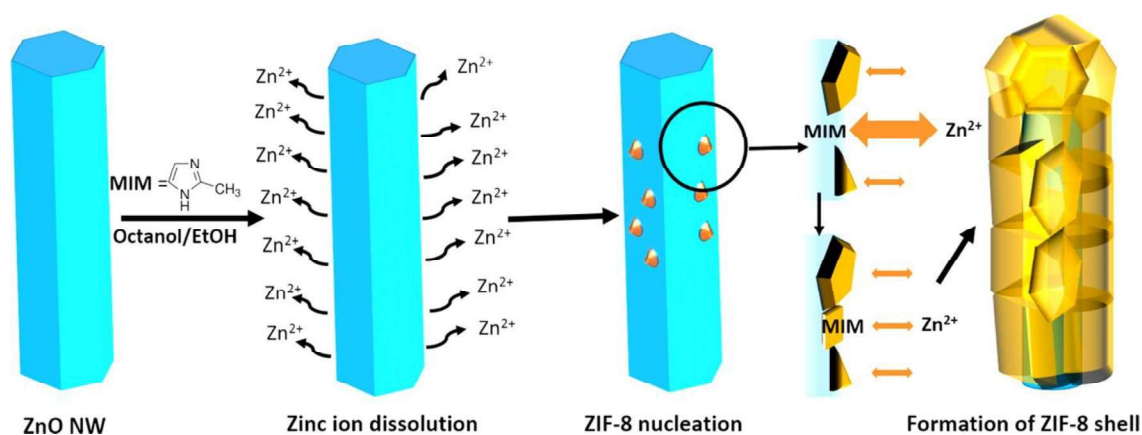


Figure 19 : Proposition de mécanisme de croissance de ZIF-8 par conversion de ZnO en solution¹²⁵. Reproduit avec permission. Copyright 2015 American Chemical Society.

Bien que ce ne soit pas dans le cas de couche mince mais de nanofils, Li *et al.* proposent le mécanisme suivant pour la conversion de nanofils de ZnO en ZIF-8 : dissolution des ions zinc, nucléation de cristaux de ZIF-8 puis propagation des cristaux¹²⁵ (figure 19). Dans le cas des nanofils ou autres structures (couches minces), si un bon équilibre entre le taux de dissolution de l'oxyde et le taux de coordination des ions métalliques est trouvé, le processus reste localisé et des films minces uniformes peuvent être préparés à la surface des structures^{126,128}.

1.3.2 Synthèse en phase gaz

1.3.2.1 Atomic/Molecular Layer Deposition

Une première approche de synthèse de MOF par voie gazeuse et sous-vide repose sur un procédé de dépôt en phase vapeur de couches moléculaires (Molecular Layer Deposition (MLD)). Le principe consiste à alterner un dépôt d'une monocouche de cations métalliques et d'une monocouche de ligand organique séparé par des temps de purge¹³¹ (figure 20 a). Les premiers à avoir publié sur le sujet sont Salmi *et al.* en 2013 avec la synthèse du MOF-5 à partir de précurseurs d'acétate de zinc et d'acide 1,4-benzenedicarboxylique¹³². Cependant l'obtention de la couche cristalline et poreuse de MOF n'est pas immédiate, une étape de cristallisation post-dépôt est nécessaire. Cette étape consiste à exposer la couche à un solvant comme de l'acide acétique ou encore du DMF. Celle-ci confère à la technique un gros désavantage car on a alors recours à un solvant. De plus il n'a pas été prouvé que les structures métallo-organiques obtenues soient vraiment poreuses.

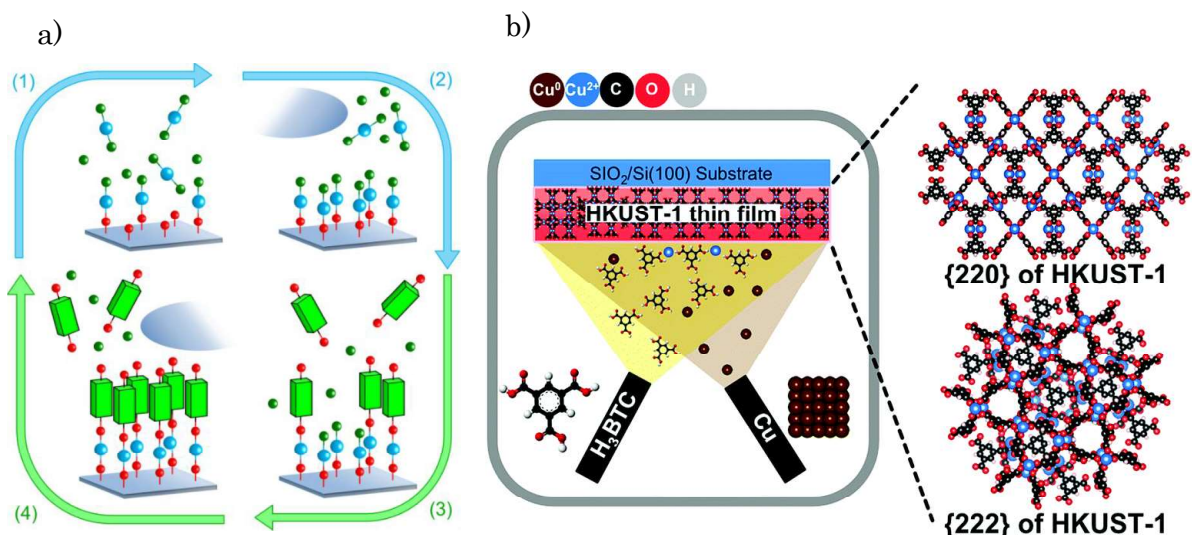


Figure 20 : Représentation schématique d'un cycle ALD/MLD idéal pour la formation de MOF par Sundberg et al¹³³. (a) et de la croissance de couche de HKUST-1 sur un substrat dans la chambre de dépôt sous vide d'après Han et al¹³⁴ (b).

L'approche a ensuite été étendue à d'autres MOFs : IRMOF-8¹³⁵, UiO-66^{136,137} et à d'autres structures de coordinations organiques/inorganiques (non poreuses)¹³⁸⁻¹⁴⁰.

D'autres travaux plus récents se sont inspirés de cette approche en combinant dépôt physique en phase vapeur (PVD) d'un métal et dépôt chimique en phase vapeur (CVD) du ligand. En l'occurrence le MOF formé est le HKUST-1 en alternant PVD du cuivre et CVD de H₃BTC. (*Figure 20b*). L'étape de cristallisation reste indispensable pour l'obtention des structures cristallines de MOF. Dans le cas de la synthèse de HKUST-1, la présence de vapeur d'eau durant l'injection des précurseurs facilite la conversion du cuivre (Cu) en cations Cu²⁺ présents dans la structure finale et facilite donc la formation du HKUST-1¹³⁴. Les couches obtenues sont orientées avec une vitesse de croissance de 20 nm par cycle PVD+CVD.

Ces travaux sont des avancées majeures vers la croissance de films minces de MOF en phase vapeur mais l'étape de post-cristallisation sous solvant et la porosité peu étudiée sont des freins pour l'utilisation de cette technique pour la détection de gaz. De plus, à notre connaissance, la croissance de ZIF-8 par ces procédés monocouches par monocouches n'a jamais été reportée.

1.3.2.2 Conversion d'un oxyde en phase gaz

La seconde approche est le traitement d'une couche mince d'oxyde métallique par un ligand en phase gaz. Pour que le procédé soit entièrement en phase gaz, l'oxyde doit être déposé également par une technique sous-vide. Cette méthodologie a été en premier étudiée par Stassen *et al.*¹⁴¹, qui ont par la suite choisi de la nommer « MOF-CVD ». Bien que cette voie de synthèse privilégie des MOFs construits à partir de nœuds monométalliques et de ligands relativement volatils ce qui restreint le nombre de MOFs possibles, elle a néanmoins permis la synthèse de plusieurs structures de la famille des ZIFs dont le ZIF-8.

Les avantages de cette méthode par rapport à celles présentées précédemment sont notamment l'absence d'utilisation de solvant et la nature de la source métallique qui est un oxyde, moins cher que les précurseurs à base de sels métalliques. Le procédé est compatible avec les standards de la microélectronique et permet le dépôt conforme sur des substrats en trois dimensions. Il a aussi la possibilité d'être facilement transférable à grande échelle via l'intégration du procédé dans des bâtis industrielles que l'on retrouve dans l'industrie microélectronique¹⁴². Cette technique apparaît donc adaptée pour nos applications. Cependant, les travaux de la littérature laissent entrevoir des limitations en termes d'épaisseurs et de rugosité. En effet, les couches produites et présentées sont généralement de l'ordre de 30 nm et dans certaines conditions, les rugosités des films peuvent être élevées et représentent un pourcentage important de la couche^{141,142}.

Le chapitre suivant présentera l'état de l'art de la synthèse de couches minces de MOF à partir de l'oxyde métallique et du ligand en phase qui ne sera donc pas développé ici.

1.4 OBJECTIFS ET AXES D'ETUDES

Les capteurs chimiques, les micro-colonnes de chromatographie et les pré-concentrateurs nécessitent l'utilisation d'un matériau sensible adapté avec des bonnes propriétés d'adsorption vis-à-vis des gaz à détecter. Le matériau doit cependant pouvoir être facilement mis-en-forme et le procédé de fabrication doit respecter les contraintes du dispositif. Dans le cas des capteurs QCM, à l'échelle du laboratoire, de nombreuses voies de synthèse sont compatibles et la fonctionnalisation de ces capteurs ne représente pas de

d'enjeu particulier. En revanche, lorsque l'objectif est d'intégrer l'étape de synthèse de la couche sensible dans un ensemble de procédés compatibles avec la microélectronique afin de fabriquer un grand nombre de capteurs sur des grandes surfaces, des exigences spécifiques doivent être satisfaites. Ces contraintes éliminent un grand nombre de candidats potentiels car les procédés de dépôt de couches minces pour ces matériaux sont souvent lourds et/ou leur intégration sur un substrat de silicium est difficile.

Dans le cas des NEMS, des films très fins (moins de quelques centaines de nanomètres) doivent être déposés sur le cantilever en Si afin d'éviter de remplir l'espace entre la poutre et les électrodes. De plus, la technique de dépôt doit permettre une bonne uniformité sur une large surface (typiquement sur un wafer de 200 mm) pour la fabrication en série de ces capteurs. Plusieurs exemples existent dans la littérature qui ne remplissent pas nécessairement toutes ces conditions, soulignant la difficulté de déposer des matériaux sensibles sur la zone de détection nanométrique de la poutre résonnante³⁸.

Dans le cas des micro-colonnes et des préconcentrateurs le dépôt doit être particulièrement conforme et épouser la forme des substrats en trois dimensions à haut-facteurs de forme. L'exigence en terme d'épaisseur est différente, dans ce cas car on préfère des films d'épaisseur supérieure à 200 nm²³.

L'objectif de ces travaux de thèse est donc de mettre en place un procédé de synthèse de couches minces de ZIF-8 permettant une croissance contrôlée dans la gamme d'épaisseur allant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres et qui permettrait la fonctionnalisation des dispositifs cités.

Peu de travaux sur la synthèse de couches minces de ZIF-8 sous-vide sont disponibles dans la littérature mais les récentes publications sur le procédé MOF-CVD ouvrent des perspectives intéressantes¹⁴¹. Les couches produites sont généralement trop fines (inférieure à 50 nm) pour certaines de nos problématiques (micro-colonne, pré-concentrateur) et un premier axe de travail sera donc de réussir à produire des couches couvrant la gamme des épaisseurs visées.

Ensuite un autre axe d'étude sera d'appréhender les phénomènes régissant la croissance et intervenant dans les mécanismes réactionnels de formation et de réaction entre la couche d'oxyde de zinc et le 2-méthylimidazole ; volet peut-être couvert et encore incompris dans la littérature.

Enfin, la caractérisation fine des couches et l'étude des propriétés d'adsorption est un dernier axe qui sera approfondie et qui apparaît essentielle en vue des applications visées car même si les propriétés d'adsorption du ZIF-8 produit par d'autres techniques de synthèse sont largement documentés, elles ne le sont pas pour le « ZIF-8 CVD ».

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 1

- (1) Korotcenkov, G. *Handbook of Gas Sensor Materials: Properties, Advantages and Shortcomings for Applications Volume 1: Conventional Approaches; Integrated Analytical Systems*; Springer New York: New York, NY, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7165-3>.
- (2) O'Neill, H. J.; Gordon, S. M.; O'Neill, M. H.; Gibbons, R. D.; Szidon, J. P. A Computerized Classification Technique for Screening for the Presence of Breath Biomarkers in Lung Cancer. *Clinical Chemistry* **1988**, *34* (8), 1613–1618. <https://doi.org/10.1093/clinchem/34.8.1613>.
- (3) Saalberg, Y.; Wolff, M. VOC Breath Biomarkers in Lung Cancer. *Clinica Chimica Acta* **2016**, *459*, 5–9. <https://doi.org/10.1016/j.cca.2016.05.013>.
- (4) Schubert, J. K.; Müller, W. P. E.; Benzing, A.; Geiger, K. Application of a New Method for Analysis of Exhaled Gas in Critically Ill Patients. *Intensive Care Med* **1998**, *24* (5), 415–421. <https://doi.org/10.1007/s001340050589>.
- (5) Stetter, J. R.; Penrose, W. R.; Yao, S. Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150* (2), S11. <https://doi.org/10.1149/1.1539051>.
- (6) Capone, S.; Forleo, A.; Francioso, L.; Rella, R.; Siciliano, P.; Spadavecchia, J.; Presicce, D. S.; Taurino, A. M. Solid State Gas Sensors: State of the Art and Future Activities. *ChemInform* **2004**, *35* (29). <https://doi.org/10.1002/chin.200429283>.
- (7) Cicolella, A. Les composés organiques volatils (COV) : définition, classification et propriétés. *Revue des Maladies Respiratoires* **2008**, *25* (2), 155–163. [https://doi.org/10.1016/S0761-8425\(08\)71513-4](https://doi.org/10.1016/S0761-8425(08)71513-4).
- (8) Liste des VLEP françaises <https://www.inrs.fr/media.html?refINRS=outil65> (accessed 2021 -10 -20).
- (9) Willett, J.; Kealey, D. *Gas Chromatography; Analytical Chemistry by Open Learning*; Wiley: Chichester [West Sussex] ; New York, 1987.
- (10) Hoffmann, E. de; Stroobant, V. *Mass Spectrometry: Principles and Applications*, 3rd ed.; J. Wiley: Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ, 2007.
- (11) Goldenstein, C. S.; Spearrin, R. M.; Jeffries, Jay. B.; Hanson, R. K. Infrared Laser-Absorption Sensing for Combustion Gases. *Progress in Energy and Combustion Science* **2017**, *60*, 132–176. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.12.002>.
- (12) Glière, A.; Rouxel, J.; Brun, M.; Parvite, B.; Zéninari, V.; Nicoletti, S. Challenges in the Design and Fabrication of a Lab-on-a-Chip Photoacoustic Gas Sensor. *Sensors* **2014**, *14* (1), 957–974. <https://doi.org/10.3390/s140100957>.
- (13) DEBLIQUY, M. Capteurs Chimiques. *Techniques de l'ingénieur Méthodes de mesure*, 2010, base documentaire : TIB419DUO.
- (14) Wilson, A.; Baietto, M. Applications and Advances in Electronic-Nose Technologies. *Sensors* **2009**, *9* (7), 5099–5148. <https://doi.org/10.3390/s90705099>.
- (15) Azzouz, I.; Marty, F.; Bourouina, T. Recent Advances in Micro-Gas Chromatography — The Opportunities and the Challenges. In *2017 Symposium on Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP)*; IEEE: Bordeaux, France, 2017; pp 1–5. <https://doi.org/10.1109/DTIP.2017.7984485>.

- (16) Terry, S. C.; Jerman, J. H.; Angell, J. B. A Gas Chromatographic Air Analyzer Fabricated on a Silicon Wafer. *IEEE Trans. Electron Devices* **1979**, *26* (12), 1880–1886. <https://doi.org/10.1109/T-ED.1979.19791>.
- (17) VLSI Silicon Multi-Gas Analyzer Coupling Gas Chromatography and NEMS Detectors; IEEE Electron Devices Society, Ed.; IEEE: Piscataway, NJ, 2011.
- (18) Yang, Y. T.; Callegari, C.; Feng, X. L.; Ekinici, K. L.; Roukes, M. L. Zeptogram-Scale Nanomechanical Mass Sensing. *Nano Lett.* **2006**, *6* (4), 583–586. <https://doi.org/10.1021/nl052134m>.
- (19) Fanget, S.; Hentz, S.; Puget, P.; Arcamone, J.; Matheron, M.; Colinet, E.; Andreucci, P.; Duraffourg, L.; Myers, Ed.; Roukes, M. L. Gas Sensors Based on Gravimetric Detection—A Review. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2011**, *160* (1), 804–821. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.08.066>.
- (20) Martin, O.; Gouttenoire, V.; Villard, P.; Arcamone, J.; Petitjean, M.; Billiot, G.; Philippe, J.; Puget, P.; Andreucci, P.; Ricoul, F.; Dupré, C.; Duraffourg, L.; Bellemin-Comte, A.; Ollier, E.; Colinet, E.; Ernst, T. Modeling and Design of a Fully Integrated Gas Analyzer Using a MGC and NEMS Sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, *194*, 220–228. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.12.075>.
- (21) *NEMS Gas Sensors for Breakthrough GC Multigas Analysis Systems*; Transducer Research Foundation, Institute of Electrical and Electronics Engineers, IEEE Electron Devices Society, Eds.; IEEE: Piscataway, NJ, 2015.
- (22) Ekinici, K. L. Electromechanical Transducers at the Nanoscale: Actuation and Sensing of Motion in Nanoelectromechanical Systems (NEMS). *Small* **2005**, *1* (8–9), 786–797. <https://doi.org/10.1002/smll.200500077>.
- (23) *Novel Stationary Phase for Silicon Gas Chromatography Microcolumns*; Arregui, F. J., Institute of Electrical and Electronics Engineers, Sensors Council, Eds.; IEEE: Piscataway, NJ, 2014.
- (24) Radadia, A. D.; Salehi-Khojin, A.; Masel, R. I.; Shannon, M. A. The Effect of Microcolumn Geometry on the Performance of Micro-Gas Chromatography Columns for Chip Scale Gas Analyzers. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2010**, *150* (1), 456–464. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.07.002>.
- (25) Jia, H.; Xu, P.; Li, X. Integrated Resonant Micro/Nano Gravimetric Sensors for Bio/Chemical Detection in Air and Liquid. *Micromachines* **2021**, *12* (6), 645. <https://doi.org/10.3390/mi12060645>.
- (26) Camara, E. H. M.; Breuil, P.; Briand, D.; de Rooij, N. F.; Pijolat, C. A Micro Gas Preconcentrator with Improved Performance for Pollution Monitoring and Explosives Detection. *Analytica Chimica Acta* **2011**, *688* (2), 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.12.039>.
- (27) Lee, J.; Lee, J.; Lim, S.-H. Micro Gas Preconcentrator Using Metal Organic Framework Embedded Metal Foam for Detection of Low-Concentration Volatile Organic Compounds. *Journal of Hazardous Materials* **2020**, *392*, 122145. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122145>.
- (28) Camara, E. H. M. Développement d'un micro-préconcentrateur pour la détection de substances chimiques à l'état de trace en phase gaz. *MATHEMATIQUES APPLIQUEES* **2009**, 245.
- (29) Fietzek, C.; Bodenhöfer, K.; Hees, M.; Haisch, P.; Hanack, M.; Göpel, W. Soluble Phthalocyanines as Suitable Coatings for Highly Sensitive Gas Phase VOC-

- Detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2000**, *65* (1–3), 85–87. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00332-9](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00332-9).
- (30) Bournon, B.; Ho, B.-A. P.; Ricoul, F.; Chappuis, T.; Bellemin Comte, A.; Constantin, O.; Icard, B. Revisiting Gas Sampling and Analysis with Microtechnology: Feasibility of Low Cost Handheld Gas Chromatographs; IEEE, 2016; pp 1–3. <https://doi.org/10.1109/ICSENS.2016.7808672>.
- (31) McCartney, M. M.; Zrodnikov, Y.; Fung, A. G.; LeVasseur, M. K.; Pedersen, J. M.; Zamuruyev, K. O.; Aksenov, A. A.; Kenyon, N. J.; Davis, C. E. An Easy to Manufacture Micro Gas Preconcentrator for Chemical Sensing Applications. *ACS Sens.* **2017**, *2* (8), 1167–1174. <https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00289>.
- (32) Wei-Cheng Tian; Chan, H. K. L.; Chia-Jung Lu; Pang, S. W.; Zellers, E. T. Multiple-Stage Microfabricated Preconcentrator-Focuser for Micro Gas Chromatography System. *J. Microelectromech. Syst.* **2005**, *14* (3), 498–507. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2005.844842>.
- (33) Russo, P. A.; Carrott, M. M. L. R.; Carrott, P. J. M. Hydrocarbons adsorption on Templated Mesoporous Materials: Effect of the Pore Size, Geometry and Surface Chemistry. *New J. Chem.* **2011**, *35* (2), 407–416. <https://doi.org/10.1039/C0NJ00614A>.
- (34) Zhang, W.; Qu, Z.; Li, X.; Wang, Y.; Ma, D.; Wu, J. Comparison of Dynamic Adsorption/Desorption Characteristics of Toluene on Different Porous Materials. *Journal of Environmental Sciences* **2012**, *24* (3), 520–528. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60751-1](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60751-1).
- (35) Zhou, Y.; Jiang, Y.; Xie, G.; Du, X.; Tai, H. Gas Sensors Based on Multiple-Walled Carbon Nanotubes-Polyethylene Oxide Films for Toluene Vapor Detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, *191*, 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.09.079>.
- (36) Sasahara, T.; Kido, A.; Ishihara, H.; Sunayama, T.; Egashira, M. Highly Sensitive Detection of Volatile Organic Compounds by an Adsorption/Combustion-Type Sensor Based on Mesoporous Silica. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2005**, *108* (1–2), 478–483. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.12.118>.
- (37) Frey, S.; Grésillon, B.; Ozanam, F.; Chazalviel, J.-N.; Carstensen, J.; Föll, H.; Wehrspohn, R. B. Self-Organized Macrostructures in Anodically Formed Mesoporous Silica. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8* (9), B25. <https://doi.org/10.1149/1.1960024>.
- (38) Jousseume, V.; Yeromonahos, C.; El Sabahy, J.; Altemus, B.; Ladner, C.; Benedetto, K.; Ollier, E.; Faguet, J. Filament Assisted Chemical Vapor Deposited Organosilicate as Chemical Layer for Nanometric Hydrocarbon Gas Sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2018**, *271*, 271–279. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.05.042>.
- (39) Jousseume, V.; El Sabahy, J.; Yeromonahos, C.; Castellan, G.; Bouamrani, A.; Ricoul, F. SiOCH Thin Films Deposited by Chemical Vapor Deposition: From Low- κ to Chemical and Biochemical Sensors. *Microelectronic Engineering* **2017**, *167*, 69–79. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2016.10.003>.
- (40) Favennec, L.; Jousseume, V.; Gerbaud, G.; Zenasni, A.; Passemar, G. Ultralow κ Using a Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition Porogen Approach: Matrix Structure and Porogen Loading Influences. *Journal of Applied Physics* **2007**, *102*(6), 064107. <https://doi.org/10.1063/1.2783963>.

- (41) Urbanowicz, A. M.; Vanstreels, K.; Verdonck, P.; Shamiryan, D.; De Gendt, S.; Baklanov, M. R. Improving Mechanical Robustness of Ultralow-k SiOCH Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition Glasses by Controlled Porogen Decomposition Prior to UV-Hardening. *Journal of Applied Physics* **2010**, *107* (10), 104122. <https://doi.org/10.1063/1.3428958>.
- (42) Vanstreels, K.; Wu, C.; Gonzalez, M.; Schneider, D.; Gidley, D.; Verdonck, P.; Baklanov, M. R. Effect of Pore Structure of Nanometer Scale Porous Films on the Measured Elastic Modulus. *Langmuir* **2013**, *29* (38), 12025–12035. <https://doi.org/10.1021/la402383g>.
- (43) Grill, A.; Patel, V.; Rodbell, K. P.; Huang, E.; Baklanov, M. R.; Mogilnikov, K. P.; Toney, M.; Kim, H.-C. Porosity in Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposited SiCOH Dielectrics: A Comparative Study. *Journal of Applied Physics* **2003**, *94* (5), 3427–3435. <https://doi.org/10.1063/1.1599957>.
- (44) Wu, X.; Xiong, S.; Gong, Y.; Gong, Y.; Wu, W.; Mao, Z.; Liu, Q.; Hu, S.; Long, X. MOF-SMO Hybrids as a H₂S Sensor with Superior Sensitivity and Selectivity. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2019**, *292*, 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.076>.
- (45) Li, C.; Huang, J.; Zhu, H.; Liu, L.; Feng, Y.; Hu, G.; Yu, X. Dual-Emitting Fluorescence of Eu/Zr-MOF for Ratiometric Sensing Formaldehyde. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2017**, *253*, 275–282. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.06.064>.
- (46) Koo, W.-T.; Jang, J.-S.; Kim, I.-D. Metal-Organic Frameworks for Chemiresistive Sensors. *Chem* **2019**, *5* (8), 1938–1963. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.04.013>.
- (47) Weber, M.; Julbe, A.; Ayril, A.; Miele, P.; Bechelany, M. Atomic Layer Deposition for Membranes: Basics, Challenges, and Opportunities. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (21), 7368–7390. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02687>.
- (48) Gu, Z.-Y.; Wang, G.; Yan, X.-P. MOF-5 Metal–Organic Framework as Sorbent for In-Field Sampling and Preconcentration in Combination with Thermal Desorption GC/MS for Determination of Atmospheric Formaldehyde. *Analytical Chemistry* **2010**, *82* (4), 1365–1370. <https://doi.org/10.1021/ac902450f>.
- (49) Berlin, A. A.; Matveeva, N. G. Polymeric Chelate Compounds. *Russ. Chem. Rev.* **1960**, *29* (3), 119–128. <https://doi.org/10.1070/RC1960v029n03ABEH001223>.
- (50) Tomic, E. A. Thermal Stability of Coordination Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1965**, *9* (11), 3745–3752. <https://doi.org/10.1002/app.1965.070091121>.
- (51) Moghadam, P. Z.; Li, A.; Wiggin, S. B.; Tao, A.; Maloney, A. G. P.; Wood, P. A.; Ward, S. C.; Fairen-Jimenez, D. Development of a Cambridge Structural Database Subset: A Collection of Metal–Organic Frameworks for Past, Present, and Future. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (7), 2618–2625. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00441>.
- (52) Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H. Selective Binding and Removal of Guests in a Microporous Metal–Organic Framework. *Nature* **1995**, *378* (6558), 703–706. <https://doi.org/10.1038/378703a0>.
- (53) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. Effects of Functionalization, Catenation, and Variation of the Metal Oxide and Organic Linking Units on the Low-Pressure Hydrogen Adsorption Properties of Metal–Organic Frameworks. *Journal of the*

- American Chemical Society* **2006**, *128* (4), 1304–1315. <https://doi.org/10.1021/ja056639q>.
- (54) Dunne, P. W.; Lester, E.; Walton, R. I. Towards Scalable and Controlled Synthesis of Metal–Organic Framework Materials Using Continuous Flow Reactors. *React. Chem. Eng.* **2016**, *1* (4), 352–360. <https://doi.org/10.1039/C6RE00107F>.
- (55) Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (42), 13850–13851. <https://doi.org/10.1021/ja8057953>.
- (56) Kandiah, M.; Nilsen, M. H.; Usseglio, S.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Tilset, M.; Larabi, C.; Quadrelli, E. A.; Bonino, F.; Lillerud, K. P. Synthesis and Stability of Tagged UiO-66 Zr-MOFs. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (24), 6632–6640. <https://doi.org/10.1021/cm102601v>.
- (57) Eddaoudi, M. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science* **2002**, *295* (5554), 469–472. <https://doi.org/10.1126/science.1067208>.
- (58) Sarkisov, L.; Martin, R. L.; Haranczyk, M.; Smit, B. On the Flexibility of Metal–Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (6), 2228–2231. <https://doi.org/10.1021/ja411673b>.
- (59) Wu, H.; Yildirim, T.; Zhou, W. Exceptional Mechanical Stability of Highly Porous Zirconium Metal–Organic Framework UiO-66 and Its Important Implications. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (6), 925–930. <https://doi.org/10.1021/jz4002345>.
- (60) Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. The Chemistry and Applications of Metal–Organic Frameworks. *Science* **2013**, *341* (6149), 1230444–1230444. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>.
- (61) Aguado, S.; Canivet, J.; Farrusseng, D. Engineering Structured MOF at Nano and Macroscales for Catalysis and Separation. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21* (21), 7582. <https://doi.org/10.1039/c1jm10787a>.
- (62) Bahri, M.; Haghghat, F.; Rohani, S.; Kazemian, H. Metal Organic Frameworks for Gas-Phase VOCs Removal in a NTP-Catalytic Reactor. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *320*, 308–318. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.087>.
- (63) Yilmaz, B.; Trukhan, N.; Müller, U. Industrial Outlook on Zeolites and Metal Organic Frameworks. *Chinese Journal of Catalysis* **2012**, *33* (1), 3–10. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(10\)60302-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(10)60302-6).
- (64) Newton Augustus, E.; Nimibofa, A.; Azibaola Kesiye, I.; Donbebe, W. Metal–Organic Frameworks as Novel Adsorbents: A Preview. *ENV* **2017**, *5* (2), 61–67. <https://doi.org/10.12691/env-5-2-5>.
- (65) Rubio-Martinez, M.; Avci-Camur, C.; Thornton, A. W.; Imaz, I.; MasPOCH, D.; Hill, M. R. New Synthetic Routes towards MOF Production at Scale. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (11), 3453–3480. <https://doi.org/10.1039/C7CS00109F>.
- (66) MOF Technologies <https://www.moftechnologies.com/> (accessed 2021 -09 -08).
- (67) NuMat Technologies <https://www.numat.tech/> (accessed 2021 -09 -08).
- (68) Gaab, M.; Trukhan, N.; Maurer, S.; Gummaraju, R.; Müller, U. The Progression of Al-Based Metal–Organic Frameworks – From Academic Research to Industrial Production and Applications. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *157*, 131–136. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.08.016>.

- (69) Severino, M. I.; Gkaniatsou, E.; Nouar, F.; Pinto, M. L.; Serre, C. MOFs Industrialization: A Complete Assessment of Production Costs. *Faraday Discuss.* **2021**, 10.1039/D1FD00018G. <https://doi.org/10.1039/D1FD00018G>.
- (70) Farrusseng, D.; Michon, T.; Wiskemann, B. Towards Industrial Production of MOF for Air Purification. *Atmos'Fair* **2018**.
- (71) MOFapps <http://www.mofapps.com/> (accessed 2021 -09 -08).
- (72) ProfMOF - Discover our MoF products <http://profmof.com/discover-our-mof-products/>.
- (73) Park, K. S.; Ni, Z.; Cote, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, *103* (27), 10186–10191. <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>.
- (74) Tian, F.; Cerro, A. M.; Mosier, A. M.; Wayment-Steele, H. K.; Shine, R. S.; Park, A.; Webster, E. R.; Johnson, L. E.; Johal, M. S.; Benz, L. Surface and Stability Characterization of a Nanoporous ZIF-8 Thin Film. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (26), 14449–14456. <https://doi.org/10.1021/jp5041053>.
- (75) Zhao, H.; Li, X.; Li, W.; Wang, P.; Chen, S.; Quan, X. A ZIF-8-Based Platform for the Rapid and Highly Sensitive Detection of Indoor Formaldehyde. *RSC Adv.* **2014**, *4* (69), 36444–36450. <https://doi.org/10.1039/C4RA05113K>.
- (76) Chen, B.; Yang, Z.; Zhu, Y.; Xia, Y. Zeolitic Imidazolate Framework Materials: Recent Progress in Synthesis and Applications. **2014**. <https://doi.org/10.1039/C4TA02984D>.
- (77) Lu, G.; Hupp, J. T. Metal–Organic Frameworks as Sensors: A ZIF-8 Based Fabry–Pérot Device as a Selective Sensor for Chemical Vapors and Gases. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (23), 7832–7833. <https://doi.org/10.1021/ja101415b>.
- (78) Ortiz, A. U.; Freitas, A. P.; Boutin, A.; Fuchs, A. H.; Coudert, F.-X. What Makes Zeolitic Imidazolate Frameworks Hydrophobic or Hydrophilic? The Impact of Geometry and Functionalization on Water Adsorption. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (21), 9940–9949. <https://doi.org/10.1039/C3CP54292K>.
- (79) Ta, D. N.; Nguyen, H. K. D.; Trinh, B. X.; Le, Q. T. N.; Ta, H. N.; Nguyen, H. T. Preparation of Nano-ZIF-8 in Methanol with High Yield. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **2018**, *96* (7), 1518–1531. <https://doi.org/10.1002/cjce.23155>.
- (80) Malekmohammadi, M.; Fatemi, S.; Razavian, M.; Nouralishahi, A. A Comparative Study on ZIF-8 Synthesis in Aqueous and Methanolic Solutions: Effect of Temperature and Ligand Content. *Solid State Sciences* **2019**, *91*, 108–112. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.03.022>.
- (81) Pan, Y.; Liu, Y.; Zeng, G.; Zhao, L.; Lai, Z. Rapid Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) Nanocrystals in an Aqueous System. *Chemical Communications* **2011**, *47* (7), 2071. <https://doi.org/10.1039/c0cc05002d>.
- (82) Carson, C. G.; Brown, A. J.; Sholl, D. S.; Nair, S. Sonochemical Synthesis and Characterization of Submicrometer Crystals of the Metal–Organic Framework Cu[(Hfipbb)(H₂Hfipbb)_{0.5}]. *Crystal Growth & Design* **2011**, *11* (10), 4505–4510. <https://doi.org/10.1021/cg200728b>.
- (83) Jung, D.-W.; Yang, D.-A.; Kim, J.; Kim, J.; Ahn, W.-S. Facile Synthesis of MOF-177 by a Sonochemical Method Using 1-Methyl-2-Pyrrolidinone as a Solvent. *Dalton Trans.* **2010**, *39* (11), 2883. <https://doi.org/10.1039/b925088c>.

- (84) Seoane, B.; Zamaro, J. M.; Tellez, C.; Coronas, J. Sonocrystallization of Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIF-7, ZIF-8, ZIF-11 and ZIF-20). *CrystEngComm* **2012**, *14* (9), 3103. <https://doi.org/10.1039/c2ce06382d>.
- (85) Fernández-Bertrán, J. F.; Hernández, M. P.; Reguera, E.; Yee-Madeira, H.; Rodriguez, J.; Paneque, A.; Llopiz, J. C. Characterization of Mechanochemically Synthesized Imidazolates of Ag⁺¹, Zn⁺², Cd⁺², and Hg⁺²: Solid State Reactivity of Nd¹⁰ Cations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2006**, *67* (8), 1612–1617. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.02.006>.
- (86) Beldon, P. J.; Fábíán, L.; Stein, R. S.; Thirumurugan, A.; Cheetham, A. K.; Frišćić, T. Rapid Room-Temperature Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks by Using Mechanochemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (50), 9640–9643. <https://doi.org/10.1002/anie.201005547>.
- (87) Braga, D.; Giaffreda, S. L.; Grepioni, F.; Chierotti, M. R.; Gobetto, R.; Palladino, G.; Polito, M. Solvent Effect in a “Solvent Free” Reaction. *CrystEngComm* **2007**, *9* (10), 879. <https://doi.org/10.1039/b711983f>.
- (88) Frišćić, T.; Reid, D. G.; Halasz, I.; Stein, R. S.; Dinnebier, R. E.; Duer, M. J. Ion- and Liquid-Assisted Grinding: Improved Mechanochemical Synthesis of Metal-Organic Frameworks Reveals Salt Inclusion and Anion Templating. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (4), 712–715. <https://doi.org/10.1002/anie.200906583>.
- (89) Li, Y.; Miao, J.; Sun, X.; Xiao, J.; Li, Y.; Wang, H.; Xia, Q.; Li, Z. Mechanochemical Synthesis of Cu-BTC@GO with Enhanced Water Stability and Toluene Adsorption Capacity. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *298*, 191–197. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.141>.
- (90) Užarević, K.; Wang, T. C.; Moon, S.-Y.; Fidelli, A. M.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Frišćić, T. Mechanochemical and Solvent-Free Assembly of Zirconium-Based Metal-Organic Frameworks. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (10), 2133–2136. <https://doi.org/10.1039/C5CC08972G>.
- (91) Crawford, D.; Casaban, J.; Haydon, R.; Giri, N.; McNally, T.; James, S. L. Synthesis by Extrusion: Continuous, Large-Scale Preparation of MOFs Using Little or No Solvent. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (3), 1645–1649. <https://doi.org/10.1039/C4SC03217A>.
- (92) López-Cabrelles, J.; Romero, J.; Abellán, G.; Giménez-Marqués, M.; Palomino, M.; Valencia, S.; Rey, F.; Mínguez Espallargas, G. Solvent-Free Synthesis of ZIFs: A Route toward the Elusive Fe(II) Analogue of ZIF-8. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (17), 7173–7180. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b02686>.
- (93) Lin, J.-B.; Zhang, J.-P.; Chen, X.-M. Nonclassical Active Site for Enhanced Gas Sorption in Porous Coordination Polymer. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (19), 6654–6656. <https://doi.org/10.1021/ja1009635>.
- (94) Paseta, L.; Potier, G.; Sorribas, S.; Coronas, J. Solventless Synthesis of MOFs at High Pressure. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4* (7), 3780–3785. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00473>.
- (95) Shi, Q.; Chen, Z.; Song, Z.; Li, J.; Dong, J. Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 by Steam-Assisted Conversion and an Investigation of Their Tribological Behaviors. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50* (3), 672–675. <https://doi.org/10.1002/anie.201004937>.
- (96) Lin, J.-B.; Lin, R.-B.; Cheng, X.-N.; Zhang, J.-P.; Chen, X.-M. Solvent/Additive-Free Synthesis of Porous/Zeolitic Metal Azolate Frameworks from Metal

- Oxide/Hydroxide. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (32), 9185. <https://doi.org/10.1039/c1cc12763b>.
- (97) Stock, N.; Biswas, S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chem. Rev.* **2012**, *112*(2), 933–969. <https://doi.org/10.1021/cr200304e>.
- (98) Ma, X.; Yuan, W.; Bell, S. E. J.; James, S. L. Better Understanding of Mechanochemical Reactions: Raman Monitoring Reveals Surprisingly Simple ‘Pseudo-Fluid’ Model for a Ball Milling Reaction. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (13), 1585. <https://doi.org/10.1039/c3cc47898j>.
- (99) Cundy, C. S.; Cox, P. A. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, Intermediates and Reaction Mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *82* (1–2), 1–78. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.02.016>.
- (100) Tanaka, S.; Kida, K.; Nagaoka, T.; Ota, T.; Miyake, Y. Mechanochemical Dry Conversion of Zinc Oxide to Zeolitic Imidazolate Framework. *Chem. Commun.* **2013**, *49*(72), 7884. <https://doi.org/10.1039/c3cc43028f>.
- (101) Heinke, L.; Tu, M.; Wannapaiboon, S.; Fischer, R. A.; Wöll, C. Surface-Mounted Metal-Organic Frameworks for Applications in Sensing and Separation. *Microporous and Mesoporous Materials* **2015**, *216*, 200–215. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.03.018>.
- (102) Lu, G.; Hupp, J. T. Metal–Organic Frameworks as Sensors: A ZIF-8 Based Fabry–Pérot Device as a Selective Sensor for Chemical Vapors and Gases. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (23), 7832–7833. <https://doi.org/10.1021/ja101415b>.
- (103) Bétard, A.; Fischer, R. A. Metal–Organic Framework Thin Films: From Fundamentals to Applications. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (2), 1055–1083. <https://doi.org/10.1021/cr200167v>.
- (104) Allendorf, M. D.; Dong, R.; Feng, X.; Kaskel, S.; Matoga, D.; Stavila, V. Electronic Devices Using Open Framework Materials. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (16), 8581–8640. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00033>.
- (105) Zacher, D.; Shekhah, O.; Wöll, C.; Fischer, R. A. Thin Films of Metal–Organic Frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38* (5), 1418. <https://doi.org/10.1039/b805038b>.
- (106) Liu, J.; Wöll, C. Surface-Supported Metal–Organic Framework Thin Films: Fabrication Methods, Applications, and Challenges. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46* (19), 5730–5770. <https://doi.org/10.1039/C7CS00315C>.
- (107) Horcajada, P.; Serre, C.; Grosso, D.; Boissière, C.; Perruchas, S.; Sanchez, C.; Férey, G. Colloidal Route for Preparing Optical Thin Films of Nanoporous Metal-Organic Frameworks. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (19), 1931–1935. <https://doi.org/10.1002/adma.200801851>.
- (108) Demessence, A.; Horcajada, P.; Serre, C.; Boissière, C.; Grosso, D.; Sanchez, C.; Férey, G. Elaboration and Properties of Hierarchically Structured Optical Thin Films of MIL-101(Cr). *Chem. Commun.* **2009**, No. 46, 7149. <https://doi.org/10.1039/b915011k>.
- (109) Demessence, A.; Boissière, C.; Grosso, D.; Horcajada, P.; Serre, C.; Férey, G.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Sanchez, C. Adsorption Properties in High Optical Quality NanoZIF-8 Thin Films with Tunable Thickness. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*(36), 7676. <https://doi.org/10.1039/c0jm00500b>.

- (110) Zhang, C.; Yan, J.; Ji, T.; Du, D.; Sun, Y.; Liu, L.; Zhang, X.; Liu, Y. Fabrication of Highly (110)-Oriented ZIF-8 Membrane at Low Temperature Using Nanosheet Seed Layer. *Journal of Membrane Science* **2022**, *641*, 119915. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119915>.
- (111) Aceituno Melgar, V. M.; Ahn, H.; Kim, J.; Othman, M. R. Highly Selective Micro-Porous ZIF-8 Membranes Prepared by Rapid Electrospray Deposition. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2015**, *21*, 575–579. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.021>.
- (112) Lu, G.; Farha, O. K.; Zhang, W.; Huo, F.; Hupp, J. T. Engineering ZIF-8 Thin Films for Hybrid MOF-Based Devices. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (29), 3970–3974. <https://doi.org/10.1002/adma.201202116>.
- (113) Papporello, R. L.; Miró, E. E.; Zamaro, J. M. Secondary Growth of ZIF-8 Films onto Copper-Based Foils. Insight into Surface Interactions. *Microporous and Mesoporous Materials* **2015**, *211*, 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.02.049>.
- (114) Hinterholzinger, F.; Scherb, C.; Ahnfeldt, T.; Stock, N.; Bein, T. Oriented Growth of the Functionalized Metal–Organic Framework CAU-1 on –OH- and –COOH-Terminated Self-Assembled Monolayers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (17), 4515. <https://doi.org/10.1039/b924657f>.
- (115) Biemmi, E.; Scherb, C.; Bein, T. Oriented Growth of the Metal Organic Framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Tunable with Functionalized Self-Assembled Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (26), 8054–8055. <https://doi.org/10.1021/ja0701208>.
- (116) Gascon, J.; Aguado, S.; Kapteijn, F. Manufacture of Dense Coatings of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (HKUST-1) on α -Alumina. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *113* (1–3), 132–138. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.11.014>.
- (117) Papurello, R. L.; Zamaro, J. M. Facile in Situ Growth of ZIF-8 Films onto Aluminum for Applications Requiring Fast Thermal Response. *J Mater Sci* **2021**, *56* (15), 9065–9078. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-05850-0>.
- (118) Shekhah, O.; Wang, H.; Kowarik, S.; Schreiber, F.; Paulus, M.; Tolan, M.; Sternemann, C.; Evers, F.; Zacher, D.; Fischer, R. A.; Wöll, C. Step-by-Step Route for the Synthesis of Metal–Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (49), 15118–15119. <https://doi.org/10.1021/ja076210u>.
- (119) Valadez Sánchez, E. P.; Knebel, A.; Izquierdo Sánchez, L.; Klumpp, M.; Wöll, C.; Dittmeyer, R. Studying ZIF-8 SURMOF Thin Films with a Langatate Crystal Microbalance: Single-Component Gas Adsorption Isotherms Measured at Elevated Temperatures and Pressures. *Langmuir* **2020**, *36* (29), 8444–8450. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00875>.
- (120) Shekhah, O. Layer-by-Layer Method for the Synthesis and Growth of Surface Mounted Metal–Organic Frameworks (SURMOFs). *Materials* **2010**, *3* (2), 1302–1315. <https://doi.org/10.3390/ma3021302>.
- (121) Makiura, R.; Motoyama, S.; Umemura, Y.; Yamanaka, H.; Sakata, O.; Kitagawa, H. Surface Nano-Architecture of a Metal–Organic Framework. *Nature Materials* **2010**, *9* (7), 565–571. <https://doi.org/10.1038/nmat2769>.
- (122) Natsume, Y.; Sakata, H. Zinc Oxide Films Prepared by Sol-Gel Spin-Coating. *Thin Solid Films* **2000**, *372* (1–2), 30–36. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01056-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01056-7).

- (123) Jayatissa, A. H.; Guo, K.; Jayasuriya, A. C. Fabrication of Cuprous and Cupric Oxide Thin Films by Heat Treatment. *Applied Surface Science* **2009**, *255* (23), 9474–9479. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.07.072>.
- (124) Tynell, T.; Karppinen, M. Atomic Layer Deposition of ZnO: A Review. *Semiconductor Science and Technology* **2014**, *29* (4), 043001. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/29/4/043001>.
- (125) Li, S.; Zhang, W.; Zhu, Y.; Zhao, Q.; Huo, F. Synthesis of MOFs and Their Composite Structures through Sacrificial-Template Strategy. *Crystal Growth & Design* **2015**, *15* (3), 1017–1021. <https://doi.org/10.1021/cg501551y>.
- (126) Khaletskaya, K.; Turner, S.; Tu, M.; Wannapaiboon, S.; Schneemann, A.; Meyer, R.; Ludwig, A.; Van Tendeloo, G.; Fischer, R. A. Self-Directed Localization of ZIF-8 Thin Film Formation by Conversion of ZnO Nanolayers. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24* (30), 4804–4811. <https://doi.org/10.1002/adfm.201400559>.
- (127) Weber, M.; Kim, J.-H.; Lee, J.-H.; Kim, J.-Y.; Iatsunskiy, I.; Coy, E.; Drobek, M.; Julbe, A.; Bechelany, M.; Kim, S. S. High-Performance Nanowire Hydrogen Sensors by Exploiting the Synergistic Effect of Pd Nanoparticles and Metal–Organic Framework Membranes. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10* (40), 34765–34773. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b12569>.
- (128) Drobek, M.; Kim, J.-H.; Bechelany, M.; Vallicari, C.; Julbe, A.; Kim, S. S. MOF-Based Membrane Encapsulated ZnO Nanowires for Enhanced Gas Sensor Selectivity. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8* (13), 8323–8328. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b12062>.
- (129) Drobek, M.; Bechelany, M.; Vallicari, C.; Abou Chaaya, A.; Charmette, C.; Salvador-Levehang, C.; Miele, P.; Julbe, A. An Innovative Approach for the Preparation of Confined ZIF-8 Membranes by Conversion of ZnO ALD Layers. *Journal of Membrane Science* **2015**, *475*, 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.10.011>.
- (130) Pellejero, I.; Almazán, F.; Lafuente, M.; Urbiztondo, M. A.; Drobek, M.; Bechelany, M.; Julbe, A.; Gandía, L. M. Functionalization of 3D Printed ABS Filters with MOF for Toxic Gas Removal. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2020**. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.05.013>.
- (131) Lausund, K. B. Metal–Organic Frameworks by Molecular Layer Deposition. **2019**.
- (132) Salmi, L. D.; Heikkilä, M. J.; Puukilainen, E.; Sajavaara, T.; Grosso, D.; Ritala, M. Studies on Atomic Layer Deposition of MOF-5 Thin Films. *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *182*, 147–154. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.024>.
- (133) Sundberg, P.; Karppinen, M. Organic and Inorganic–Organic Thin Film Structures by Molecular Layer Deposition: A Review. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2014**, *5*, 1104–1136. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.123>.
- (134) Han, S.; Ciufu, R. A.; Meyerson, M. L.; Keitz, B. K.; Mullins, C. B. Solvent-Free Vacuum Growth of Oriented HKUST-1 Thin Films. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7* (33), 19396–19406. <https://doi.org/10.1039/C9TA05179A>.
- (135) Salmi, L. D.; Heikkilä, M. J.; Vehkamäki, M.; Puukilainen, E.; Ritala, M.; Sajavaara, T. Studies on Atomic Layer Deposition of IRMOF-8 Thin Films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2015**, *33* (1), 01A121. <https://doi.org/10.1116/1.4901455>.

- (136) Lausund, K. B.; Petrovic, V.; Nilsen, O. All-Gas-Phase Synthesis of Amino-Functionalized UiO-66 Thin Films. *Dalton Transactions* **2017**, *46* (48), 16983–16992. <https://doi.org/10.1039/C7DT03518G>.
- (137) Lausund, K. B.; Nilsen, O. All-Gas-Phase Synthesis of UiO-66 through Modulated Atomic Layer Deposition. *Nature Communications* **2016**, *7*, 13578. <https://doi.org/10.1038/ncomms13578>.
- (138) Ahvenniemi, E.; Karppinen, M. In Situ Atomic/Molecular Layer-by-Layer Deposition of Inorganic–Organic Coordination Network Thin Films from Gaseous Precursors. *Chemistry of Materials* **2016**, *28* (17), 6260–6265. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02496>.
- (139) Penttinen, J.; Nisula, M.; Karppinen, M. New S-Block Metal Pyridinedicarboxylate Network Structures through Gas-Phase Thin-Film Synthesis. *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25* (49), 11466–11473. <https://doi.org/10.1002/chem.201901034>.
- (140) Penttinen, J.; Nisula, M.; Karppinen, M. Atomic/Molecular Layer Deposition of s-Block Metal Carboxylate Coordination Network Thin Films. *Chemistry - A European Journal* **2017**, *23* (72), 18225–18231. <https://doi.org/10.1002/chem.201703704>.
- (141) Stassen, I.; Styles, M.; Greci, G.; Gorp, H. V.; Vanderlinden, W.; Feyter, S. D.; Falcaro, P.; Vos, D. D.; Vereecken, P.; Ameloot, R. Chemical Vapour Deposition of Zeolitic Imidazolate Framework Thin Films. *Nature Mater* **2016**, *15* (3), 304–310. <https://doi.org/10.1038/nmat4509>.
- (142) Cruz, A. J.; Stassen, I.; Krishtab, M.; Marcoen, K.; Stassin, T.; Rodríguez-Hermida, S.; Teyssandier, J.; Pletincx, S.; Verbeke, R.; Rubio-Giménez, V.; Tatay, S.; Martí-Gastaldo, C.; Meersschaut, J.; Vereecken, P. M.; De Feyter, S.; Hauffman, T.; Ameloot, R. Integrated Cleanroom Process for the Vapor-Phase Deposition of Large-Area Zeolitic Imidazolate Framework Thin Films. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (22), 9462–9471. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03435>.

**CHAPITRE 2. CROISSANCE DE COUCHES
MINCES DE ZIF-8 PAR UN PROCÉDE
INNOVANT**

2.1 INTRODUCTION

En s'inspirant de méthode de synthèse de poudres connues depuis une dizaine années et utilisant des oxydes comme source d'ions métalliques, des travaux récents ont montré que cette approche peut être étendue à la synthèse en phase gaz des films minces d'une classe de MOF, les ZIFs, et en particulier le ZIF-8¹. Toutefois, certaines limitations en termes de reproductibilité, d'épaisseur maximale et de rugosité restent encore non levées. L'introduction de ce chapitre va brièvement rappeler cet état de l'art et identifier les objectifs du travail exposé dans le reste du chapitre.

Un des premiers résultats sur l'utilisation d'oxydes de métal pour la formation de MOF en couche mince par suspension de l'oxyde dans une solution du ligand organique pontant (*linker*) concerne la fabrication de Cu(BTC) à partir d'oxyde de cuivre². Dans ce cas, l'addition d'ions cuivre à la solution initiale du ligand complique la compréhension de la spéciation du métal dans le MOF final mais peut faire figure de premier travail précurseur dans le domaine. Un travail de rupture sur la création de polymères poreux de coordination (PCP, un synonyme de MOF de moins en moins utilisé) uniquement à partir d'oxyde solide du métal (sans autre source d'ions métalliques) est paru quelques années après rapportant la synthèse de MOF à base d'aluminium à partir d'oxydes d'aluminium solides et de solution contenant les acides correspondants aux ligands polycarboxylate dont le benzène dicarboxylate et le trimésate, conduisant idéalement, à MIL-53 et à MIL-100³. Les résultats d'adsorption et de séparation H₂O/MeOH par ces solides PCP sont intéressants, mais leur cristallinité reste modérée à en juger par les diffractogrammes de Rayons-X, et la porosité peu maîtrisée.

Tandis que les deux travaux cités ci-dessus sont restés limités aux MOF cités, ils ont trouvé un débouché très fort dans le domaine de MOF de type ZIF. Lin *et al.* rapportent en 2011 la conversion de poudre de ZnO en ZIF-8 par thermochimie sans avoir recours à aucun solvant⁴. La formation de structure composite ZnO/ZIF-8 a ensuite été obtenue par la conversion partielle de nanofils de ZnO préformés sur un substrat dans une solution de DMF/H₂O contenant le 2-méthylimidazole⁵. La formation de ZIF-8 reste localisée à la surface des nanofils. Par la suite, une membrane de ZIF-8 a été synthétisée dans un tube par la conversion, en solution toujours, d'une couche de ZnO formée au préalable par une technique sol-gel⁶. Finalement, Khatleskaya *et al.* réalisent la conversion de couche de ZnO afin de former un film de ZIF-8⁷.

Un certain nombre travaux se sont intéressés à l'influence de la méthode de dépôt de ces couches d'oxydes (voie sol-gel⁸, oxydation électrochimique ou thermique⁹, PVD ou encore ALD¹⁰) sur la qualité et la morphologie du film MOF obtenu.

Le travail de Khaletskaya *et al.* en particulier a montré que, en comparant deux méthodes différentes de dépôt sous vide, l'ALD et la PVD, il est possible de varier la réactivité de l'oxyde métallique (*figure 21*). L'utilisation de l'ALD est préférée afin d'obtenir des films de ZIF-8 avec une morphologie mieux définie et des cristaux visibles. La rugosité des couches formées est cependant très élevée comme le montre les images TEM.

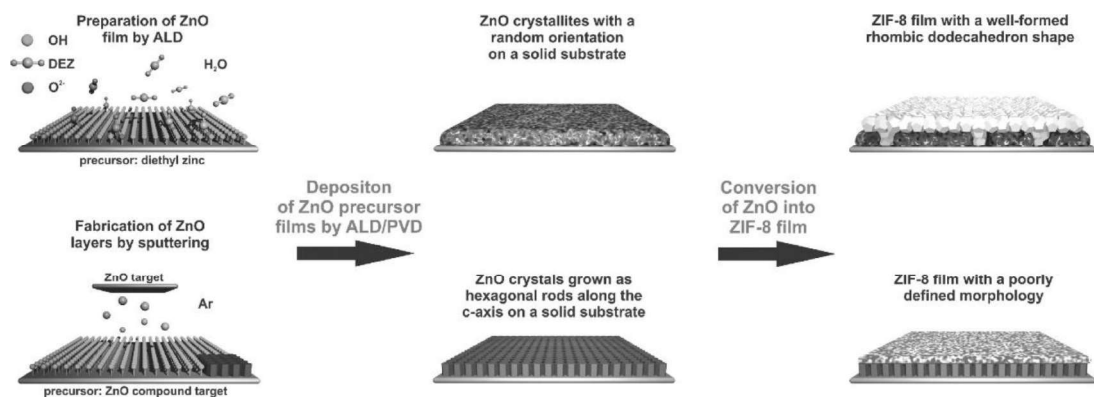


Figure 21 : Schémas de la synthèse de films de ZIF-8 à partir de films précurseurs de ZnO déposés sur des substrats solides⁷. Reproduit avec permission.

Comme discuté au premier chapitre, la présence de solvant, commune à presque tous les travaux de synthèse à partir d'oxydes cités plus haut, est un frein au déploiement plus large de ces technologies. En se focalisant toujours sur le ZIF-8, Stassen *et al.* ont montré ultérieurement que les conditions solvothermales n'étaient pas obligatoires. En effet, la conversion du film mince d'oxyde métallique peut également s'opérer par la mise en contact du substrat avec le ligand fondu¹¹ ou encore lors de l'exposition à la vapeur du ligand¹.

Le procédé dit MOF-CVD a été la première méthode développée qui permet le dépôt de films minces de matériaux poreux et cristallins entièrement à partir de la phase vapeur. En effet les techniques ALD/MLD présentée au *chapitre 1* nécessitent une étape de cristallisation post-synthèse. Dans l'étude de preuve de concept de Stassen *et al.* qui portait plus précisément sur le ZIF-8¹, plusieurs qualités clés de ce procédé sont mentionnées :

- En fournissant le ligand sous forme de vapeur plutôt qu'en solution, des films uniformes et recouvrant entièrement le substrat peuvent être formés. La formation de particules de MOF en solution dues à la dissolution de l'oxyde est ainsi évitée.
- De plus, le traitement en phase vapeur permet d'envisager un certain nombre de voies d'intégration pour les films minces de MOF dans des procédés de microfabrication. Si le procédé de dépôt de l'oxyde est conforme, alors on s'attend à une conformité lors de la conversion en MOF si l'ensemble de la couche d'oxyde réagit pour former le MOF.

Depuis sa première démonstration, le traitement d'un oxyde par le ligand en phase gaz pour la formation de MOF a été appliqué sur différents substrats pour la préparation de capteurs de gaz¹², de membranes¹³⁻¹⁵ et de supermicrocondensateurs^{16,17}, prouvant ainsi son grand potentiel d'application.

Cependant, au moins un verrou a été identifié assez rapidement : le taux de croissance diminue avec le temps car le film de MOF agit comme une barrière pour la diffusion du ligand et des espèces de zinc vers l'interface de croissance. Les couches d'oxyde minces (< 10 nm) peuvent être entièrement converties, tandis qu'un oxyde résiduel est observé sous les films de MOF formés à partir de couches d'oxyde plus épaisses. Cette couche d'oxyde résiduelle améliore cependant l'adhésion du film au substrat. De plus la caractérisation des couches n'est pas encore tout à fait complète que ce soit du point de vue de la nature exacte de la couche ou de la détermination des épaisseurs.

Donc, bien que la transformation d'un oxyde dense en un MOF poreux aille de pair avec une grande expansion volumique, observée comme une augmentation de l'épaisseur dans le cas des films (le facteur d'expansion jusqu'à 17 calculé pour le ZIF-8 correspond au rapport des densités d'ions métalliques dans la structure cristalline de l'oxyde et du MOF), il existe une limite aux épaisseurs obtenues.

Concernant l'épaisseur de la couche formée en MOF-CVD, il a été observé que la présence de vapeur d'eau pendant la conversion facilite la croissance de ZIF-8 et augmente la vitesse de réaction et l'épaisseur finale du ZIF (*NB* : Le rôle de la vapeur d'eau sera abordé chapitre suivant). Les couches produites en absence d'eau ajoutée sont ultrafines et il est difficile de produire des couches d'épaisseur supérieure à 50 nm. L'étude de Cruz *et al.* se base sur des couches de ZnO de départ de 3 nm et les couches formées sont de l'ordre de 30 nm avec des rugosités RMS (Roughness Mean Square) autour de 4-5 nm. En

présence de vapeur d'eau il est possible de former des couches plus épaisses (jusqu'à une centaine de nanomètres au moins) mais elles sont aussi plus rugueuses¹⁸. Lorsque les couches sont trop rugueuses, il est alors délicat voire impossible d'estimer une épaisseur pour ces dernières.

Une technique reportée dans la littérature pour limiter la rugosité et obtenir des couches d'épaisseur supérieure à 30 nm est de réaliser des « supercycles »¹⁸. Ces supercycles consistent à déposer une couche de ZnO de 3 nm, faire la conversion en phase vapeur puis redéposer par-dessus une autre couche de ZnO, reconvertir et ainsi de suite. A ce jour, un seul exemple de la mise en œuvre de ces supercycles a été publié : une couche de 89 nm de ZIF-8 a été obtenue par la conversion successive de 3 couches de ZnO. La rugosité RMS obtenue est d'environ 11 nanomètres, ce qui est intéressant. Toutefois, ces premiers travaux ne permettent pas de conclure sur la nature exacte des matériaux créés et notamment sur la présence des résidus de ZnO ou d'interfaces dans l'empilement réalisé. De plus, si la conversion en ZIF-8 n'a pas lieu dans le même bâti que pour le dépôt ALD de ZnO, le procédé devient vite lourd à réaliser.

Ce chapitre a pour objectif de décrire le procédé innovant mis en place dans cette thèse afin de produire des couches minces de ZIF-8 répondant à nos critères d'épaisseur, de rugosité et de conformité. Comme défini *chapitre 1*, les épaisseurs souhaitées pour l'intégration dans les micro-colonnes ou pré-concentrateurs sont *minima* d'une centaine de nanomètres. Le procédé se déroule entièrement en phase vapeur et a la possibilité d'être transférable à l'échelle d'un wafer. Les principales techniques de caractérisation des couches qui ont été mises en œuvre seront détaillées en prenant l'exemple d'une couche caractéristique et l'avancement par rapport aux données disponibles dans l'état de l'art sera explicité. Comme nous le détaillerons ci-dessous, la technique développée dans le cadre de cette thèse se base sur l'utilisation de plusieurs cycles d'exposition à du ligand en présence de vapeur d'eau et en condition sub-atmosphérique. L'influence du nombre de cycles de synthèse sur l'épaisseur formée et sur les propriétés des couches sera finalement présentée.

2.2 FORMATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DE ZIF-8

2.2.1 Préparation de couches minces de ZIF-8

La synthèse du matériau visé, le ZIF-8, se décompose en deux grandes étapes :

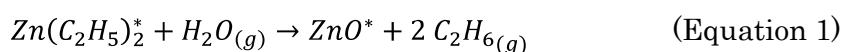
- Le dépôt d'une couche mince d'oxyde de zinc par ALD sur un substrat
- Le traitement de cette dernière par le ligand en phase vapeur par un procédé nouveau

La première phase du dépôt d'oxyde de zinc a été effectuée dans un équipement d'ALD sur différents substrats. Pour la deuxième étape, un réacteur dédié a été développé afin de pouvoir réaliser la conversion de l'oxyde de zinc en ZIF-8. Le réacteur permet la mise en contact de couches minces d'oxydes métalliques avec un ligand en phase gaz dans un environnement contrôlé avec possibilité d'injecter de l'eau en phase vapeur.

2.2.1.1 Préparation des couches d'oxyde de zinc par ALD

Dans le cadre de ces travaux de thèse, des films minces d'oxyde de zinc d'épaisseur 50 nm ont été déposés par ALD dans un bâti de salle blanche sur différents substrats. Des substrats plans de silicium (wafers de 200 mm de diamètre) ont été principalement utilisés pour l'étude du procédé et les caractérisations physico-chimiques. D'autres substrats, présentant notamment des facteurs de forme élevés tels que des piliers de silicium ont servi pour l'analyse de la conformité. Finalement des électrodes d'aluminium de microbalances à quartz ont également été recouvertes d'une couche de ZnO pour les analyses d'adsorption de gaz qui seront décrites dans le *chapitre 4*.

Le dépôt de ZnO est effectué à 150 °C dans un équipement Savannah (Cambridge Nanotech). Selon un procédé bien établi en littérature¹⁰, les précurseurs utilisés sont le diéthylzinc, $Zn(C_2H_5)_2$ et l'eau et la réaction de formation est la suivante :



L'astéris (*) indique les espèces de surface. Les conditions de dépôts sont déjà optimisées sur cet équipement et le seul paramètre qui a été varié est le nombre de cycles

ALD afin d'obtenir l'épaisseur désirée. Les paramètres pour un cycle ALD sont les suivants : 15 ms de pulse de diéthylzinc $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 15 s de purge d'azote, pulse de 15 ms d' H_2O puis 15 s de purge d'azote. La pression dans le réacteur est d'environ 53 mTorr. Pour donner un ordre de grandeur, environ 300 cycles sont nécessaires pour la formation d'une couche de 50 nm de ZnO.

2.2.1.2 Réaction de conversion en ZIF-8 en phase vapeur

Description du réacteur

Comme déjà mentionné plus haut, le réacteur de conversion a été développé dans le cadre de cette thèse afin de pouvoir produire du ZIF-8 par exposition du ligand en phase vapeur. Le réacteur a donc subi des modifications et des améliorations lors de ses trois années d'expérimentation. Il ne sera décrit ici que la version la plus aboutie et le protocole qui ont permis la formation de ZIF-8 de façon systématique. Les couches décrites dans ce manuscrit sont issues de cette version du réacteur sauf mention contraire.

La *figure 22* est un schéma simplifié du réacteur. Celui-ci est composé de deux cuves, une première joue le rôle de « réservoir de ligand » et la seconde cuve remplit la fonction d'« enceinte de réaction » car c'est là que les substrats avec la couche de ZnO sont placés et que la réaction a lieu. Un porte échantillon est adapté dans la cuve et permet d'exposer verticalement jusqu'à deux échantillons. Un thermocouple (TC) peut être placé sur la face arrière d'un échantillon, annoté TC₃ sur le schéma. Une lecture directe et un suivi de la température dans la cuve au niveau de l'échantillon sont donc possibles. L'ensemble du montage est chauffé grâce à un système de cordons chauffants qui est contrôlé par 2 thermo-contrôleurs. Les consignes de température des cordons peuvent donc être adaptées à la zone de chauffe. Deux thermocouples sont placés sur les parois des cuves notées respectivement TC₁ et TC₂ pour la cuve du ligand et celle de l'enceinte de réaction. Une pompe primaire permet de faire le vide dans l'ensemble du système. Différentes vannes sont ajustées sur les cuves. Ces vannes permettent de connecter la pompe, d'injecter un gaz porteur ou encore de la vapeur d'eau. Deux manomètres permettent la lecture de la pression des deux enceintes principales. Plus de détails sont présentés dans l'*annexe 1*.

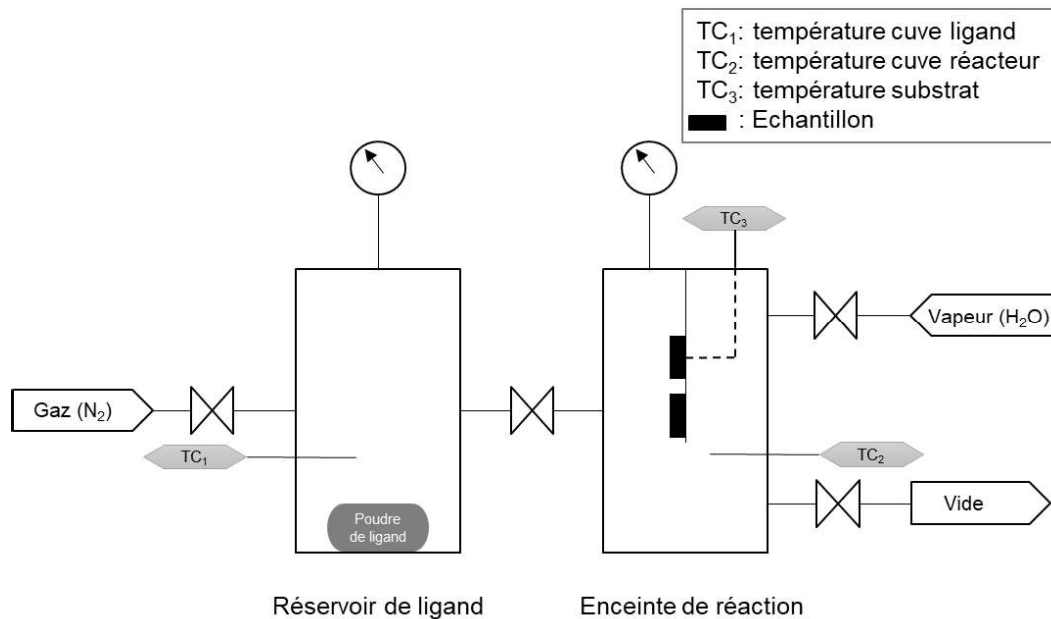


Figure 22 : Schéma du réacteur utilisé pour la conversion du ZnO en ZIF-8.

Ce réacteur est différent du premier utilisé par Stassen *et al.* et publié en 2016 où le substrat était exposé verticalement directement au-dessus de la poudre de ligand¹. De plus, l'enceinte était placée en autoclave et la réaction avait donc lieu en surpression. Notre configuration a pour avantage de séparer l'enceinte de réaction de celle contenant le ligand. La manipulation est facilitée car la grande majorité des résidus de ligand présents dans la cuve de réaction sont évacués lors des purges. De plus les conditions sub-atmosphériques sont préférées dans les procédés industriels car elles limitent entre autres les risques d'explosion.

Par la suite, en 2019, le groupe d'Ameloot a modifié un bâti d'ALD afin de réaliser le traitement par le ligand¹⁸. Celui-ci a donc maintenant lieu sous flux, ce qui a des avantages car l'approvisionnement du ligand a lieu de façon continue et sous pression contrôlée. Cependant cela suppose une quantité de poudre de ligand vaporisée bien plus importante et celle-ci ne sera que très partiellement consommée.

Protocole expérimental

Afin de pouvoir produire des couches de ZIF-8 d'épaisseur supérieure à 50 nm à partir d'une seule couche de ZnO sacrificielle et présentant peu de rugosité, un protocole expérimental plus complexe a été mis en place. Le principe du procédé a donné lieu au dépôt d'un brevet¹⁹. La nouveauté du procédé réside dans la réalisation de cycles d'exposition aux vapeurs de ligand. L'alternance de purges et de pulses de vapeurs

réactives doit permettre de mieux contrôler l'épaisseur de ZIF-8 formé et d'avoir des valeurs de rugosité réduites pour les couches «épaisses» (couches d'épaisseurs supérieures à 50 nm). L'intérêt de la réalisation des cycles sera développé dans le chapitre suivant, tout comme l'étude du mécanisme de croissance des couches.

Les réactifs sont d'abord introduits dans leurs enceintes respectives puis le montage est mis sous vide primaire et thermalisé. Des cycles sont ensuite réalisés. La *figure 23* schématise un cycle réactionnel comme il est entendu ici. Celui-ci peut-être décomposé en 4 étapes :

- Vide dynamique maintenu pendant 10 minutes
- Introduction de vapeur de ligand par ouverture de la vanne reliant les deux cuves
- Introduction de vapeur d'eau
- Les réactifs sont laissés en contact pendant 5 minutes en statique.

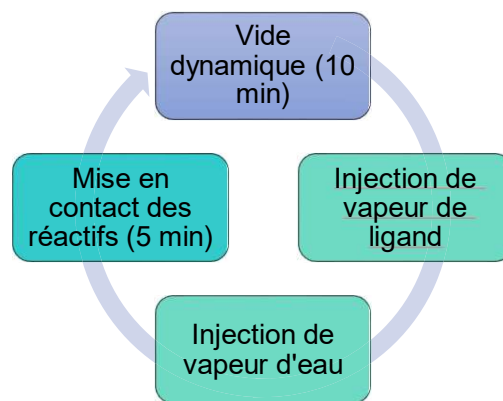


Figure 23 : Schématisation d'un cycle réactionnel

Une fois que le nombre de cycles souhaité est réalisé, la cuve réacteur est mise sous vide dynamique et le montage est laissé à refroidir. Plus de détails concernant la description du réacteur et des paramètres de synthèses sont disponibles en *annexe 1*.

A notre connaissance, la réalisation de telles cycles n'a pas été reporté dans la littérature.

2.2.2 Caractérisation de la couche mince

2.2.2.1 L'exemple d'un échantillon 10 cycles

Plusieurs techniques de caractérisation des couches minces ont été mises en œuvre afin de valider la formation du ZIF-8 dans le réacteur. Celles-ci permettent d'extraire les propriétés structurales, chimiques et morphologiques des films et de valider leur utilisation pour les applications selon les critères exposés plus haut.

Dans l'ensemble de la *partie 2.2.2*, l'exemple d'un échantillon typique issu d'une synthèse comprenant 10 cycles de conversion et que l'on nommera ZIF@10cycles sera considéré.

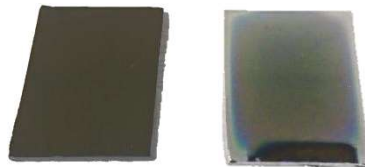


Figure 24 : Photographie du substrat avant réaction (50 nm de ZnO après dépôt ALD) à gauche et de l'échantillon après 10 cycles de réaction dans le réacteur. (ZIF@10 cycles) à droite.

La *figure 24* est une photographie du substrat recouvert d'une couche d'oxyde de zinc de 50 nm et de l'échantillon ZIF@10cycles. Un changement de couleur est discernable pour l'échantillon après 10 cycles de réaction. Ce changement de couleur de la surface de l'échantillon, visible à l'œil nu implique qu'il y a eu un changement d'épaisseur et/ou d'indice optique de la ou des couches présentes sur le substrat. Le changement de couleur est visible sur toute la surface de l'échantillon excepté dans la partie inférieure qui s'explique par la présence du porte échantillon à cet endroit et qui masque la surface. La teinte est homogène au centre de l'échantillon et une variation de teinte aux bords des échantillons est observée. Les caractérisations suivantes ont été réalisées dans la zone centrale de cet échantillon.

2.2.2.2 Structure cristalline par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique qui permet de déterminer la structure cristalline de matériaux cristallins en couches minces ou en poudre cristalline et qui permet de valider la formation du matériau souhaité. La géométrie de diffusion choisie

pour l'analyse est des couches minces de cette thèse est le mode dans le plan (dite in-plane). L'annexe 2 précise le principe et le choix des mesures in-plane ainsi que les conditions d'analyse.

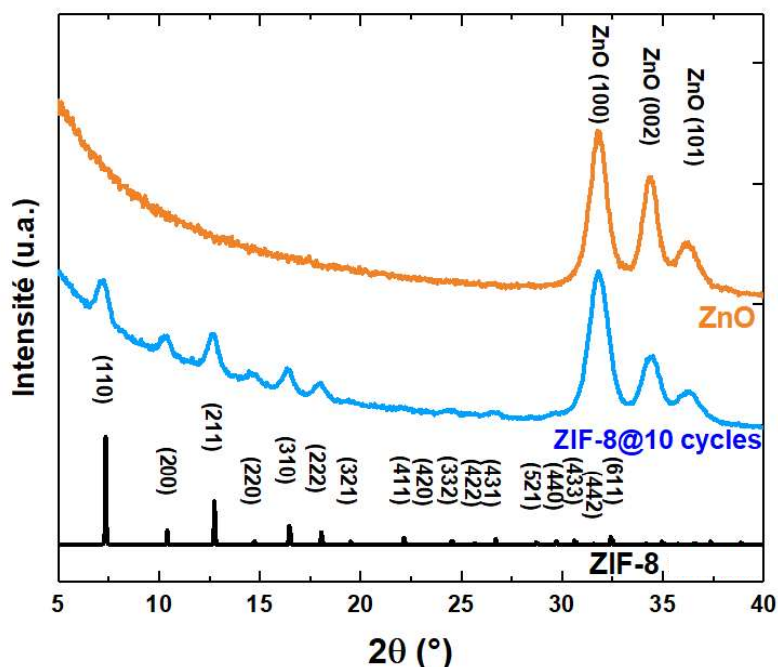


Figure 25 : Diffractogrammes du ZnO avant réaction (orange), du ZIF-8@10 cycles et du ZIF-8 de référence.

La figure 25 regroupe les diffractogrammes des mesures in-plane de l'échantillon 10 cycles ainsi que du ZnO avant conversion et du signal de ZIF-8 de référence provenant de la banque de données du logiciel DIFFRAC.EVA de Bruker.

Il est possible d'indexer toutes les raies présentes sur le diffractogramme du ZIF-8@10 cycles : les pics entre 7 et 30° peuvent tous être attribués à la phase cristalline du ZIF-8 en accord avec le diffractogramme de référence. Ces raies sont caractéristiques de la phase cubique (groupe d'espace I-43m) du ZIF-8². Cela confirme la formation de cristaux du matériau attendu. Les 3 pics larges pour des valeurs de 2θ de 31,7° 34,2° et 36,2° sont caractéristiques des plans (100), (002) et (101) de la structure wurzite de l'oxyde de zinc³ qui est présent sous la couche de ZIF-8. D'après ces mesures, il n'est pas exclu que des résidus de ZnO soient également présents dans la couche de ZIF-8. Les tableaux 4 et 5 regroupent les positions, largeurs (Full Width Half Maximum ou FWHM) et intensités relatives des pics des diffractogrammes du ZnO et de l'échantillon ZIF-8@10 cycles extraits à l'aide du logiciel X'Pert HighScore Plus de PANalytical.

Tableau 4 : Données extraites du diffractogramme de ZnO de la figure 25.

ZnO						
Position [°2Th.]	Largeur à mi-hauteur [°2Th.]		h	k	l	Intensité relative [%]
31,75	1,1	ZnO	1	0	0	100
34,32	1,0	ZnO	0	0	2	27
36,2	1,4	ZnO	1	0	1	11

Tableau 5 : Données extraites du diffractogramme du ZIF-8@10 cycles de la figure 25.

ZIF-8@10 cycles							
Pos. [°2Th.]	Largeur à mi-hauteur [°2Th.]		h	k	l	Intensité relative [%]	Intensité de référence [%]
7,2	0,63	ZIF-8	1	1	0	100,0	100,0
10,31	0,55	ZIF-8	2	0	0	46,1	13,4
12,65	0,61	ZIF-8	2	1	1	98,0	40,1
14,65	0,65	ZIF-8	2	2	0	21,2	3,4
16,37	0,59	ZIF-8	3	1	0	55,9	17,6
17,97	0,62	ZIF-8	2	2	2	37,0	11,8
22,11	0,50	ZIF-8	4	1	1	5,9	6,7
24,41	0,55	ZIF-8	3	3	2	9,4	3,5
26,6	0,55	ZIF-8	4	3	1	11,2	5,6
31,79	1,14	ZnO	1	0	0	100,0	
34,37	1,06	ZnO	0	0	2	42,0	
36,25	1,37	ZnO	1	0	1	20,0	

Les intensités relatives des pics de diffraction sont différentes dans le cas de l'échantillon ZIF-8@10 cycles et du ZIF-8 de référence. Par exemple, l'intensité du troisième pic (plan 211) présente une intensité proche du premier pic alors qu'elle ne représente que 40 % dans le cas du spectre de référence. Cette observation n'indique cependant pas une direction préférentielle de croissance des grains dans cette direction car l'ensemble des autres pics ont également une intensité relative plus élevée que celle de référence. La normalisation se faisant avec le premier pic, c'est donc ce premier pic qui est moins intense que l'intensité attendue. Une analyse complémentaire des intensités relatives obtenues en diffraction avant et après activation sera faite *chapitre 4*.

Toutes les raies visibles sur le diffractogramme du ZIF-8@10 cycles étant attribués soit à la phase cubique du ZIF-8 soit au ZnO qui n'a pas été consommé pendant la réaction, on peut donc affirmer qu'aucun polymorphe du ZIF-8 n'a été formé^{5,6}. Cependant, si une phase amorphe est présente il n'a pas été possible de la détecter.

Il est intéressant de noter que dans la littérature, les synthèses en phase gaz à partir d'une couche d'oxyde conduisent systématiquement à l'obtention de couches cristallines de ZIF-8 sans l'utilisation d'une étape de cristallisation supplémentaire alors que, dans le cas des couches minces de MOF déposées par ALD/MLD, une étape de cristallisation supplémentaire est toujours nécessaire^{7,8}. Les polymorphes ou pseudo-polymorphes du ZIF-8 sont généralement synthétisés par des procédés en solution^{5,6}. Les films ou membranes sont produits le plus souvent par immersion d'un substrat dans une solution contenant les cristaux du polymorphes⁹ ou par pulvérisation de la solution sur un substrat¹⁰. Aucun travaux ne reporte la formation de polymorphes du ZIF-8 en phase gaz comme cela a pu être fait pour d'autres ZIFs et notamment le ZIF-71 et le ZIF-7¹¹.

2.2.2.3 Nature des liaisons chimiques par FT-IR

La spectroscopie infrarouge permet de caractériser la nature chimique d'un composé et en particulier les types de liaisons présentes. Elle repose sur l'interaction entre une onde électromagnétique dont la fréquence est comprise dans le domaine de l'infrarouge et les liaisons du matériau analysé (voir *annexe 3* pour plus de détail sur la technique).

Des mesures FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) en transmission ont été réalisées sur un spectromètre IFS 55 de la marque Bruker équipé d'un détecteur au tellure de cadmium-mercure (MCT) refroidi à 77K. Afin d'obtenir un signal plus intense et limiter les réflexions multiples aux interfaces, les échantillons ont été mesurés à l'incidence de Brewster dans la gamme de longueur d'onde 5000-600 cm^{-1} . Les résultats ont été obtenus en moyennant 200 scans avec une résolution de 4 cm^{-1} .

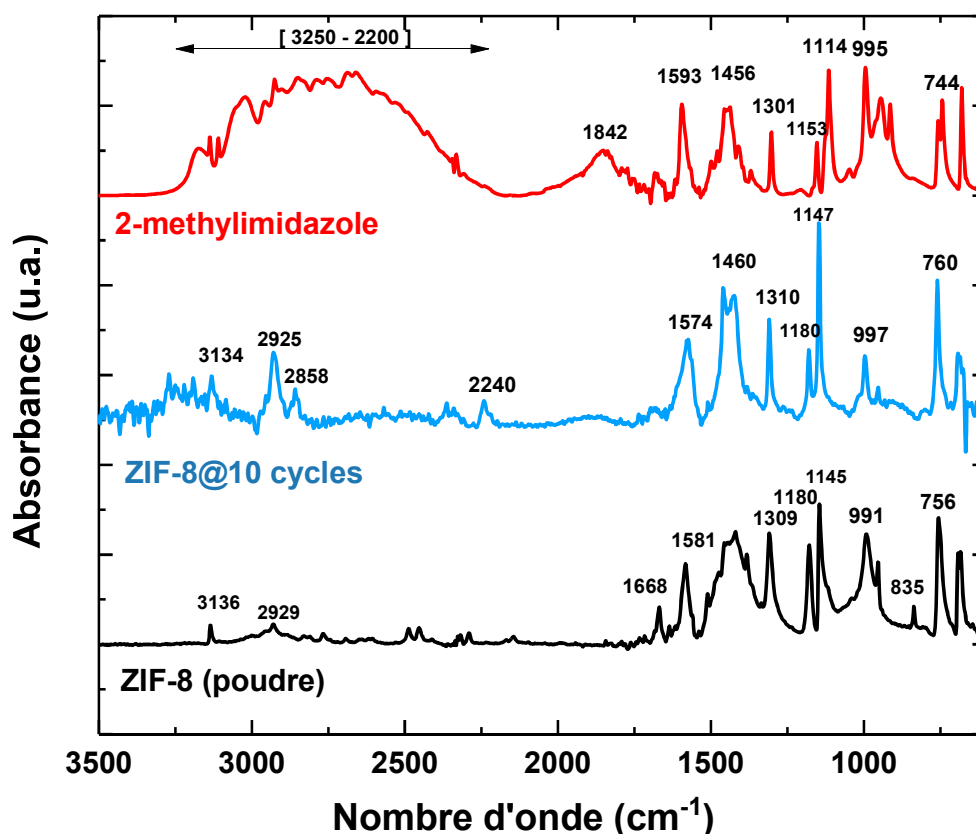


Figure 26 : Spectres infrarouges du 2-méthylimidazole (en rouge), du ZIF-8@10 cycles et de la poudre de ZIF-8. Les positions de principales bandes d'absorption sont indiquées.

La *figure 26* regroupe les spectres infrarouges obtenus pour l'échantillon ZIF-8@10 cycles ainsi que deux spectres de poudres de référence : le précurseur 2-méthylimidazole et de la poudre de ZIF-8 Basolite® de Sigma-Aldrich. Pour réaliser le spectre des poudres, celles-ci ont été préalablement suspendues dans l'éthanol, déposées sur un substrat de silicium puis laissées sécher jusqu'à évaporation complète du solvant avant analyse dans les mêmes conditions que les autres échantillons.

Le spectre FTIR de la poudre de 2-méthylimidazole présente une bande très intense et large entre 3250 et 2200 cm^{-1} centrée aux alentours de 2750 cm^{-1} qui peut être attribuée à la présence de liaisons hydrogène $\text{N-H} \cdots \text{N}^{30}$. Cette bande large de vibration d'élongation du proton $\nu(\text{N-H})$ est également présente dans les spectres infrarouges de la littérature et est bien caractéristique du ligand dans sa forme protonée^{31,32}. Une autre bande assez large présente à 1842 cm^{-1} peut être associée à la résonance entre la flexion hors plan de $\text{N-H} \cdots \text{N}$ et l'élongation $\nu(\text{N-H})^{30,32}$.

Les spectres des ZIF-8 (le ZIF-8@10 cycles et la poudre de ZIF-8) sont très différents de celui du 2-méthylimidazole avec notamment la disparition des bandes d'absorption

dues aux liaisons hydrogène. La plupart des pics présents peuvent être attribués aux vibrations des liaisons du ligand sous sa forme déprotonée (2-méthylimidazolate). Pour le ZIF-8@10 cycles, le pic à 3134 cm^{-1} est caractéristique de l'élongation de la liaison C-H aromatique³³. Le doublet de bandes à 2925 et 2858 cm^{-1} est attribué à l'élongation antisymétrique et symétrique de la liaison C-H dans CH_2 . L'origine de ces CH_2 peut être multiple. Ils pourraient provenir de carbones de contamination présents sur la face arrière de l'échantillon ou bien de molécules adsorbées dans la porosité. Leurs fortes concentrations entraînant des pics assez intenses pourraient également laisser penser qu'ils constituent une partie de la couche qui ne serait donc pas cristallisée en ZIF-8. Des éléments de réponse concernant la nature de ces pics seront apportés dans le *chapitre 4* lors de l'étude d'activation. Les signaux des élongations antisymétrique et symétrique de C-H dans le CH_3 (méthyl du ligand) respectivement à 2960 et 2870 cm^{-1} ³³ sont très peu visibles car les bandes de CH_2 les recouvrent. Il convient de noter que ces pics ainsi que l'élongation C-H aromatique étaient également recouverts par les bandes d'absorption de la vibration d'élongation N-H dans le spectre du 2-méthylimidazole³². Le pic large à 1574 cm^{-1} est quant à lui attribué à l'élongation de la liaison C=N³³. Finalement, l'ensemble des vibrations situées entre 1500 et 500 cm^{-1} est observé dans la littérature pour le ZIF-8 et est généralement attribué aux modes de déformation dans le plan et hors plan des liaisons C-C, C-H, C=C et C=N du cycle de l'imidazolate^{1,34,35}.

Le *tableau 6* résume les principales bandes de vibration du ZIF-8 et leurs attributions. La bande de vibration à 2240 cm^{-1} n'est attribuée à aucun mode de vibration de liaisons présentes dans le ZIF-8 ou dans le 2-méthylimidazole. Dans cette partie du spectre peu de bandes vibrationnelles sont présentes et les principales sont liées aux élongations de triples liaisons comme $\text{C}\equiv\text{N}$ ou de doubles liaisons $\text{X}=\text{Y}$ dans un environnement $\text{X}=\text{Y}=\text{Z}$ où (X,Y,Z) sont des carbones ou des azotes³³. Il paraît assez improbable de retrouver des triples liaisons. Le substrat utilisé étant en silicium et la réaction se faisant en atmosphère oxydante, une autre hypothèse est que cette bande à 2240 cm^{-1} est la liaison Si-H dans un environnement $\text{H}-\text{SiO}_3$ ³⁶. Cependant l'intensité de cette bande d'absorption paraît assez élevée pour les silanes.

Tableau 6 : Attribution des modes de vibrations pour le ZIF-8@10 cycles.

ZIF-8@ 10 cycles				Références
Vibrations (cm ⁻¹)	Liaison	Mode de vibration	Environnement	
3134	C-H	Elongation	Aromatique =C-H	[37]
2925	C-H	Elongation as	CH ₂	[33]
2858	C-H	Elongation s	CH ₂	[33]
2240	Non assigné	Elongation	H-SiO ₃	[36]
1574	C=N	Elongation	C=N dans cycle	[37]
1460	C=C	Elongation	C=C dans cycle	[37]
1310	C-H	Déformation hors du plan	CH ₂	[37]
1180 et 1147	C-H	Elongation	=C-H	[37]
997	C-H	Déformation dans le plan	=C-H	[37]
760	C-H	Déformation	C-H	[37]

Le spectre de la poudre Basolite® présente également la signature vibrationnelle du ZIF-8 avec notamment l'élongation C-H aromatique à 3136 cm⁻¹ et l'élongation C=N à 1581 cm⁻¹. Il y a cependant des variations d'intensité et de positions des maximums des bandes vibrationnelles par rapport à l'échantillon de ZIF-8 en couche mince. Cela peut s'expliquer en partie par les contraintes mécaniques d'un matériau en couche mince qui sont supérieures à celles d'un matériau sous forme de poudre. Des pics supplémentaires sont présents à 1668 et 835 cm⁻¹. Ces bandes peuvent être observées dans certains interférogrammes FTIR de ZIF-8 poudre sans pour autant être attribuées à des liaisons spécifiques du ZIF-8³². On peut considérer que la composition chimique du ZIF-8 obtenu avec le procédé des cycles est proche de celle du ZIF-8 commercial synthétisé sous forme de poudre par voie solvothermale malgré les différences citées.

L'absence des bandes d'adsorption caractéristiques du ligand et notamment vers 1842 cm⁻¹ sur les spectres de ZIF-8 signifierait que le ligand 2-méthylimidazole est uniquement présent sous sa forme déprotonée lié au zinc. Il semble qu'il n'y a pas ou peu de molécules de ligand adsorbées à la surface ou dans la porosité qui n'ont pas réagi avec le ZnO.

2.2.2.4 Détermination de l'épaisseur par ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une méthode de caractérisation optique non destructive basée sur la mesure du changement de polarisation que la lumière subit lors de la réflexion par une surface plane. Une description détaillée de la technique est présentée dans l'ouvrage de H. Fujiwara³⁸.

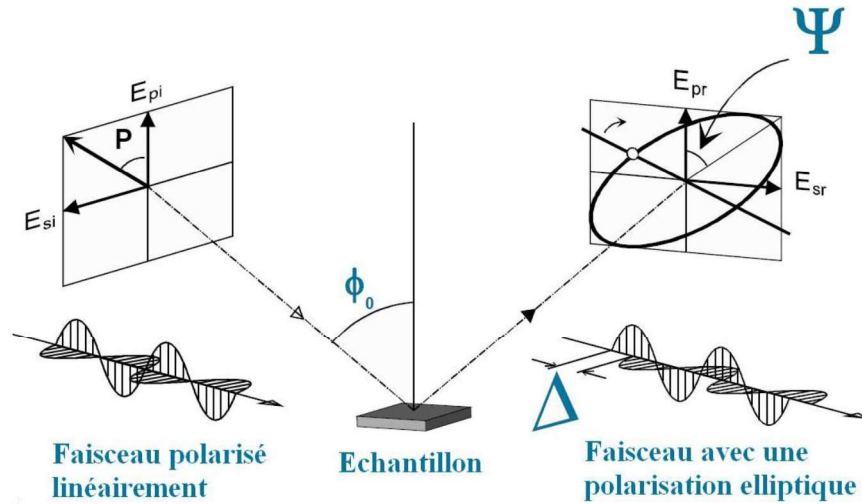


Figure 27 : Schéma du principe de l'ellipsométrie spectroscopique : une onde polarisée rectilignement change d'état de polarisation après réflexion en incidence oblique avec une surface isotrope.

Lorsqu'un faisceau polarisé linéairement est réfléchi par une surface isotrope en incidence oblique, son état de polarisation change comme illustré en *figure 27*. Cette réflexion induit un déphasage des composantes du vecteur champ électrique ce qui entraîne un nouvel état de polarisation elliptique. Soit E_i le champ électrique incident sur la surface de l'échantillon et E_r le champ électrique réfléchi. Le champ électrique peut se décomposer selon ses directions propres : une perpendiculaire au plan d'incidence ($E_{s_{i,r}}$) l'autre parallèle à ce plan ($E_{p_{i,r}}$). L'ellipsométrie mesure le ratio entre les coefficients de Fresnel r_s et r_p qui sont le rapport des amplitudes complexes E_s et E_p :

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} \quad r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} \quad (\text{Equation 2})$$

Ce rapport étant un nombre complexe, il peut s'exprimer comme le produit d'une amplitude $\tan \Psi$ fois une phase Δ ³⁹ :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \exp i\Delta \quad (\text{Equation 3})$$

où ψ et Δ sont les angles ellipsométriques, déduits indirectement à partir de mesures d'intensité du faisceau polarisé après réflexion. Il a été montré que, pour un matériau ne présentant qu'une seule surface homogène et isotrope, entre un volume semi infini de matériau et l'air, l'ellipsométrie spectroscopique est la meilleure méthode pour remonter à l'indice complexe en fonction de la fréquence $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$, où n est l'indice de réfraction et k le coefficient d'extinction du matériau. Dans ce cas, en considérant N_0 l'indice du milieu incident et ϕ_0 l'angle d'incidence du faisceau polarisé, N est lié à ρ de manière analytique :

$$N = N_0 \tan \phi_0 \left[1 + \left(\frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^2 \tan^2 \phi_0 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Equation 4})$$

En revanche, quand l'échantillon est constitué d'un ou plusieurs films sur un substrat, l'inversion des équations ellipsométriques pour remonter aux constantes optiques de chaque couche n'est plus possible et une modélisation doit être mise en place. On calcule Ψ et Δ en fonction des indices et épaisseurs supposés de chaque couche constituant l'échantillon. Les indices optiques pouvant être soit déjà connus et tabulés, soit inconnus et modélisés par une fonction mathématique. Ensuite, on remonte aux inconnues par une régression adaptant le modèle aux données Ψ et Δ expérimentales. De manière générale, plus les inconnues sont nombreuses, et plus l'incertitude sur leurs valeurs est grande. La bonne pratique suggère de réduire au minimum les inconnues par des mesures préalables, si possible. Un découplage partiel entre l'indice et l'épaisseur peut également être obtenu grâce à une mesure spectroscopique et à plusieurs angles d'incidence.

Pour l'ensemble des mesures et résultats d'ellipsométrie présenté dans cette thèse, trois acquisitions de spectre correspondant à trois angles d'incidence (55, 65 et 75°) sur une gamme de longueur d'onde allant de 190 à 1700 nm ont été réalisées à l'aide d'un ellipsomètre MC2000 de la marque Woollam.

Les logiciels commerciaux WVASE32 et CompleteEASE développés par J.A. Woollam Inc. ont été utilisés pour réaliser les régressions des paramètres de modélisation. Cette régression est réalisée afin de minimiser l'erreur quadratique moyenne (MSE pour Mean Square Error) en utilisant l'algorithme classique de Levenberg-Marquardt. La quantité minimisée est :

$$MSE = \chi^2 = \frac{1}{M-1} \sum_{i=1}^M \frac{(x_{e_i} - x_{th_i})^2}{\sigma_i^2} \quad (\text{Equation 5})$$

Où les x_e représentent les données expérimentales Ψ et Δ mesurée à la fréquence ω_i , σ_i l'incertitude expérimentale sur ces données, x_{th} les données théoriques issues du modèle à adapter et la somme est étendue à toutes les fréquences du spectre. Un très bon fit est obtenu pour un MSE inférieur à 10. La convergence est conventionnellement obtenue lorsque la variation en valeur absolue de cette erreur est inférieure à 10^{-10} sur plusieurs régressions successives.

Dans cette étude, les échantillons mesurés comportent un empilement de trois matériaux : le substrat de silicium, le ZnO résiduel et la couche de ZIF-8 formée. Le modèle doit donc prendre en compte les épaisseurs et constantes optiques de ces trois couches.

Pour le substrat de silicium, les constantes optiques sont connues et sont fixées pour toutes les mesures et son épaisseur est considérée infinie. Les constantes optiques du ZnO ALD ont été déterminées et fixées par des mesures d'échantillons témoins ZnO/Si après le dépôt d'ALD. Pour gagner en robustesse et garantir le respect des relations de Kramers Kronig (relations reliant les indices optiques n et k), elles ont été modélisées par un ensemble d'oscillateurs comme décrit dans la littérature⁴⁰. L'indice de réfraction à 632 nm qui découle de ces mesures est 1,94, valeur en accord avec d'autres travaux⁴¹.

Pour la couche de ZIF-8, la littérature propose peu d'études et leur qualité est discutable. Nous détaillons maintenant l'approche et les hypothèses utilisées, pour conforter la robustesse de nos résultats et les discuter vis à vis de la littérature. Deux modèles avec ou sans couche de rugosité ont été testés afin d'évaluer l'épaisseur et l'indice de réfraction ainsi que leur incertitude. Le premier modèle est le modèle de Cauchy. Ce modèle traduit une variation d'indice optique typique d'un diélectrique transparent. Trois paramètres interviennent dans ce modèle (A_n , B_n et C_n) et l'indice de réfraction dépend de ces paramètres ainsi que de la longueur d'onde λ :

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \quad (\text{Equation 6})$$

Afin de prendre en compte l'absorption de lumière, une « queue » d'absorption d'Urbach a été ajoutée, comportant 3 paramètres ($k_{\text{Amplitude}}$, Exponent et Band Edge) pour

modéliser l'évolution du coefficient d'extinction pour les longueurs d'onde en dessous de la valeur du Band Edge qui a été fixé à 400 nm (équation 2.5).

$$k(\lambda) = k_{amplitude} \exp\left(Exponent\left(\frac{1,24}{\lambda} - \frac{1,24}{\gamma}\right)\right) \quad (\text{Equation 7})$$

Le second modèle est un oscillateur Tauc-Lorentz. Ce modèle est une paramétrisation de la fonction diélectrique qui permet de décrire les propriétés optiques de matériaux semiconducteurs amorphes et de polymères. La fonction diélectrique est calculée à partir du modèle établi par Tauc *et al.*⁴² et le modèle standard de Lorentz⁴³. Il combine dans l'expression de la partie imaginaire de la fonction diélectrique totale $\varepsilon_{i,TL}$ le produit de la partie imaginaire de la fonction diélectrique de Tauc $\varepsilon_{i,T}$ par celle de Lorentz $\varepsilon_{i,L}$ (Equation 8).

$$\varepsilon_{TL}(E) = \varepsilon_{r,TL} + i(\varepsilon_{i,T}\varepsilon_{i,L}) \quad (\text{Equation 8})$$

avec

$$\varepsilon_{i,T}(E > E_g) = A_T \left(\frac{E-E_g}{E}\right)^2 \quad (\text{Equation 9})$$

où

- A_T est le coefficient de Tauc, lié à l'amplitude de la fonction diélectrique ;
- E est l'énergie du photon ;
- E_g est l'énergie du gap optique.

Et un oscillateur simple de Lorentz est décrit par la forme mathématique suivante :

$$\varepsilon_{i,L}(E) = \frac{A_L \cdot E_0 \cdot B_r \cdot E}{(E^2 - E_0^2) + B_r^2 E^2} \quad (\text{Equation 10})$$

où

- A_L est lié à l'amplitude de l'oscillateur de Lorentz ;
- B_r est le terme d'élargissement du pic d'extinction ;
- E_0 est la position en énergie du pic d'extinction.

La partie réelle $\varepsilon_{r,TL}$ est donnée par l'intégrale de Kramers-Kronig³⁸.

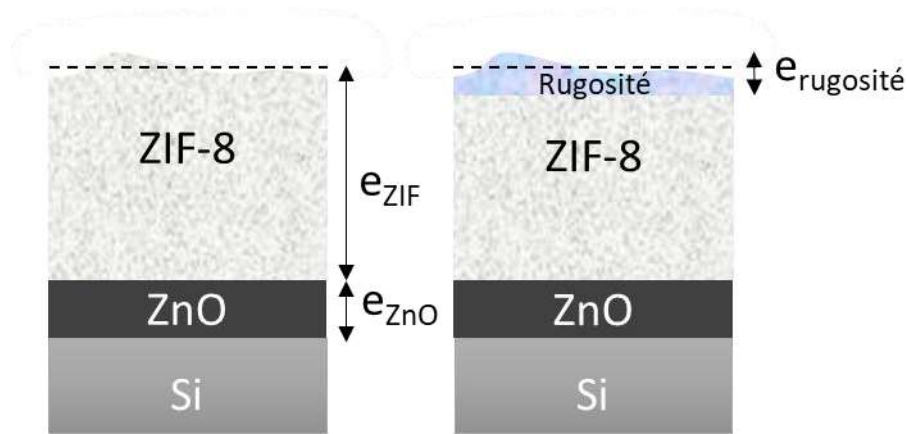


Figure 28 : Empilements considérés pour la modélisation. La couche de ZIF-8 est modélisée par le modèle de Cauchy ou de Tauc-Lorentz avec ou sans une couche de rugosité.

Pour chacun de ces modèles, une adaptation prenant en compte une couche supplémentaire de rugosité située sur la couche de ZIF-8 a été faite. Cette couche combine l'indice optique de la couche de ZIF et l'indice de l'air par une approximation du milieu effectif (EMA pour effective medium approximation)^{44,45}. La *figure 28* représente les empilements considérés pour la modélisation.

Pour toutes les régressions, les paramètres du substrat Si sont fixés ainsi que les indices optiques du ZnO. Les paramètres qui varient sont les épaisseurs de ZnO (e_{ZnO}) et de la couche du ZIF (e_{ZIF}) ainsi que certains paramètres de l'indice du ZIF. Dans le cas où on a ajouté une « couche de rugosité », son épaisseur ($e_{rugosité}$) est une inconnue supplémentaire. Le *tableau 7* récapitule les grandeurs fixées et fittées pour les couches de ZnO et de ZIF.

Tableau 7 : Paramètres des modèles fixés et laissés libres durant le fit.

Modèle de la couche de ZIF	Paramètres fixés	Paramètres du fit
Cauchy	$C_n=0$, Band Edge= 400 nm, indice ZnO et Si	e_{ZnO} , e_{ZIF} , A_n , B_n , k_{amp} et Exponent
Cauchy avec rugosité	C_n , Band Edge, indice ZnO et Si	e_{ZnO} , e_{ZIF} , A_n , B_n , k_{amp} , Exponent $e_{rugosité}$
Oscillateur Tauc-Lorentz	indice ZnO et Si	e_{ZnO} , e_{ZIF} , E_{inf} , l'oscillateur Tauc-Lorentz ($Amp=A_T.A_L$, B_r , E_g , E_0)
Oscillateur Tauc-Lorentz avec rugosité	indice ZnO et Si	e_{ZnO} , e_{ZIF} , E_{inf} , l'oscillateur Tauc-Lorentz (Amp , B_r , E_g , E_0), $e_{rugosité}$

Le *tableau 8* regroupe les résultats des différents fits qui ont été réalisés sur l'intervalle de longueur d'onde [250 - 1700 nm] pour une mesure au centre de l'échantillon ZIF-8@10 cycles après sa synthèse et sans activation particulière.

Tableau 8 : Tableau récapitulatif des valeurs obtenues des différents fits pour les données de l'échantillon ZIF-8@10 cycles avec les modèles de Cauchy et Tauc-Lorentz avec ou sans couche de rugosité. Les valeurs de MSE sont indiquées pour chaque fit.

	Modèle	Epaisseur de ZIF-8 (nm)	Epaisseur de ZnO (nm)	Indice de réfraction n à 632 nm	MSE	Rugosité (nm)
ZIF-8@10 cycles	Cauchy	79,0	48,3	1,47	38	/
	Cauchy avec rugosité	78,9	46,5	1,50	35	20,4
	Osc. Tauc-Lorentz	77,7	48,4	1,48	37	/
	Osc. Tauc-Lorentz avec rugosité	77,2	47,7	1,50	36	19,8
	Moyenne	78,20	47,73	1,49		20
	Ecart Type	0,89	0,87	0,02		0,42

La valeur moyenne obtenue pour l'épaisseur de la couche de ZIF-8 est de 78,2 nm avec un écart type de 0,9 nm. La couche de ZnO a une épaisseur d'environ 47,7 nm avec un écart type également de 0,9. Tous ces modèles convergeant vers des épaisseurs très proches, on pourra donc utiliser un de ses modèles et être confiant dans l'épaisseur ellipsométrique obtenue. Il sera donc possible de comparer les épaisseurs des couches entre elles. L'indice optique n de la couche de ZIF-8 lui varie de 1,47 à 1,50 selon les modèles, ce qui est assez important car l'ellipsométrie permet souvent d'atteindre une précision inférieure à 0,01. Ces valeurs d'indice seront discutées plus loin dans cette partie. L'ajout d'une couche de rugosité dans le fit ne permet pas de diminuer significativement la valeur du MSE. De plus cela rajoute un paramètre libre supplémentaire, ce qui augmente l'incertitude du fit.

La couche de ZnO de départ étant d'environ 50 nm (+/- 1 nm), on a donc une expansion importante entre l'épaisseur de la couche de ZIF-8 formée et la couche de ZnO consommée. En effet entre 2 et 4 nm de ZnO ont été consommé pour former plus de 70 nm de ZIF-8. La valeur théorique de l'expansion est de 17 dans le cas du ZIF-8 formé à partir d'un ZnO dense. L'incertitude sur les épaisseurs ne nous permet pas de calculer avec

précision ce facteur d'expansion. Dans cet exemple, on peut estimer un facteur entre 19 et 35. Ce qui est supérieur à la valeur théorique.

La valeur du MSE est assez élevée. Cela peut s'expliquer par la rugosité de la couche qui pourrait entraîner une légère dépolariation de la lumière³⁸. Bien que l'on espère une rugosité faible, celle-ci n'est pas nulle comme il sera vu au paragraphe suivant. Le MSE reste cependant acceptable pour pouvoir discuter les résultats. Dans la suite de ces travaux, le modèle de Cauchy sans rugosité sera utilisé car c'est le modèle qui possède le moins de paramètres de régression tout en donnant des résultats similaires au modèle de Tauc-Lorentz.

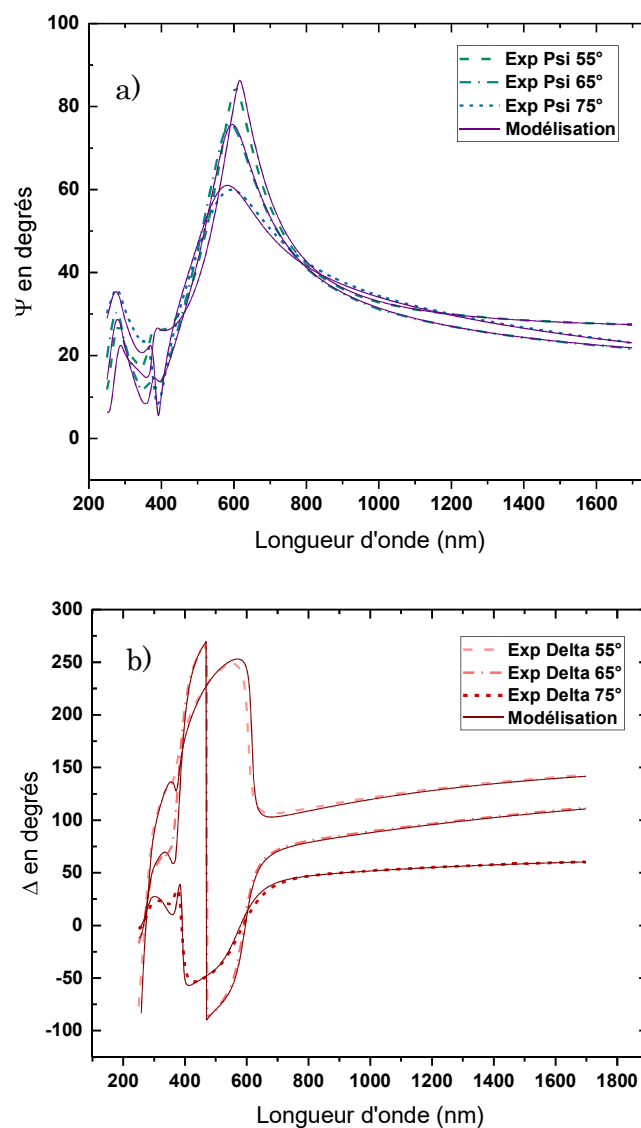


Figure 29 : Données expérimentales et de la modélisation avec le modèle de Cauchy de a) ψ et de b) Δ mesurées par ellipsométrie spectroscopique à 3 angles différents (55, 65 et 75°) pour l'échantillon ZIF@10 cycles. Un relativement bon accord est obtenu entre la modélisation et les données expérimentales.

La *figure 29* illustre les données expérimentales de ψ et Δ et de la modélisation avec le modèle de Cauchy pour l'échantillon ZIF-8@10 cycles. Un assez bon accord est obtenu entre le modèle et les données expérimentales.

Dans la littérature, très peu de travaux évaluent l'épaisseur d'une couche de ZIF-8 par ellipsométrie spectroscopique et les modèles utilisés ne sont pas toujours décrits. Le modèle de Cauchy est le seul modèle mentionné pour l'estimation de l'épaisseur et l'indice de réfraction de couche de ZIF-8 par ellipsométrie^{18,46}.

Cruz *et al.* ont équipé leur réacteur de synthèse « MOF-CVD » d'un ellipsomètre et peuvent donc faire le suivi ellipsométrique in-situ pendant la réaction. La loi de Cauchy est utilisée avec une couche de rugosité pour les échantillons synthétisés en conditions humides. La majorité des résultats d'ellipsométrie présentent des couches d'épaisseur très faible, de 0 à 30 nm. Hors, comme les paramètres de régression sont très corrélés, il apparaît difficile d'extraire des valeurs d'épaisseurs si faibles surtout lorsqu'une couche de rugosité est ajoutée au modèle et rajoute donc une incertitude⁴⁷. Les estimations d'épaisseur des couches dans ces travaux sont donc à prendre avec prudence.

Les valeurs de l'indice de réfraction à 632 nm pour le ZIF-8 présentées dans la littérature sont différentes suivant les travaux et les variations sont importantes. Pour les indices des couches minces évalués par ellipsométrie, Cruz *et al.* trouvent une valeur de 1,33 pour ses couches fines (~ 30 nm) ; Eslava de son côté annonce 1,34-1,35 pour des couches entre 400 nm et 1,4 μm synthétisées par immersion du substrat dans un solvant contenant les réactifs et Demessence *et al.* entre 1,18 et 1,23 pour des couches d'épaisseur comprises entre 40 nm et 1 μm . Les valeurs plus faibles de Demessence s'expliquent par le fait que les couches mesurées ne sont pas continues et comportent du « vide » entre les particules de ZIF-8, formant ainsi une mésoporosité. D'autres études estiment par d'autres techniques l'indice de réfraction du ZIF-8 synthétisé sous différentes formes. Des valeurs comprises entre 1,31 et 1,49 sont obtenues à partir de l'étude des propriétés photonique et électronique du matériau⁴⁸⁻⁵⁰.

La valeur trouvée pour l'échantillon ZIF-8@10 cycles de 1,49 +/- 0,02 est assez élevée par rapport aux valeurs de la littérature. Une première explication est que la mesure a été faite après dépôt : la couche n'a pas été activée thermiquement pour libérer la porosité contrairement à certains exemples de la littérature. L'activation devrait

permettre de libérer la porosité et de diminuer l'indice. La caractérisation de la couche après activation fera l'objet d'une étude *chapitre 4*.

Une autre hypothèse qui pourrait expliquer l'indice élevée est que la couche formée n'est pas composée à 100% de ZIF-8. Par exemple la présence de résidu de ZnO (d'indice 1,94) ou de zones non cristallisées aurait pour conséquence d'augmenter l'indice globale. Ce point sera abordé dans la suite de ce travail.

2.2.2.5 Morphologie et conformité des couches

L'analyse morphologique des couches a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie à force atomique (AFM). Pour la potentielle intégration des couches dans des capteurs ou colonnes de chromatographie, il faut que les couches soient continues c'est-à-dire qu'elles recouvrent entièrement le substrat, sans trou. Une des attentes également est que la rugosité ne soit pas trop élevée.

Les images MEB ont été prises à l'aide d'un microscope électronique à balayage HITACHI S5500. Les échantillons ont été observés en coupe sous une tension de 5 kV pour la couche de ZnO seul et de 3 kV pour les échantillons comprenant du ZIF-8. Les couches de ZIF-8 n'étant pas conductrices, celles-ci chargent légèrement sous le faisceau d'électron et un affaissement de la couche est observé après quelques secondes d'exposition aux électrons. Des précautions ont donc été prises pour l'observation des couches comme se placer sous une tension de 3 kV au lieu de 5 kV, et réaliser les réglages d'observation à un endroit de l'échantillon puis translater la position et acquérir le cliché rapidement.

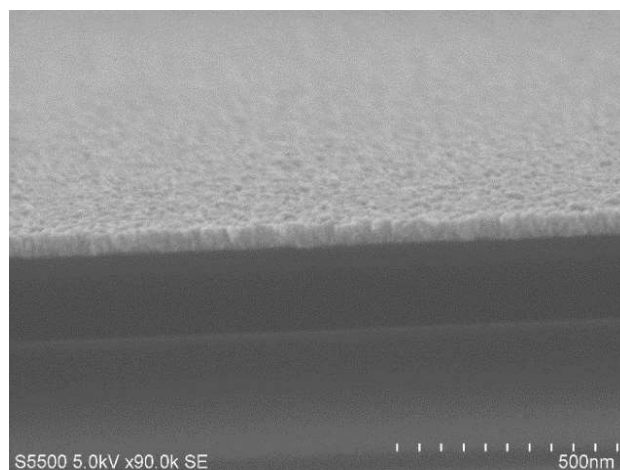


Figure 30 : Image MEB de la couche d'oxyde de zinc (50 nm) vue en coupe avec un tilt de 10°.

La photographie MEB de la *figure 30* est une observation de la couche de ZnO après dépôt ALD et avant la réaction avec le ligand. La couche visible en gris clair est le ZnO. Le dépôt est homogène et recouvre entièrement le substrat. La couche fait environ 50 nm comme attendu. Il est possible de voir que la couche a une morphologie colonnaire.

Ensuite, la *figure 31* montre deux clichés MEB représentatifs de l'échantillon ZIF@10 cycles. On observe bien trois couches : le substrat de silicium, la couche d'oxyde de zinc en gris clair et au-dessus, la couche issue de la réaction entre le ZnO et le ligand. Cette dernière couche est continue et recouvre entièrement, sans trous, la couche de ZnO. Sur l'image de droite, l'épaisseur des différentes couches est estimée et donne une quarantaine de nanomètres pour la couche de ZnO et entre 40 et 126 nm pour la couche à base de ZIF-8. Ces épaisseurs sont de l'ordre de grandeur des épaisseurs attendues et déterminées en ellipsométrie spectroscopique. Le MEB n'est cependant pas le meilleur moyen de mesurer l'épaisseur des couches car les images sont très localisées sur l'échantillon. Elle permet néanmoins de valider la formation de la couche de ZIF-8 par consommation de la couche de ZnO.

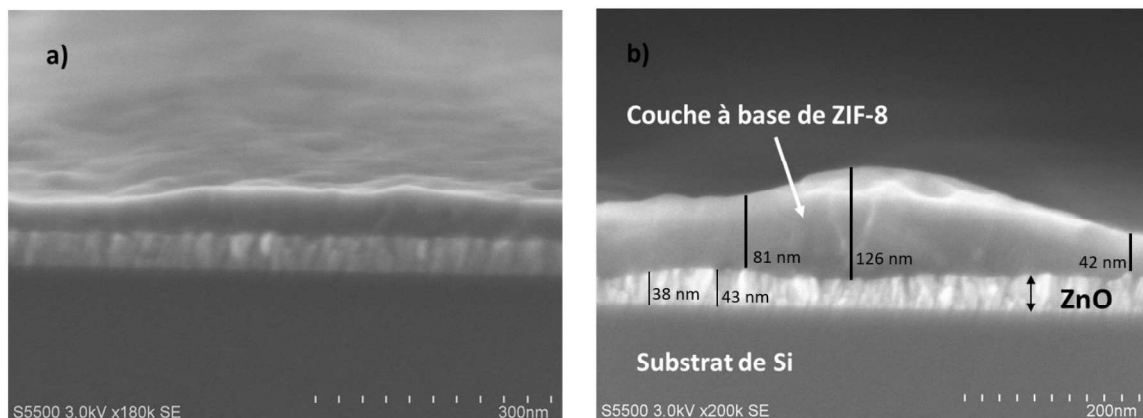


Figure 31 : Clichés MEB de l'échantillon ZIF-8@10cycles observé en cross-section avec un tilt de 10° (a) et sans tilt (b).

Si l'on compare maintenant ces clichés à la littérature et aux autres images en microscopie électronique de couches minces de ZIF-8, on constate que l'aspect visuel des couches obtenues par Stassen *et al.* par un procédé très proche est similaire¹. En revanche les couches minces obtenues par des procédés en solution ont un aspect différent et semblent plus cristallisées^{51,52} comme on peut le voir par exemple *figure 17 du chapitre 1* dans le cas de la croissance directe en solution d'une couche de ZIF-8. Reif *et al.* semblent

également obtenir des couches avec des cristaux visibles en MEB bien qu'ils réalisent la conversion en phase vapeur à partir de ZnO déposé par spray coating¹⁵.

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique permettant de mesurer la rugosité de surface des échantillons et d'observer la morphologie de surface. Les analyses AFM ont été réalisées à l'aide d'un AFM Bruker Dimension FASTSCAN en modulation d'amplitude (TappingMode™) sur des zones représentatives de l'échantillon pour obtenir des images de 5 x 5 µm² d'où sont extraites des valeurs de rugosité RMS (moyenne quadratique de rugosité des pics et vallées des hauteurs de l'image).

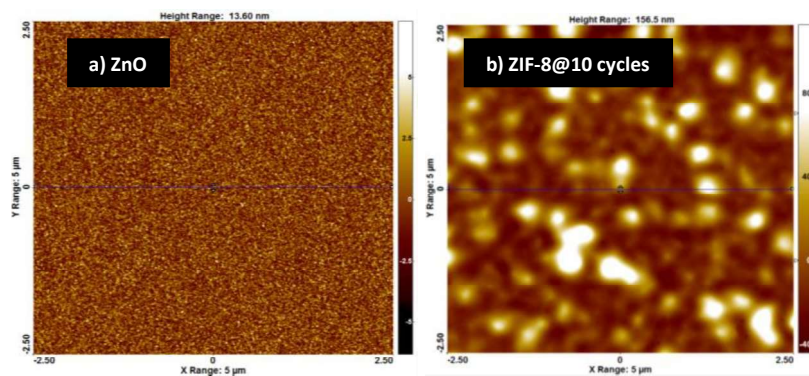


Figure 32 : Images AFM de la surface du ZnO avant réaction a) et de l'échantillon ZIF-8@10 cycles b). Les rugosités RMS déterminés à partir de ces clichés sont respectivement de 1,6 et 25 nm.

La *figure 32* regroupe les images AFM du ZnO avant transformation ainsi que l'échantillon ZIF-8@10 cycles. On remarque un changement de la morphologie de surface après réaction avec l'apparition de la couche à base de ZIF-8. La rugosité RMS obtenue pour le ZnO est très faible (1,6 nm) confirmant l'uniformité et la qualité du dépôt ALD. La valeur obtenue pour la rugosité RMS de la couche de ZIF-8 est de 25 nm, valeur bien supérieure à celle du ZnO. Cette valeur de rugosité est en bon accord avec les valeurs obtenues par ellipsométrie pour les modèles avec rugosité qui donnaient environ 20 nm.

Croissance sur piliers de silicium

Afin de s'assurer de la conformité du procédé, un dépôt de 50 nm de ZnO a été réalisé sur des piliers de silicium de quelques microns de diamètres. Le même protocole a

été appliqué sur ce substrat avec 10 cycles de conversion en phase gaz. Les images MEB de la *figure 33* sont une vue d'un pilier après dépôt de ZnO d'ALD (a) puis de trois clichés après la conversion partielle en ZIF-8 (b, c et d). Tout d'abord la couche de ZnO est tout à fait conforme comme attendue pour le procédé ALD et la morphologie semble identique à celle du dépôt sur substrat (*figure 33 a*). La couche de ZIF-8 formée après la conversion est également très conforme et recouvre l'intégralité de la surface de ZnO y compris l'espace entre les piliers. L'épaisseur produite est cependant assez faible, visiblement inférieure à 50 nm. La surface spécifique étant plus importante, la concentration de ligand requise est peut-être supérieure, alors que les conditions appliquées ont été les mêmes que pour le substrat plan. Nous verrons également dans la partie suivante la distribution des épaisseurs obtenues en fonction du nombre de cycles.

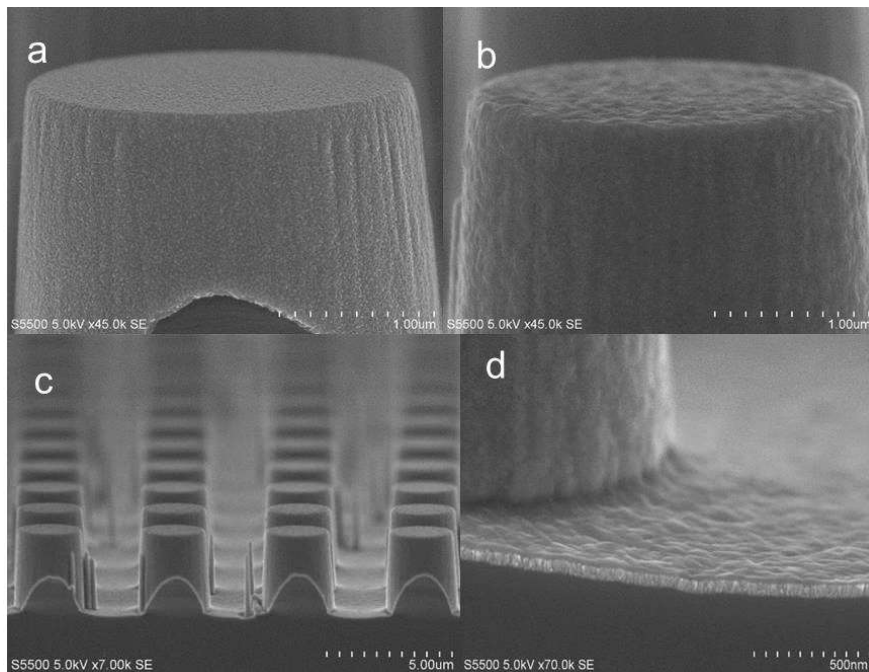


Figure 33 : Images MEB de micropiliers de silicium recouverts de 50 nm de ZnO par ALD (a) ; et des mêmes piliers après 10 cycles de conversion en ZIF-8 (b), (c) et (d). Les couches de ZnO et de ZIF-8 sont conformes.

En conclusion de cette section sur la caractérisation, l'ensemble de techniques utilisées (diffraction des rayons X, spectroscopie infra-rouge, ellipsométrie et microscopie) montre que la couche issue du protocole décrit au *paragraphe 2.2.1* contenait bien du ZIF-8. Les techniques systématiques de caractérisation ont également été établies de façon robuste à partir de cet échantillon.

2.2.3 Effet du nombre de cycles sur l'épaisseur et sur les propriétés des couches

2.2.3.1 Effet du nombre de cycles sur l'épaisseur

Afin d'observer l'influence du nombre de cycles sur la croissance de ZIF-8, une série de synthèses a été réalisée avec un nombre de cycles variant de 1 à 20 selon le protocole présenté en début de chapitre. Les épaisseurs moyennes obtenues par ellipsométrie pour ces échantillons sont présentées en fonction du nombre de cycles sur la *figure 34*.

Tout d'abord, l'augmentation du nombre de cycles entraîne l'augmentation de l'épaisseur de ZIF-8 produit. Cette variation d'épaisseur avec des cycles de synthèses de 5 minutes (durée de mise en contact des réactifs) indiquent que la reprise de la croissance de ZIF-8 s'effectue dans ces 5 minutes alors que dans les premiers travaux de ZIF-8 CVD, la reprise de croissance était observée au bout de 10 min¹. Une régression linéaire est tracée, l'ordonnée à l'origine étant fixée à 0. En se basant sur la pente de la courbe, la croissance de la couche de ZIF-8 est de l'ordre de 10 nanomètres par cycle pour ce protocole et une température de substrat d'environ 103 °C pour l'ensemble des synthèses.

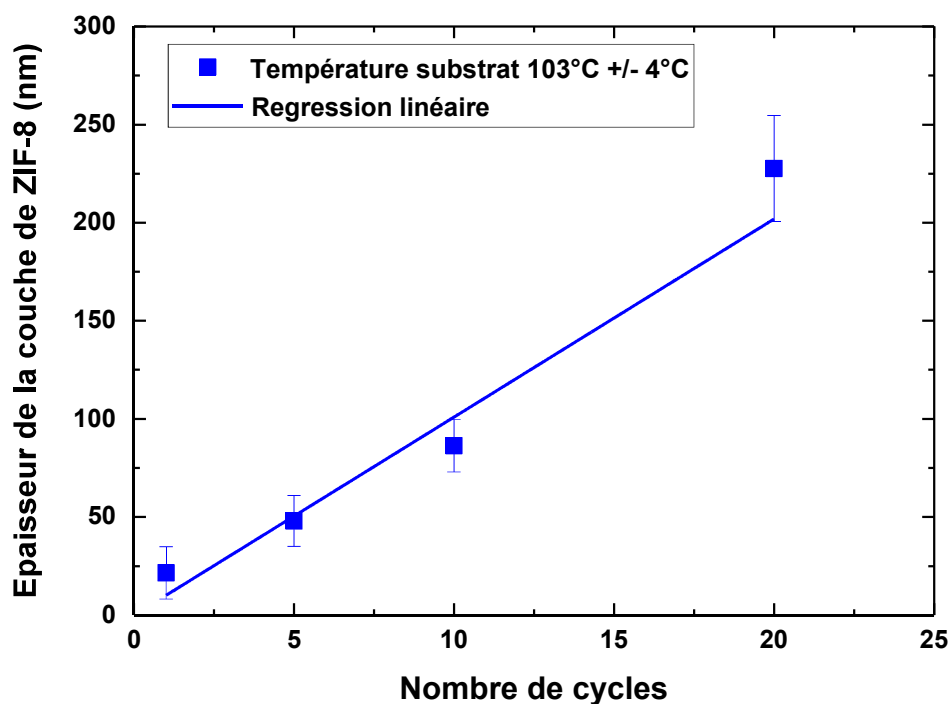


Figure 34 : Evolution de l'épaisseur de ZIF-8 en fonction du nombre de cycles pour une température de substrats de 103 ° +/- 4°C. Les points représentent une moyenne sur plusieurs échantillons.

Le procédé par cycles permet donc d'atteindre l'objectif fixé en introduction à savoir produire des couches d'épaisseurs comprise entre quelques nanomètres et plusieurs centaines de nanomètres.

2.2.3.2 Effet du nombre de cycles sur les propriétés des couches

L'augmentation du nombre de cycles induit une augmentation de l'épaisseur mais les couches obtenues ont-elles les mêmes propriétés ? Jusqu'à présent, seules les propriétés d'un échantillon de 10 cycles ont été présentées. L'objet de cette partie est d'examiner l'évolution des propriétés des couches obtenues en fonction du nombre de cycles.

Effet sur la structure cristalline

L'effet du nombre de cycle sur les propriétés de structure a été étudié.

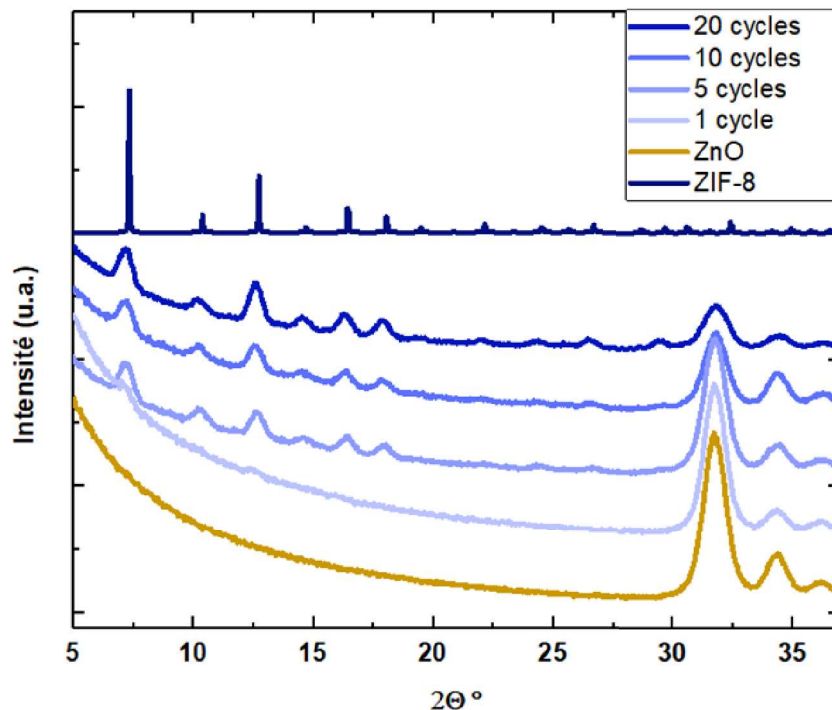


Figure 35 : Diffractogrammes rayon X du ZnO avant réaction et des échantillons représentatifs de 1, 5, 10 et 20 cycles ainsi que du diffractogramme du ZIF-8 de référence de la banque de données du logiciel EVA de Bruker.

Les diffractogrammes des analyses rayon X in-plane représentatifs d'échantillons 1, 5, 10 et 20 cycles sont présentés sur la *figure 35*. Les diffractogrammes de la référence de ZnO et de ZIF-8 (extrait du logiciel EVA de Bruker) sont également tracés. Il est possible d'attribuer chaque réflexion à la phase cristalline cubique du ZIF-8 ou du ZnO wurzite. Du ZIF-8 est donc bien formé et ce dès le premier cycle réactionnel. L'augmentation du nombre de cycles s'accompagne de l'augmentation de l'intensité des pics de diffraction du ZIF-8 et de la diminution de l'intensité des pics de ZnO. Le *tableau 9* indique les intensités relatives des trois pics du ZnO aux angles de réflexion 31,7°, 34,3° et 36,2° correspondant respectivement aux plans cristallins (100), (002) et (101) ainsi que le rapport entre les intensités du premier pic du ZIF-8 et du ZnO c'est-à-dire le plan (110) du ZIF-8 à environ $2\theta=7,2^\circ$ et le pic du plan (100) du ZnO.

Tableau 9 : Rapport des intensités des pics aux plus bas angles du ZnO et du ZIF-8 et intensités relatives des pics des plans (100), (002) et (101) du ZnO.

	Rapport intensité pic ZIF-8 (110) / ZnO (100)	Intensités relatives des pics de ZnO		
		(100)	(002)	(101)
Ref ZnO	0	100	26,6	11,1
1 cycle	2,7	100	16,7	11,0
5 cycles	10,6	100	20,4	12,1
10 cycles	15,5	100	46,4	23,6
20 cycles	31,7	100	30,9	21,1

Ce rapport augmente avec l'augmentation du nombre de cycles démontrant l'accroissement de la couche de ZIF-8 à travers la multiplication des cristaux de ZIF-8 et la consommation de la couche de ZnO. L'intensité relative des pics de ZnO a été calculée dans le but d'observer si une direction de cristaux de ZnO réagissait de manière préférentielle afin de former du ZIF-8. D'après le *tableau 9* il est difficile de dégager une tendance. Le plan (100) reste le plus intense et le (101) le moins intense. L'augmentation de l'intensité relative du pic du plan (101) et du pic correspondant au plan (002) pour un nombre de cycles importants, pourrait montrer que ceux-ci sont moins réactifs vis-à-vis de la réaction de conversion en ZIF-8 que le plan (100).

Dans la littérature, Tanaka *et al.* ont utilisé quatre types différents de monocristaux de ZnO pour étudier l'influence de l'orientation du plan cristallin sur la réactivité¹². Il est déduit que la croissance de cristaux ZIF-8 est facilitée par la présence de plan non polaire. Parmi les plans polaires, la conversion de ZnO en ZIF-8 sur le plan

(100) est la plus élevée, ce qui est cohérent avec nos observations. L'origine du phénomène n'est pas expliquée mais une hypothèse réside dans l'orientation des terminaisons des différents plans cristallins qui facilite ou non la formation du complexe entre le zinc et le ligand¹². Cette hypothèse repose cependant sur une surface de ZnO complètement cristalline (c'est-à-dire sans défaut), ce qui est rarement le cas comme il sera vu chapitre suivant.

Effet sur la rugosité

Des analyses AFM ont été effectuées sur l'ensemble des échantillons afin d'observer l'influence du nombre de cycles sur la rugosité des couches. La *figure 36* regroupe les images AFM et les rugosités RMS correspondantes pour 4 échantillons de 1, 5, 10 et 20 cycles. Ces analyses AFM ont été réalisées dans la zone centrale des échantillons en vérifiant que la morphologie de la zone de mesure était bien caractéristique de la couche.

Les épaisseurs déterminées en ellipsométrie pour ces échantillons sont respectivement d'environ 11, 60, 79 et 227 nm. Pour un cycle de synthèse, des particules de ZIF-8 ont commencé à croître sur la couche de ZnO mais celles-ci ne recouvrent pas entièrement la couche de ZnO qui est encore visible. Pour les échantillons 5, 10 et 20 cycles, les grains de ZIF-8 recouvrent entièrement la couche de ZnO. D'autre part, la rugosité augmente visiblement avec le nombre de cycles.

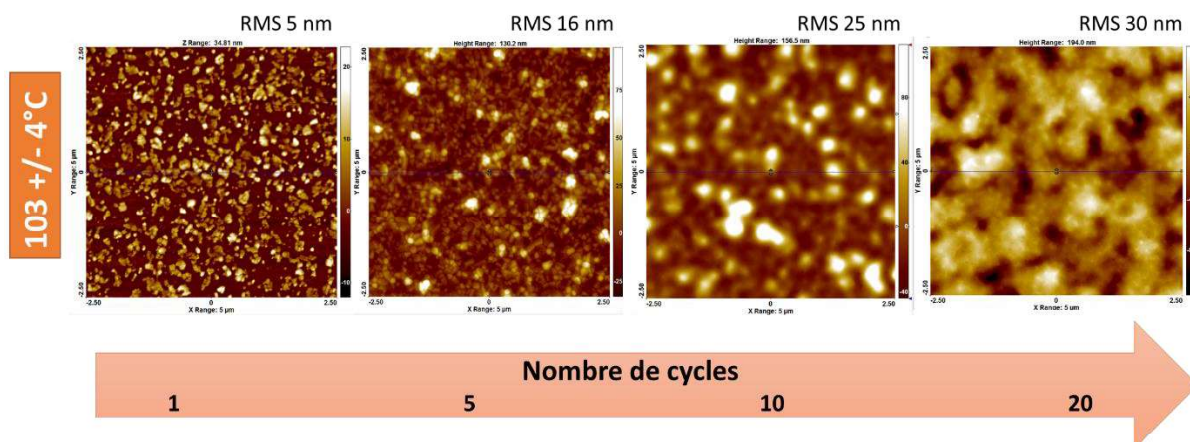


Figure 36 : Clichés AFM de différents échantillons de 1, 5, 10 et 20 cycles issus de synthèse à environ 103 °C. La rugosité augmente avec le nombre de cycles.

Afin de comparer ces résultats avec la littérature, les valeurs de rugosités obtenues sont tracées en fonction de l'épaisseur de ZIF-8 (*figure 37*). Les données représentées en bleu correspondent aux résultats obtenus pour la série à 103 °C. Les sigles étoiles représentent les données de la littérature extrait de l'article de Cruz *et al.*¹⁸. Les étoiles oranges représentent le protocole standard c'est-à-dire les conditions de synthèses sans ajout d'eau. En rouge il est possible de voir les synthèses à 12 % d'humidité et en turquoise le résultat de l'échantillon des supercycles¹⁸.

Comme l'épaisseur augmente avec le nombre de cycle, et que la rugosité augmente avec le nombre de cycles (*figure 36*), il n'est pas surprenant d'observer que la rugosité RMS augmente avec l'épaisseur. Pour les échantillons inférieurs à 70 nm, la rugosité RMS est inférieure à 20 nm tandis que les couches synthétisées à 12 % d'humidité par Cruz *et al.* dépassent les 20 nm pour des couches d'environ 30 nm d'épaisseur. La réalisation des supercycles semble permettre en revanche d'obtenir une rugosité faible après 3 dépôts de ZnO suivi de sa conversion.

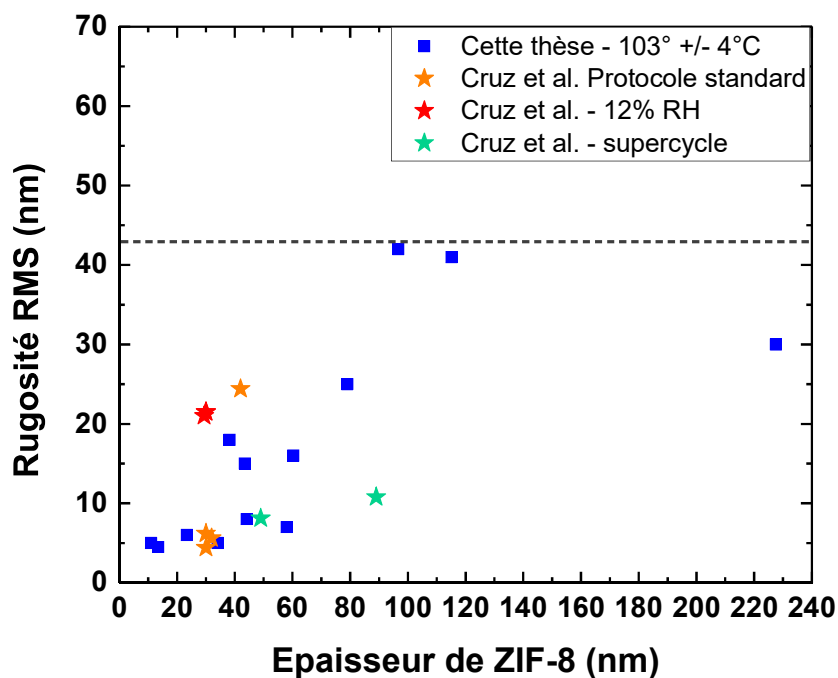


Figure 37 : Valeur de rugosité RMS en fonction de l'épaisseur de ZIF-8 déterminée par ellipsométrie. Les symboles bleus indiquent les valeurs pour les échantillons de cycles de cette thèse avec une température de substrat de 103 °C et les symboles étoiles des valeurs de la littérature extrait de Cruz *et al.*¹⁸.

Afin de comparer nos valeurs de rugosité qui varient avec l'épaisseur avec celles de la littérature, un indicateur R défini comme étant le rapport entre la rugosité RMS et l'épaisseur de MOF formée déterminée par ellipsométrie peut être utilisé :

$$R (\%) = 100 * \frac{\text{valeur RMS}}{e_{ZIF-8}} \quad (\text{Equation 11})$$

Pour la couche ZIF-8@10 cycles d'épaisseur d'environ 79 nm, le « pourcentage de rugosité » est de 32%. R(%) moyen est d'environ 29 % pour l'ensemble des échantillons de cette série. Il faut cependant prendre des précautions avec cette valeur du fait de la grande variabilité entre les échantillons. En effet, l'écart type sur les valeurs de R(%) est d'environ 13 %.

Il est possible de calculer cet indicateur dans le cas des travaux de Cruz *et al.*, car les rugosités sont exprimées également en RMS. Dans leur cas, le R(%) varie énormément en fonction des conditions de synthèse. Pour les synthèses en condition sèche (sans ajout de vapeur d'eau), les couches formées font une trentaine de nanomètres d'épaisseur pour 4-6 nm de rugosité. Le R(%) moyen pour ces conditions est donc de 15 %. Pour les conditions humides (12% d'humidité relative lors de la synthèse) le R(%) moyen s'élève à 73 %. L'exemple présenté en introduction de ce chapitre du supercycle permet de redescendre à un taux de 13 % de rugosité pour une couche de 89 nm¹⁸.

De manière générale, la rugosité obtenue pour nos échantillons est peu élevée par rapport à certains films de ZIF-8 synthétisés par des techniques en solution (SURMOF⁵¹, conversion de ZnO dans solution aqueuse ou DMF en présence de 2-méthylimidazole⁵³) ou encore par spin coating de particules de ZIF-8⁴⁶. Dans ces cas-là la rugosité RMS n'est pas mesurée mais les couches sont visuellement très rugueuses avec parfois de la mésoporosité⁴⁶.

En revanche, Eslava *et al.* obtiennent avec la méthode de conversion du ZnO en solution des couches avec des rugosités très faibles⁵⁴. La méthode de calcul de la rugosité est différente, en effet ce sont les valeurs de rugosité Ra (rugosité arithmétique) qui sont calculées comme un écart moyen arithmétique du profil, qui sont indiquées. La rugosité Ra est comprise entre 6 et 11 nm pour des couches entre 100 et 1380 nm d'épaisseur. Le rapport entre la valeur de rugosité et l'épaisseur de la couche serait donc très faible, de quelques pourcents.

La valeur de rugosité obtenue pour le ZIF-8@10 cycle détaillé dans ce chapitre est, nous l'avons dit, 32% bien inférieure au 73 % de Cruz *et al.* en condition humide et nous permet d'avoir une épaisseur proche de celle obtenue avec les supercycles, sans pour cela atteindre le minimum obtenu avec d'autres approches.

On peut finalement noter que les valeurs de rugosité de nos couches minces de ZIF-8 restent élevées par rapport à celles d'autres matériaux obtenus par ALD et CVD. Cela pourra être un frein à leur utilisation dans certaines applications qui nécessitent des valeurs de rugosité de l'ordre de quelques pourcents de l'épaisseur. Mais pour des couches de ZIF-8 produites en phase vapeur, les résultats obtenus dans ce travail sont très prometteurs.

2.3 CONCLUSIONS

Le procédé mis-en-place dans ces travaux de thèse permet bien la formation de ZIF-8 comme l'indique les analyses par diffraction de rayon X ainsi que les spectres infrarouges. Les diffractogrammes démontrent qu'aucun autre polymorphe cristallin du ZIF-8 n'a été formé. La microscopie électronique à balayage a permis de confirmer l'empilement attendu Si/ZnO/couche de ZIF-8 prouvant ainsi que la réaction se passe bien à l'interface entre le ZnO et le ZIF-8. La conformité du procédé a également été attestée par la réalisation d'un dépôt d'ALD par ZnO et de sa conversion en ZIF-8 par la méthode des cycles sur des microstructures avec un facteur de forme élevé.

Ce procédé original reposant sur des cycles d'exposition aux vapeurs réactives de substrat recouvert de ZnO permet donc d'obtenir des couches de ZIF-8 d'épaisseur supérieure à 50 nm. L'augmentation du nombre de cycles permet d'augmenter l'épaisseur de la couche à base de ZIF-8 et par conséquent la couche de ZnO résiduelle diminue confirmant la consommation de celle-ci pour produire le ZIF-8. Avec la réalisation de 20 cycles, des couches de l'ordre de 200 nm sont obtenues. La rugosité RMS augmente avec l'épaisseur de la couche mais cette rugosité reste modérée par rapport aux autres procédés en solution (spin-coating⁴⁶, SURMOF⁵²) qui permettent l'obtention de couches épaisses.

Cependant certaines interrogations subsistent : *par quel mécanisme le ZIF-8 se forme-t-il? Et pourquoi l'ajout de vapeur d'eau permet-il de faciliter la croissance et la réactivité ?*

De plus, il reste des incertitudes sur la composition des couches et sur certaines propriétés attendues : *est-ce que la couche est composée à 100 % de phase cristalline de ZIF-8 ? y-a-t-il des résidus de ZnO dans la couche de ZIF-8 ou une phase amorphe ? A-t-on la porosité et l'hydrophobicité attendue du ZIF-8 ?*

L'enjeu du prochain chapitre sera donc de répondre à ces questions sur la composition des couches minces et sur les mécanismes régissant la croissance. La porosité et l'hydrophobicité seront quant à elles étudiées dans le *chapitre 4*.

REFERENCES DU CHAPITRE 2

- (1) Stassen, I.; Styles, M.; Greci, G.; Gorp, H. V.; Vanderlinden, W.; Feyter, S. D.; Falcaro, P.; Vos, D. D.; Vereecken, P.; Ameloot, R. Chemical Vapour Deposition of Zeolitic Imidazolate Framework Thin Films. *Nat. Mater.* **2016**, *15* (3), 304–310. <https://doi.org/10.1038/nmat4509>.
- (2) Guo, H.; Zhu, G.; Hewitt, I. J.; Qiu, S. “Twin Copper Source” Growth of Metal–Organic Framework Membrane: $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ with High Permeability and Selectivity for Recycling H_2 . *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (5), 1646–1647. <https://doi.org/10.1021/ja8074874>.
- (3) Reboul, J.; Furukawa, S.; Horike, N.; Tsotsalas, M.; Hirai, K.; Uehara, H.; Kondo, M.; Louvain, N.; Sakata, O.; Kitagawa, S. Mesoscopic Architectures of Porous Coordination Polymers Fabricated by Pseudomorphic Replication. *Nat. Mater.* **2012**, *11* (8), 717–723. <https://doi.org/10.1038/nmat3359>.
- (4) Lin, J.-B.; Lin, R.-B.; Cheng, X.-N.; Zhang, J.-P.; Chen, X.-M. Solvent/Additive-Free Synthesis of Porous/Zeolitic Metal Azolate Frameworks from Metal Oxide/Hydroxide. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (32), 9185. <https://doi.org/10.1039/c1cc12763b>.
- (5) Tanaka, S.; Sakamoto, K.; Inada, H.; Kawata, M.; Takasaki, G.; Imawaka, K. Vapor-Phase Synthesis of ZIF-8 MOF Thick Film by Conversion of ZnO Nanorod Array. *Langmuir* **2018**, *34* (24), 7028–7033. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00948>.
- (6) Zhang, X.; Liu, Y.; Kong, L.; Liu, H.; Qiu, J.; Han, W.; Weng, L.; Yeung, K.; Zhu, W. A Simple and Scalable Method for Preparing Low-Defect ZIF-8 Tubular Membranes. **2013**. <https://doi.org/10.1039/C3TA12234D>.
- (7) Khaletskaia, K.; Turner, S.; Tu, M.; Wannapaiboon, S.; Schneemann, A.; Meyer, R.; Ludwig, A.; Van Tendeloo, G.; Fischer, R. A Self-Directed Localization of ZIF-8 Thin Film Formation by Conversion of ZnO Nanolayers. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (30), 4804–4811. <https://doi.org/10.1002/adfm.201400559>.
- (8) Natsume, Y.; Sakata, H. Zinc Oxide Films Prepared by Sol-Gel Spin-Coating. *Thin Solid Films* **2000**, *372* (1–2), 30–36. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01056-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01056-7).
- (9) Jayatissa, A. H.; Guo, K.; Jayasuriya, A. C. Fabrication of Cuprous and Cupric Oxide Thin Films by Heat Treatment. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255* (23), 9474–9479. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.07.072>.
- (10) Tynell, T.; Karppinen, M. Atomic Layer Deposition of ZnO: A Review. *Semicond. Sci. Technol.* **2014**, *29* (4), 043001. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/29/4/043001>.
- (11) Stassen, I.; Campagnol, N.; Fransaer, J.; Vereecken, P.; De Vos, D.; Ameloot, R. Solvent-Free Synthesis of Supported ZIF-8 Films and Patterns through Transformation of Deposited Zinc Oxide Precursors. *CrystEngComm* **2013**, *15* (45), 9308. <https://doi.org/10.1039/c3ce41025k>.
- (12) Xu, P.; Liu, M.; Li, X.; Xu, T.; Zhang, Y. Multi-Dimensional Multi-Level Sensing Nanostructure for High-Performance Detection to Trace-Level Dopamine Molecules. In *2017 19th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS)*; IEEE: Kaohsiung, 2017; pp 762–765. <https://doi.org/10.1109/TRANSDUCERS.2017.7994160>.

- (13) Paknameh, N.; Fatemi, S.; Razavian, M. EPD Method of Seeding Nano ZnO Followed by CVD of Organo-Linker: a Step by Step Method for Synthesis of ZIF-8 Thin Layer on Tubular α -Alumina. *Mater. Chem. Phys.* **2019**, *235*, 121764. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121764>.
- (14) Li, W.; Su, P.; Li, Z.; Xu, Z.; Wang, F.; Ou, H.; Zhang, J.; Zhang, G.; Zeng, E. Ultrathin Metal–Organic Framework Membrane Production by Gel–Vapour Deposition. *Nat. Commun.* **2017**, *8*(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00544-1>.
- (15) Reif, B.; Somboonvong, J.; Fabisch, F.; Kaspereit, M.; Hartmann, M.; Schwieger, W. Solvent-Free Transformation of Spray Coated ZnO Layers to ZIF-8 Membranes. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.09.024>.
- (16) Amer, W. A.; Wang, J.; Ding, B.; Li, T.; Allah, A. E.; Zakaria, M. B.; Henzie, J.; Yamauchi, Y. Physical Expansion of Layered Graphene Oxide Nanosheets by Chemical Vapor Deposition of Metal–Organic Frameworks and Their Thermal Conversion into Nitrogen-Doped Porous Carbons for Supercapacitor Applications. *ChemSusChem* **2020**, *13*(6), 1629–1636. <https://doi.org/10.1002/cssc.201901436>.
- (17) Li, Y.; Xie, H.; Li, J.; Bando, Y.; Yamauchi, Y.; Henzie, J. High Performance Nanoporous Carbon Microsupercapacitors Generated by a Solvent-Free MOF-CVD Method. *Carbon* **2019**, *152*, 688–696. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.06.050>.
- (18) Cruz, A. J.; Stassen, I.; Krishtab, M.; Marcoen, K.; Stassin, T.; Rodríguez-Hermida, S.; Teyssandier, J.; Pletincx, S.; Verbeke, R.; Rubio-Giménez, V.; Tatay, S.; Martí-Gastaldo, C.; Meersschaut, J.; Vereecken, P. M.; De Feyter, S.; Hauffman, T.; Ameloot, R. Integrated Cleanroom Process for the Vapor-Phase Deposition of Large-Area Zeolitic Imidazolate Framework Thin Films. *Chem. Mater.* **2019**, *31*(22), 9462–9471. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03435>.
- (19) Perrot, V.; Roussey, A.; Jousseau, V.; Quadrelli, E. Production de Couches Minces de Structures Métallo-Organiques Poreuses (MOF- ZIF-8) à Partir d'un Oxyde de Zinc et Par Addition Cyclique de Réactif En Phase Vapeur. En cours de dépôt.
- (20) Tanner, B. K.; Hase, T. P. A.; Lafford, T. A.; Goorsky, M. S. Grazing Incidence In-Plane X-Ray Diffraction in the Laboratory. *Powder Diffr.* **2004**, *19*(1), 45–48. <https://doi.org/10.1154/1.1649319>.
- (21) Park, K. S.; Ni, Z.; Cote, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*(27), 10186–10191. <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>.
- (22) Guziewicz, E.; Kowalik, I. A.; Godlewski, M.; Kopalko, K.; Osinniy, V.; Wójcik, A.; Yatsunencko, S.; Łusakowska, E.; Paszkowicz, W.; Guziewicz, M. Extremely Low Temperature Growth of ZnO by Atomic Layer Deposition. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*(3), 033515. <https://doi.org/10.1063/1.2836819>.
- (23) Patterson, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* **1939**, *56*(10), 978–982. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
- (24) Lo, Y.; Lam, C. H.; Chang, C.-W.; Yang, A.-C.; Kang, D.-Y. Polymorphism/Pseudopolymorphism of Metal–Organic Frameworks Composed of Zinc(II) and 2-Methylimidazole: Synthesis, Stability, and Application in Gas Storage. *RSC Adv.* **2016**, *6*(92), 89148–89156. <https://doi.org/10.1039/C6RA19437K>.

- (25) Low, Z.-X.; Yao, J.; Liu, Q.; He, M.; Wang, Z.; Suresh, A. K.; Bellare, J.; Wang, H. Crystal Transformation in Zeolitic-Imidazolate Framework. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14* (12), 6589–6598. <https://doi.org/10.1021/cg501502r>.
- (26) Ahvenniemi, E.; Karppinen, M. Atomic/Molecular Layer Deposition: A Direct Gas-Phase Route to Crystalline Metal–Organic Framework Thin Films. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (6), 1139–1142. <https://doi.org/10.1039/C5CC08538A>.
- (27) Salmi, L. D.; Heikkilä, M. J.; Puukilainen, E.; Sajavaara, T.; Grosso, D.; Ritala, M. Studies on Atomic Layer Deposition of MOF-5 Thin Films. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *182*, 147–154. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.024>.
- (28) Liu, Q.; Low, Z.-X.; Feng, Y.; Leong, S.; Zhong, Z.; Yao, J.; Hapgood, K.; Wang, H. Direct Conversion of Two-Dimensional ZIF-L Film to Porous ZnO Nano-Sheet Film and Its Performance as Photoanode in Dye-Sensitized Solar Cell. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *194*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.03.023>.
- (29) Zhao, Z.; Shehzad, M. A.; Wu, B.; Wang, X.; Yasmin, A.; Zhu, Y.; Wang, X.; He, Y.; Ge, L.; Li, X.; Xu, T. Spray-Deposited Thin-Film Composite MOFs Membranes for Dyes Removal. *J. Membr. Sci.* **2021**, *635*, 119475. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119475>.
- (30) Hachula, B.; Nowak, M.; Kusz, J. Crystal and Molecular Structure Analysis of 2-Methylimidazole. *J. Chem. Crystallogr.* **2010**, *40* (3), 201–206. <https://doi.org/10.1007/s10870-009-9634-9>.
- (31) Hadjiivanov, K. I.; Panayotov, D. A.; Mihaylov, M. Y.; Ivanova, E. Z.; Chakarova, K. K.; Andonova, S. M.; Drenchev, N. L. Power of Infrared and Raman Spectroscopies to Characterize Metal-Organic Frameworks and Investigate Their Interaction with Guest Molecules. *Chem. Rev.* **2020**, *acs.chemrev.0c00487*. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00487>.
- (32) Tran, U. P. N.; Le, K. K. A.; Phan, N. T. S. Expanding Applications of Metal–Organic Frameworks: Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 as an Efficient Heterogeneous Catalyst for the Knoevenagel Reaction. *ACS Catal.* **2011**, *1* (2), 120–127. <https://doi.org/10.1021/cs1000625>.
- (33) Nakanishi, K.; Solomon, P. H. *Infrared Absorption Spectroscopy*, 2d ed.; Holden-Day: San Francisco, 1977.
- (34) Chizallet, C.; Lazare, S.; Bazer-Bachi, D.; Bonnier, F.; Lecocq, V.; Soyer, E.; Quoineaud, A.-A.; Bats, N. Catalysis of Transesterification by a Nonfunctionalized Metal–Organic Framework: Acido-Basicity at the External Surface of ZIF-8 Probed by FTIR and *Ab Initio* Calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (35), 12365–12377. <https://doi.org/10.1021/ja103365s>.
- (35) Hu, Y.; Kazemian, H.; Rohani, S.; Huang, Y.; Song, Y. In Situ High Pressure Study of ZIF-8 by FTIR Spectroscopy. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (47), 12694. <https://doi.org/10.1039/c1cc15525c>.
- (36) Tolstoy, V. P.; Chernyshova, I. V.; Skryshevsky, V. A. *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films: Tolstoy/Infrared Spectroscopy*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2003. <https://doi.org/10.1002/047123432X>.
- (37) Awadallah-F, A.; Hillman, F.; Al-Muhtaseb, S. A.; Jeong, H.-K. On the Nanogate-Opening Pressures of Copper-Doped Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8 for the Adsorption of Propane, Propylene, Isobutane, and n-Butane. *J. Mater. Sci.* **2019**, *54* (7), 5513–5527. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-03249-y>.

- (38) Fujiwara, H. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*; John Wiley & Sons: Chichester, England ; Hoboken, NJ, 2007.
- (39) Drude, P. Beobachtungen über die Reflexion des Lichtes am Antimonglanz. *Ann. Phys. Chem.* **1888**, *270* (7), 489–531. <https://doi.org/10.1002/andp.18882700706>.
- (40) Washington, P. L.; Ong, H. C.; Dai, J. Y.; Chang, R. P. H. Determination of the Optical Constants of Zinc Oxide Thin Films by Spectroscopic Ellipsometry. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72* (25), 3261–3263. <https://doi.org/10.1063/1.121617>.
- (41) Liu, Y. C.; Hsieh, J. H.; Tung, S. K. Extraction of Optical Constants of Zinc Oxide Thin Films by Ellipsometry with Various Models. *Thin Solid Films* **2006**, *510* (1–2), 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.10.089>.
- (42) Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi B* **1966**, *15* (2), 627–637. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>.
- (43) Azzam, R. M. A.; Bashara, N. M. *Ellipsometry and Polarized Light*; North-Holland Pub. Co.; sole distributors for the U.S.A. and Canada, Elsevier North-Holland: Amsterdam ; New York : New York, 1977.
- (44) Rönnow, D.; Anderson, S. K.; Niklasson, G. A. Surface Roughness Effects in Ellipsometry: Comparison of Truncated Sphere and Effective Medium Models. *Opt. Mater.* **1995**, *4* (6), 815–821. [https://doi.org/10.1016/0925-3467\(95\)00026-7](https://doi.org/10.1016/0925-3467(95)00026-7).
- (45) Aspnes, D. E.; Theeten, J. B.; Hottier, F. Investigation of Effective-Medium Models of Microscopic Surface Roughness by Spectroscopic Ellipsometry. *Phys. Rev. B* **1979**, *20* (8), 3292–3302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.20.3292>.
- (46) Demessence, A.; Boissière, C.; Grosso, D.; Horcajada, P.; Serre, C.; Férey, G.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Sanchez, C. Adsorption Properties in High Optical Quality NanoZIF-8 Thin Films with Tunable Thickness. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (36), 7676. <https://doi.org/10.1039/c0jm00500b>.
- (47) Aspnes, D. E. Spectroscopic Ellipsometry — Past, Present, and Future. *Thin Solid Films* **2014**, *571*, 334–344. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.03.056>.
- (48) Tao, J.; Wang, X.; Sun, T.; Cai, H.; Wang, Y.; Lin, T.; Fu, D.; Ting, L. L. Y.; Gu, Y.; Zhao, D. Hybrid Photonic Cavity with Metal-Organic Framework Coatings for the Ultra-Sensitive Detection of Volatile Organic Compounds with High Immunity to Humidity. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1). <https://doi.org/10.1038/srep41640>.
- (49) Avci, C.; Imaz, I.; Carné-Sánchez, A.; Pariente, J. A.; Tasios, N.; Pérez-Carvajal, J.; Alonso, M. I.; Blanco, A.; Dijkstra, M.; López, C.; Maspoch, D. Self-Assembly of Polyhedral Metal–Organic Framework Particles into Three-Dimensional Ordered Superstructures. *Nat. Chem.* **2018**, *10* (1), 78–84. <https://doi.org/10.1038/nchem.2875>.
- (50) Adhikari, P.; Xiong, M.; Li, N.; Zhao, X.; Rulis, P.; Ching, W.-Y. Structure and Electronic Properties of a Continuous Random Network Model of an Amorphous Zeolitic Imidazolate Framework (α -ZIF). *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (28), 15362–15368. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06337>.
- (51) Valadez Sánchez, E. P.; Gliemann, H.; Haas-Santo, K.; Wöll, C.; Dittmeyer, R. ZIF-8 SURMOF Membranes Synthesized by Au-Assisted Liquid Phase Epitaxy for Application in Gas Separation. *Chem. Ing. Tech.* **2016**, *88* (11), 1798–1805. <https://doi.org/10.1002/cite.201600061>.

- (52) Valadez Sánchez, E. P.; Knebel, A.; Izquierdo Sánchez, L.; Klumpp, M.; Wöll, C.; Dittmeyer, R. Studying ZIF-8 SURMOF Thin Films with a Langatate Crystal Microbalance: Single-Component Gas Adsorption Isotherms Measured at Elevated Temperatures and Pressures. *Langmuir* **2020**, *36* (29), 8444–8450. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00875>.
- (53) Meckler, S.; Li, C.; Queen, W. L.; Williams, T. E.; Long, J.; Buonsanti, R.; Milliron, D.; Helms, B. Sub-Micron Polymer-Zeolitic Imidazolate Framework Layered Hybrids via Controlled Chemical Transformation of Naked ZnO Nanocrystal Films. **2015**. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.5B03219>.
- (54) Eslava, S.; Zhang, L.; Esconjauregui, S.; Yang, J.; Vanstreels, K.; Baklanov, M. R.; Saiz, E. Metal-Organic Framework ZIF-8 Films As Low- κ Dielectrics in Microelectronics. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (1), 27–33. <https://doi.org/10.1021/cm302610z>.

**CHAPITRE 3. IMPACT DES PARAMETRES
PROCEDES ET MECANISMES DE LA
CROISSANCE**

3.1 INTRODUCTION

Le procédé mis en place au chapitre précédent permet de former des couches à base de ZIF-8 à partir d'une couche d'oxyde de zinc et de vapeur de 2-méthylimidazole en présence de vapeur d'eau. Ce chapitre vise à mieux en comprendre les mécanismes de croissance.

L'équation bilan globale de réaction par dépôt chimique en phase vapeur (MOF-CVD) du ZIF-8 à partir d'oxyde de zinc et ligand en phase gaz a été proposée dès la première communication¹: une « mole » d'oxyde de zinc réagit avec 2 moles de ligand pour donner une mole d'eau et une « mole de ZIF-8 » (*Figure 38*) :

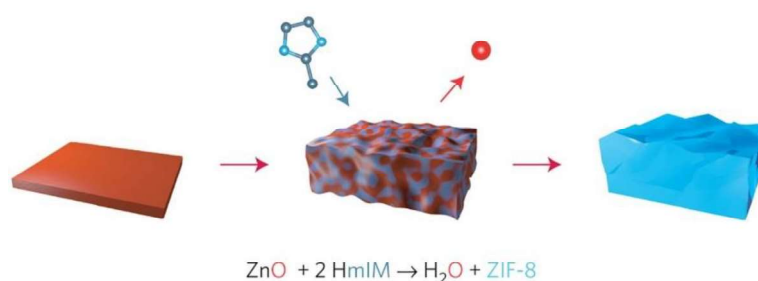


Figure 38 : Schéma et équation de la réaction MOF-CVD pour la formation de ZIF-8¹. Reproduit avec permission.

Si elle est correcte stœchiométriquement, cette proposition ne peut que se lire comme une première description *in fine* équilibrée, mais somme toute peu informative du procédé qui la guide. En effet plusieurs points d'attention se manifestent à la lecture en clé moléculaire, et non seulement « comptable », de la réaction. Comme décrit au *chapitre 1, partie 1.2.2*, le motif moléculaire qui se répète dans le ZIF-8, la « mole », est centré autour d'un zinc tétraédrique coordonné à quatre imidazolates et non deux comme l'équation de la *figure 38* pourrait suggérer en première lecture. La réaction suggère aussi l'oxyde de zinc comme réactif. Hors, la réaction de MOF-CVD a sans doute lieu à l'interface des deux phases, comme bien établi pour la plupart des réactions hétérogènes gaz/solide. Les espèces de zinc de surface, et *a fortiori* les plus réactives, qui sont celles à prendre en considération en priorité dans une étude mécanistique, ne sont pas nécessairement bien représentées par ZnO. Plusieurs travaux se sont intéressés à l'état de surface de ZnO déposé par ALD. Borylo *et al.* ont sondé par XPS la surface et ont trouvé une composition riches en carbone (45 %) alors que l'oxygène et le zinc ne représente respectivement qu'environ 22 et 33 %². Des groupements hydroxyles en surface sont également démontrés

et ceux-ci sont encore présents en profondeur après abrasion. Ces hydroxyles ainsi que des espèces chimisorbées (eau, carbonates) sont observées dans des travaux examinant l'état de surface de ZnO (pas forcément synthétisés par ALD)³⁻⁵. Ces espèces de surface pourraient avoir de l'importance dans la réaction avec le ligand. Khaletskaya *et al.* ont également démontré que la morphologie du ZnO de départ avait une influence sur la croissance des couches de ZIF-8⁶ (*v 2.1*).

La littérature alerte aussi dès les premières publications¹ sur la nécessité de vapeur d'eau dans le procédé MOF-CVD pour favoriser la croissance de la couche de ZIF, en contradiction apparente avec l'équation de la *figure 38* où l'eau intervient dans les produits de la réaction et non dans les réactifs. On peut alors se demander son rôle dans le mécanisme de la croissance des couches de ZIF-8.

Toujours concernant les synthèses en phase gaz de ZIF-8, Stassen *et al.* ont réalisé deux tests de synthèse en traitant de la poudre de ZnO avec le ligand vaporisé, un avec un flux d'azote humide, et l'autre avec un flux d'azote sec¹. En suivant l'évolution des phases en présence par DRX *in situ*, la synthèse sous flux d'azote à 33 % d'humidité relative permet de presque doubler la quantité de phase de ZIF-8 après une heure de réaction. Dans la publication de Cruz *et al.*, la présence d'un ellipsomètre dans le réacteur permet de suivre *in situ* la formation de couche de ZIF-8⁷. En condition humide, la croissance s'initie quasi instantanément contrairement aux conditions standards⁸. Dans ces travaux, il est donc décrit que l'humidité favorise la formation de ZIF-8 mais les couches obtenues en présence d'eau sont bien plus rugueuses comme déjà vu précédemment. Cela est attribué au fait que l'eau aide à la maturation des cristaux de ZIF-8 et leur grossissement augmentent la rugosité⁸. Plusieurs hypothèses sur la raison de cette contribution par l'eau sont proposées :

- La présence d'eau favoriserait la formation de groupements hydroxyles à la surface de la couche de l'oxyde précurseur. Ces groupements faciliteraient la réaction de transformation en ZIF-8.
- L'eau jouerait un rôle en tant qu'agent améliorant la mobilité des éléments constitutifs du MOF et en tant que promoteur de la réaction par déprotonation du ligand.

En revanche, une étude de Yi *et al.*, décrit une approche de conversion directe, en phase gaz, pour préparer des ZIFs mixtes à partir d'oxydes métalliques dopés⁹. Il est décrit

par exemple la formation de Pt-ZIF-8 à partir de poudre d'oxyde de zinc dopé Pt. Le taux de conversion des poudres d'oxydes en Pt-ZIF-8 a été déduit de mesures d'analyse thermogravimétrique (ATG) pour des réactions réalisées sous diverses atmosphères (air, azote, vide dynamique et sous atmosphère humide) pour une durée de 6h. Le taux de conversion pour l'expérience sous atmosphère humide est le moins élevé (environ 8%), les autres conditions menant à des taux de conversion de l'ordre de 12-13 %. L'hypothèse donnée est que l'eau rentre en compétition avec le ligand pour la coordination des centres métalliques et qu'un excès d'eau déplacerait l'équilibre de la réaction de formation en ZIF-8 dopé Pt.

L'effet de l'ajout de la vapeur d'eau lors de la réaction de formation du ZIF-8 n'est donc pas clair. Même si quelques hypothèses ont donc été proposées pour justifier le rôle de la vapeur d'eau dans la réaction et considèrent notamment qu'une couche de ZnO de départ riche en groupements hydroxyles favorise la conversion en ZIF-8⁸, aucune analyse fine pour identifier et suivre l'évolution de ces groupements au cours de la réaction n'a été mise en œuvre.

Si on élargit le champ d'analyse aux synthèses solvothermales, des propositions supplémentaires peuvent être prises en considération même si l'utilisation d'autres solvants comme le méthanol ou des mélanges éthanol/méthanol est souvent privilégié à l'utilisation de l'eau. Par exemple Ta *et al.* ont étudié l'influence de différents facteurs sur la cristallinité du ZIF-8 dont l'influence du solvant organique utilisé en voie solvothermale¹⁰. Le taux de cristallinité le plus important est obtenu avec le méthanol mais aucun cristal de ZIF-8 n'est détecté pour les synthèses avec de l'eau. Ils indiquent que l'alcool joue le rôle d'agent dirigeant de la structure lors de la cristallisation et que plus l'alcool est polaire, plus le taux de cristallisation est important. Des synthèses hydrothermales ont été développées et requièrent généralement des quantités de ligand importantes avec, par exemple pour le ZIF-8, un ratio Zn^{2+} :2-méthylimidazole de 1:70 nécessaire pour une synthèse optimale¹¹. Pour diminuer ce ratio, l'ajout d'additifs comme l'hydroxyde d'ammonium est possible. Ce sont en général des agents déprotonant qui favorisent l'initiation de la formation du MOF¹².

Ce chapitre s'intéressera donc à étudier la croissance de ZIF-8 dans le procédé décrit au chapitre précédent, et en particulier au rôle de l'eau. Tout d'abord, une première partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude de l'influence des paramètres de synthèse, dont la pression de vapeur d'eau sur l'épaisseur des couches formées. Une discussion sur

l'apport des cycles sera développée en fin de chapitre. Ensuite, dans l'optique de répondre aux questions ouvertes de la littérature sur la compréhension du mécanisme de la croissance, une seconde partie aura pour but de décrire la mise en place d'une étude croisée à l'aide d'analyses ToF-SIMS et XPS à différentes étapes de croissance afin d'en déduire un mécanisme et de préciser le rôle de l'eau. Ces analyses permettront également d'élucider des interrogations sur la composition des couches.

3.2 RESULTATS ET DISCUSSION

3.2.1 Influence des paramètres de synthèse sur l'épaisseur et les propriétés du ZIF-8

3.2.1.1 Influence de la pression partielle d'eau sur l'épaisseur

Dans un premier temps, l'influence de la pression partielle d'eau sur l'épaisseur de ZIF-8 formé a été étudiée. Pour cela, un cycle de synthèse a été réalisé sur plusieurs échantillons (coupons d'un même wafer recouvert de 50 nm de ZnO) et la pression de vapeur d'eau a été variée. La durée de mise en contact des réactifs appliquée ici est de 30 minutes ce qui est supérieure aux 5 minutes pour les cycles présentés au chapitre précédent.

La *figure 39* représente les épaisseurs de ZIF-8 estimées par ellipsométrie en fonction de la pression partielle d'eau. Pour les réactions sans humidité, seulement quelques nanomètres de ZIF-8 sont formés. L'augmentation de la pression partielle d'eau permet la formation de couches plus épaisses de 5 à une quarantaine de nanomètres.

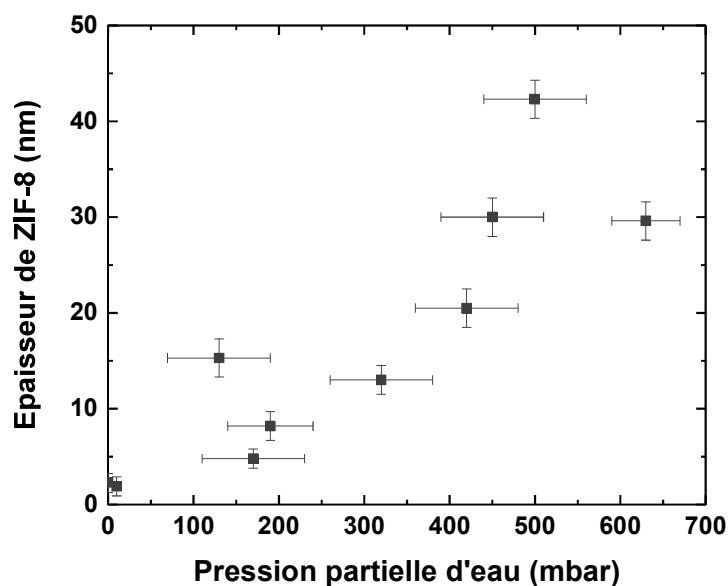


Figure 39 : Epaisseur de la couche de ZIF-8 formée (déterminée par ellipsométrie) en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau dans le réacteur. L'erreur en x représente la variation de la pression pendant les 30 min de synthèse. L'erreur sur l'épaisseur est l'incertitude sur le fit.

Afin d'étudier l'effet de l'humidité sur la croissance, des expériences ont été menées avec ajout d'air comprimé. Les durées d'exposition des réactifs sont de 2h pour cette série. Le *tableau 10* présente l'épaisseur de ZIF-8 formé pour 4 expériences dont la pression partielle d'eau a été fixée à 0 ou 400 mbar et de l'air comprimé a été ajoutée. La pression totale dans le réacteur est également indiquée. Dans les expériences 1 et 2 dans lesquelles la pression de vapeur d'eau est nulle, les épaisseurs de ZIF-8 formé sont inférieures à 3 nm. En revanche dans les expériences 3 et 4 une pression partielle d'eau de 400 mbar a été appliquée et des épaisseurs de ZIF-8 similaires, de l'ordre de 30 nm, sont obtenues. La pression partielle d'air comprimé ainsi que la pression totale n'ont pas d'influence visible sur l'épaisseur et donc sur la croissance des couches.

Tableau 10 : Epaisseur de ZIF-8 déterminée par ellipsométrie pour 4 échantillons dont la pression de vapeur d'eau et la pression totale ont été variées.

	1	2	3	4
P_{eau}	0	0	400	400
P_{air comprimé}	800	1000	500	800
P_{total}	800	1000	900	1200
Epaisseur de ZIF-8 (nm)	2,8	2,4	28,8	29,1

Ces expériences permettent donc bien de confirmer que l'ajout d'eau dans le réacteur est un élément clé qui permet de favoriser la croissance de la couche de ZIF-8.

3.2.1.2 Effet de la durée de réaction et de la température de consigne de la cuve de ligand sur l'épaisseur

L'impact de la durée de mise en contact des réactifs ainsi que la température de la cuve contenant la poudre de 2-méthylimidazole sur la croissance de ZIF-8 pour 1 cycle de croissance a ensuite été examiné.

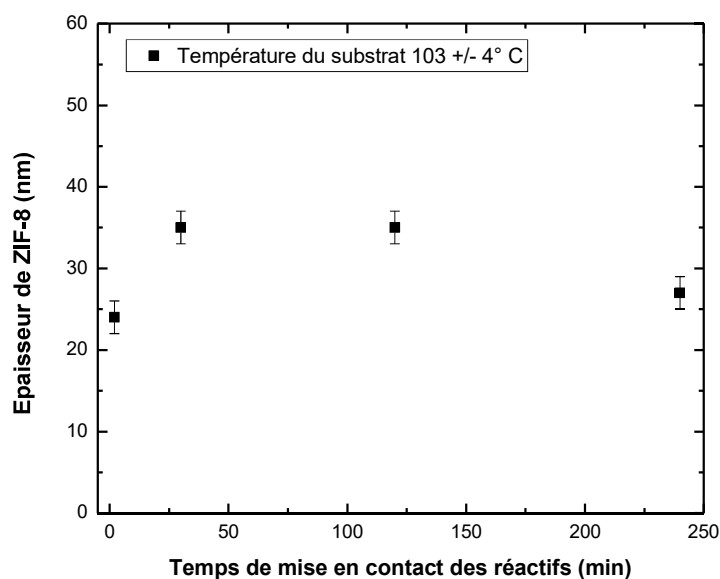


Figure 40 : Épaisseurs de ZIF-8 formées en fonction de la durée d'exposition des réactifs. Les barres d'erreurs sont les incertitudes sur les épaisseurs induit par le fit.

La *figure 40* regroupe les épaisseurs déterminées par ellipsométrie de ZIF-8 pour quatre échantillons en fonction de la durée d'exposition des réactifs. La pression partielle d'eau lors de ces expériences est de 650 +/- 50 mbar. Pour ces expériences la température du substrat est d'environ 103°C.

Les épaisseurs formées sont proches, autour de 25-35 nm. Cela signifierait que la cinétique de réaction est rapide pour des réactions en conditions humides et que les équilibres de réaction seraient atteints au bout de 2 minutes. Au-delà, l'augmentation de

la durée d'exposition des réactifs ne permet pas significativement d'augmenter la conversion du ZnO en ZIF-8.

Dans Cruz *et al.* la croissance de ZIF-8 en condition humide s'initie également instantanément et après 1 minute de réaction, 70% de l'épaisseur finale après 30 minutes de réaction est déjà formée⁷.

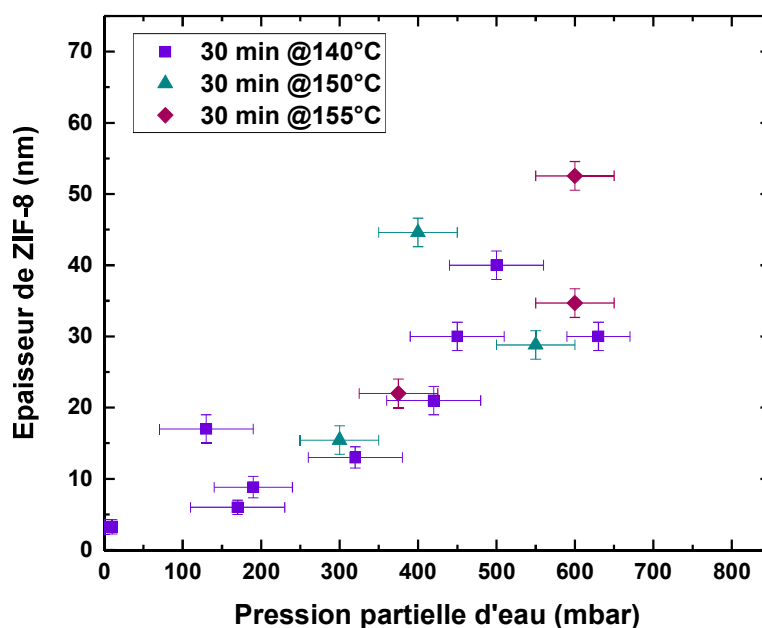


Figure 41 : Valeurs de l'épaisseur de ZIF-8 en fonction de la pression partielle d'eau. 3 températures de la cuve contenant le ligand ont été testées : 140, 150 et 155°C. Chaque point représente une donnée expérimentale. L'erreur sur l'épaisseur est l'incertitude du fit et la barre d'erreur sur la pression est la variation de la pression mesurée pendant la synthèse.

Ensuite, la température de la cuve de ligand a été variée dans le but d'observer l'influence de la pression partielle du 2-méthylimidazole sur l'épaisseur de ZIF-8 formé. La *figure 41* indique des épaisseurs de la couche de ZIF-8 formée en fonction de la pression partielle d'eau et pour trois températures de la cuve contenant le ligand. Les pressions de vapeur saturante du 2-méthylimidazole à 140, 150 et 155 °C sont respectivement d'environ 14, 25 et 33 mbar¹³. Malgré le facteur de 2,5 entre les pressions de vapeur saturante à 140 et 155 °C, l'influence de celle-ci sur l'épaisseur formée n'est pas visible. Si une influence de la pression de vapeur saturante du ligand existe, celle-ci est « masquée » par le manque de sensibilité de la mesure des paramètres et/ou par la pression partielle d'eau qui a un impact plus marqué.

3.2.1.3 Influence de la température

De par la conception du réacteur, et en particulier par la présence de deux endroits différents au sein du réacteur où les substrats peuvent être logés tout en étant exposés à la même atmosphère réactive, deux échantillons sont produits pour chaque synthèse, qui ne diffère que par leur température (103°C et 110°C). Les données obtenues pour le substrat chauffé à 103°C ont été présentées au chapitre précédent. Nous comparerons ici ces données avec celles obtenues sur les substrats chauffés à 110°, *ceteris paribus*.

La *figure 42* regroupe les résultats d'épaisseur de la couche de ZIF-8 produite en fonction du nombre de cycles pour deux températures de substrat. Les données en bleues sont celles qui ont été données chapitre précédent (c'est-à-dire à 103°C). L'épaisseur de la couche de ZIF-8 pour les échantillons avec une température de substrat de 110 °C augmentent avec le nombre de cycles comme c'est le cas pour les échantillons dont le substrat est plus froid. Cependant la vitesse de croissance est plus faible et une augmentation moyenne de 5 nm par cycles est cette fois-ci obtenue. La vitesse de croissance de ZIF-8 est donc en moyenne deux fois plus élevée pour une température de substrat d'environ 103 °C que pour 110 °C.

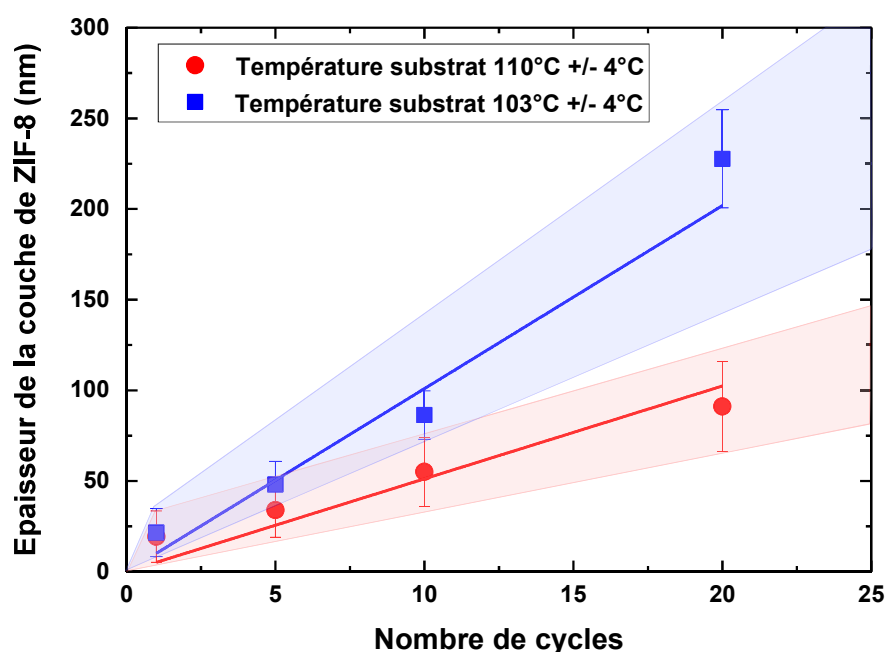


Figure 42 : Evolution de l'épaisseur de ZIF-8 en fonction du nombre de cycles pour deux températures de substrats (103 et 110° +/- 4°C respectivement en bleu et en rouge). Les points représentent une moyenne sur plusieurs échantillons.

Il y a cependant une grande et non négligeable variabilité dans ces résultats et qui est due aux difficultés de reproduire des conditions identiques dans le réacteur (température du substrat à +/- 4 degrés, et pression partielle de vapeur d'eau de 400 mbar +/- 100).

Les zones délimitées en bleu et rouge sur le graphique essaient de rendre compte de la variabilité des résultats. Celle-ci reste néanmoins compréhensible pour un réacteur expérimental à cette échelle et surtout non automatisé.

Une croissance favorisée pour le substrat à 103 °C peut s'expliquer par le fait qu'une température plus basse du substrat permet une meilleure condensation des espèces réactives à la surface de celui-ci et favorise ainsi la réaction. Cela va dans le sens de Cruz *et al.*, qui, dans leur configuration de réacteur, préconisent une température de 80 °C pour le substrat et de 120 °C pour les murs afin d'avoir une croissance optimale⁷.

Reif *et al.* ont étudié l'influence de la température sur le taux de conversion du ZnO en ZIF-8 lors de la réaction en phase vapeur sans ajout d'eau¹⁴. Dans leur cas, le ZnO a été déposé préalablement par spray-coating sur un substrat en acier et celui-ci est placé dans une enceinte sous vide au-dessus de poudre de 2-méthylimidazole. A priori, aucune différence de température n'est appliquée entre le substrat et les murs du réacteur. Le taux de conversion est relevé pour des températures entre 25 et 130 °C pour un temps de conversion fixe de 24h. Le taux de conversion augmente de façon exponentielle en fonction de la température passant de 2,8 % à 25°C à 88,3 % à 130°C. Leur hypothèse est qu'en augmentant la température, la pression de vapeur du ligand ainsi que la vitesse de réaction augmentent de sorte que le front se déplace plus profondément dans la couche de ZnO. De plus la couche de ZnO n'est pas dense et est constituée de nanoparticules de ZnO ce qui entraîne une plus grande surface spécifique accessible par les molécules de ligand pour réagir. Il est important de relever que dans leur cas, aucun ajout de vapeur d'eau n'est effectué lors de la réaction et les temps de conversion sont très longs. De manière générale, les réactions de conversion en réacteur fermé sans ajout d'eau sont généralement réalisées avec des temps de conversion élevés (12-24 h) et des températures assez importantes¹⁵⁻¹⁷ Tanaka *et al.* réalisent par exemple la réaction en autoclave à des températures comprises entre 145 et 180°C¹⁷.

L'influence de l'ajout de vapeur d'eau sur les épaisseurs obtenues a donc été établie phénoménologiquement. La pression d'eau a été démontrée déterminante dans la croissance, contrairement à la pression totale ou à la durée de réaction, bien qu'elle ne fasse pas partie des réactifs dans l'équation bilan. Son effet reste néanmoins dépendant et sensible aux variations de la température du substrat et une température du substrat trop élevée ralentie significativement la vitesse de réaction. De plus, dans le cas de la température, la loi des équilibres pourrait suggérer une augmentation de la vitesse de réaction en augmentant la température puisque l'eau est un produit de la réaction mais c'est l'effet inverse qui est observé. Le reste du chapitre s'attachera à étudier le mécanisme qui pourrait expliquer, du moins en partie, ces résultats.

3.2.2 Compréhension de la croissance et proposition d'un mécanisme

Dans l'optique de comprendre le mode de croissance des couches de ZIF-8 à partir de ZnO, des analyses à différents stades de croissance ont été réalisées.

3.2.2.1 Méthodologie de l'étude du mécanisme réactionnel

Deux techniques de caractérisations de surface ont été employées afin d'étudier le mécanisme de croissance des couches de ZIF-8. Il s'agit de la spectroscopie des photoélectrons X et de la spectrométrie de masse d'ions secondaires avec détection à temps de vol. En abrasant la surface des échantillons, il est possible de réaliser des analyses en profondeur pour les deux techniques.

La spectroscopie des photoélectrons X (XPS) est une technique d'analyse de surface qui permet l'identification des éléments chimiques d'un matériau et de leurs environnements de liaisons. Le principe repose sur l'interaction d'un rayonnement X avec l'échantillon. Elle permet d'accéder directement à l'énergie de liaisons des niveaux électroniques de cœur et de valence. L'énergie de liaison d'un niveau de cœur est spécifique à l'atome et renseigne sur l'état chimique des composés. La distribution en énergie des électrons de valence donne des informations sur la nature des liaisons chimiques et sur la

structure électronique du système¹⁸. Le spectre XPS obtenu nous donne l'intensité du signal mesuré en fonction de l'énergie de liaison des photoélectrons. Consultez l'*annexe 5* pour plus de précisions sur les conditions expérimentales.

La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol ou Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) est une technique basée sur la mesure par spectrométrie de masse de la composition de la matière pulvérisée par un faisceau d'ions, d'amas ionisés ou de particules d'énergie modérée (inférieure à 20 keV)¹⁹. La spécificité de la détection à mesure du temps de vol réside dans le fait que le faisceau primaire est pulsé sous forme de pulses très courts qui servent de temps zéro pour le détecteur qui enregistre la totalité des ions secondaires qu'il reçoit en fonction du temps. Deux modes d'analyse sont possibles, le mode statique qui analyse la surface de l'échantillon et le mode dynamique qui permet une analyse dans l'épaisseur de la couche. En effet, un second faisceau d'ions primaires peut être utilisé pour abraser progressivement la surface du matériau. Un profil de concentration des ions en fonction de la profondeur est alors déterminé avec une résolution de l'ordre du nanomètre. C'est ce dernier mode qui sera utilisé dans cette étude. Des conditions de mesures douces détaillées en *annexe 6* ont été sélectionnées pour préserver la résolution en profondeur et la conservation de l'information chimique.

Plusieurs couches synthétisées sur des substrats de silicium et représentant différentes étapes de croissance ont été étudiées via ces deux techniques. Il s'agit de :

1. *ZnO* ;
2. *ZnO + MeIM-H*, un échantillon de ZnO exposé au ligand en phase vapeur sans humidité (1 cycle condition sèche) ;
3. *ZIF-8@1 cycle* ;
4. *ZIF-8@3 cycles* ;
5. *ZIF-8@5 cycles*, non remis à l'air, stocké sous atmosphère inerte en boîte-à-gant avant analyse.
6. ZIF-8 poudre commerciale (Basolite® Z1200) de Sigma Aldrich

Pour les échantillons de 1 à 4, ceux-ci ont été stockés sous azote après synthèse mais ils ont été exposés à l'atmosphère pendant une courte période. L'échantillon 5 a été stocké sous argon et transféré à l'aide d'une valise sans remise à l'air. Les échantillons couches minces seront indiqués en italique et pour le distinguer l'échantillon *ZIF-8@5*

cycles sera marqué en gras. L'ensemble des échantillons ont été analysé après fabrication (c'est-à-dire sans étape d'activation).

Dans un premier temps, les résultats des analyses de surface sur l'échantillon de ZnO, de la poudre de ZIF-8 commerciale et sur la couche de *ZIF-8@3 cycles*, qui est pris comme résultat le plus caractéristique du procédé développé dans cette thèse seront d'abord détaillés. Dans un second temps les résultats sur *ZnO+MeIM-H*, *ZIF-8@1 cycle* et sur *ZIF-8@5 cycles* en profondeur seront présentés et on comparera les résultats avec les autres échantillons dans le but de comprendre comment se déroule la croissance des couches pendant le procédé.

3.2.2.2 Analyse des couches de référence

Analyses XPS

La figure 43 présente les spectres XPS généraux sur une large gamme d'énergie (0-1100 eV) des échantillons de *ZnO* et *ZIF-8@3 cycles* ainsi que sur de la poudre de ZIF-8 commercial.

Trois éléments principaux sont obtenus dans le cas du *ZnO* : le zinc, l'oxygène et le carbone. Dans les spectres de ZIF-8, on voit apparaître l'azote en plus des autres éléments Zn, C et O qui sont toujours présents, la contribution de ce dernier étant plus faible que pour le ZnO.

En se basant sur les conditions de mesure (dont l'angle d'analyse de 45°) et la densité théorique du ZIF-8, la profondeur du matériau sondée par les photoélectrons est d'environ 6-10 nm pour l'échantillon *ZIF-8@3 cycles*, ce qui est inférieure à l'épaisseur de la couche de ZIF-8 estimée par ellipsométrie et qui est de 20 nm. La couche de ZnO présente en dessous de celle de ZIF-8 n'est donc a priori pas analysée.

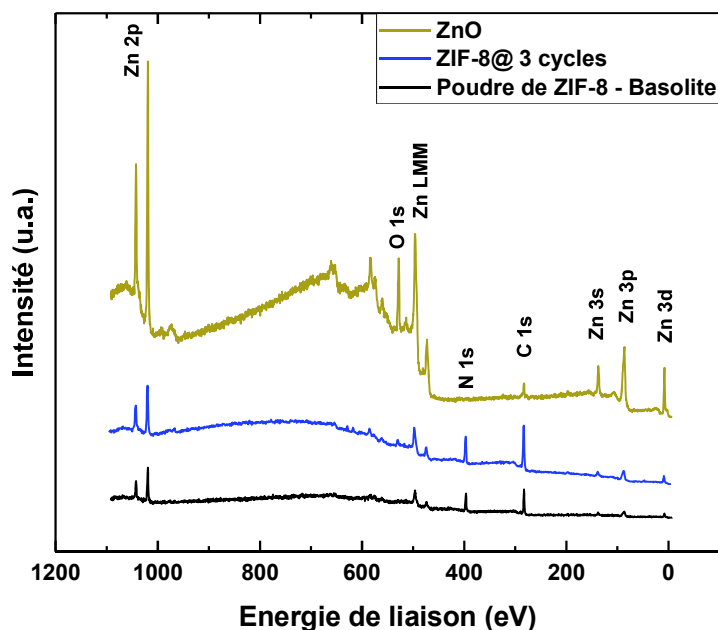


Figure 43 : Surveys XPS des échantillons de référence ZnO, ZIF-8@3 cycles et de la poudre de ZIF-8 Basolite.

L'hydrogène n'étant pas détecté en XPS, les éléments attendus pour les deux composés ZnO et ZIF-8 sont bien présents.

Des mesures hautes résolutions ont été réalisées pour les zones d'énergies de liaisons des pics d'intérêts à savoir C 1s, N 1s, Zn 2p et O 1s pour les trois échantillons.

Le *tableau 11* regroupe les contributions de chaque élément ainsi que les rapports atomiques pour les échantillons de référence obtenus à partir des scans haute résolution. Ces contributions ont été normalisées avec la concentration en Zn. Concernant le ZnO on obtient la stœchiométrie très proche de celle attendue de 1 : 1 pour Zn : O. La présence de carbone à la surface du ZnO peut être en partie due à de la contamination organique de surface ou à des carbones issus du procédé de dépôt ALD (le précurseur de zinc, diéthylzinc, contenant une partie organique), comme il a été évoqué en introduction de ce chapitre.

Les rapports atomiques C/N pour les ZIFs sont respectivement pour la couche mince et la poudre de 2,8 et 2,3. Ces valeurs sont supérieures mais assez proches de celle théorique de 2. La concentration en carbone plus importante peut être également attribuée à la contamination organique de surface ou à des molécules organiques adsorbées dans la porosité du ZIF-8. Cette contamination est plus importante dans le cas de la couche mince que pour la poudre ZIF-8 commerciale. La même tendance est observée pour l'oxygène.

Le rapport atomique N/Zn est d'environ 2,9 aussi bien pour le ZIF-8@3 cycles que pour la Basolite ; alors que le ratio théorique est de 4. Ces surfaces seraient donc enrichies en terminaisons zinc non reliés à des groupements imidazoles comme cela a déjà été observé et décrit par Sharma *et al.*^{20,21}

Tableau 11 : Contributions et rapports atomiques pour les échantillons de référence ZnO et ZIF-8 couche mince et poudre, déterminés par XPS.

Echantillons	Contributions atomiques				Rapports	
	C 1s	N 1s	O 1s	Zn 2p	C/N	N/Zn
ZnO	0,4	0	1,0	1	-	-
ZIF-8@3 cycles	8,3	2,9	0,5	1	2,8	2,9
ZIF-8 poudre Basolite	6,5	2,9	0,3	1	2,3	2,9
<i>ZIF-8 théorique C₃H₁₀N₄Zn</i>	<i>8</i>	<i>4</i>	<i>0</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>4</i>

La *figure 44* regroupe les principaux spectres de haute résolution pour le ZnO et l'échantillon *ZIF-8@3 cycles* ainsi que les déconvolutions et l'attribution des différentes contributions. Pour ces spectres de surface, la calibration a été faite en ajustant la position du pic du carbone C-C, C-H à 284,8 eV afin de tenir compte des éventuels effets de charge. La détermination des différentes contributions est basée sur la position et la largeur à mi-hauteur des pics déconvolués. La largeur à mi-hauteur est couramment désignée FWHM en anglais pour full width at half maximum.

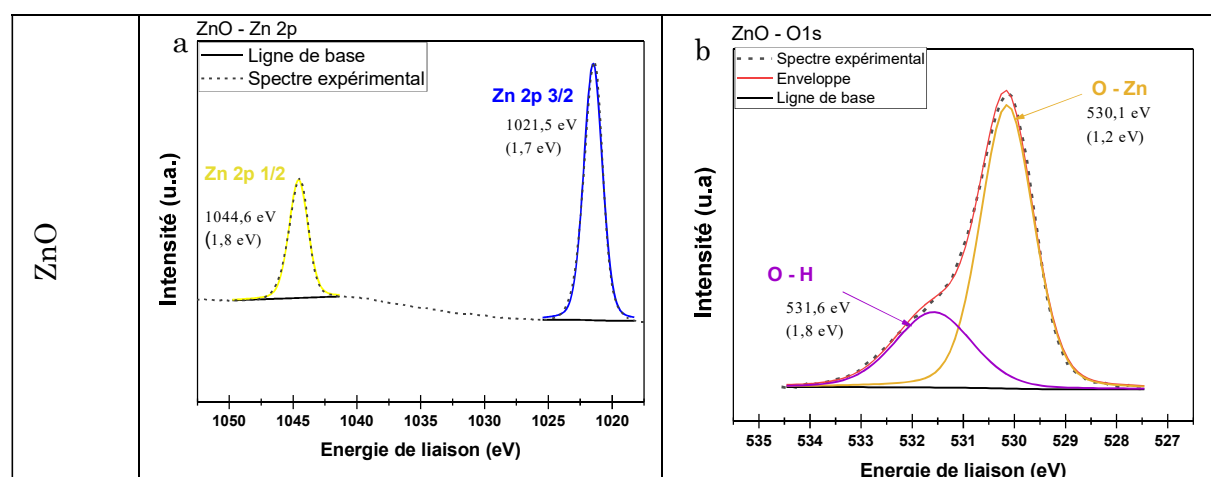
La région O 1s du ZnO révèle deux contributions. Une première centrée à 530,1 eV (FWHM de 1,2 eV) qui est attribuée aux O²⁻ (O(II)) dans le réseau hexagonal du ZnO Wurzite et donc à la liaison Zn-O. Une seconde à 531,6 eV (FWHM de 1,8) peut être attribuée à la présence de lacunes d'oxygène (O(I)), à des défauts dans la structures Zn-O et qui sont principalement des groupements hydroxyles^{4,22,23}. Cette région vers 531,6 eV pourrait également correspondre à des liaisons Zn-carbonates^{21,24} qu'il n'est pas possible de fitter avec une autre contribution du fait de la superposition de la position des signaux. On peut cependant affirmer que la surface de la couche de ZnO déposée par ALD contient naturellement des terminaisons/groupements Zn-OH. Cette couche d'hydroxyde a pu être formée lors du dépôt ALD à 150°C (comme mentionné dans l'introduction de ce chapitre) ou alors lors de la mise à l'atmosphère de l'échantillon²⁵. Il est possible de s'appuyer sur un indicateur proposé en littérature, le degré d'hydroxylation, qui est le rapport entre l'aire de la contribution Zn-OH (O(I)) et celle de Zn-O (O(II)). Ce rapport est ici de 0,42 pour la surface de l'échantillon. Cette présence d'hydroxyde a déjà été observée dans la

littérature^{1,25} et il a été montré qu'en diminuant la température lors du dépôt ALD, ce rapport augmentait de manière significative. Il est par exemple de 1,4 pour un ZnO déposé à 80°C par ALD⁸. A noter que ce pic contient probablement également une contribution liée à la présence de carbonates et peut donc être dans certains cas surévaluer.

La région C 1s du ZnO présentée *figure 44 (c)*, peut être décomposée en plusieurs composantes. La principale à 284,8 eV est les carbones C-C aliphatiques et C-H et les deux autres sont attribués à des carbonates (286,1 et 289 eV)².

La région O 1s de la couche de ZIF-@3 cycles est quant à elle moins intense et peut être décomposée en deux contributions. Une à 531,5 eV attribuée à des carbonates et des hydroxyles liés au Zn du ZIF-8²¹. Une plus petite contribution à une énergie de liaison plus élevée (533 eV) est attribuée à des espèces chimisorbées comme de l'eau ou des carbonates. Aucun résidu de ZnO n'est présent à la surface du ZIF-8 comme le montre l'absence de contribution O-Zn vers 530 eV²⁴.

Les positions des deux pics de Zn2p $\frac{3}{2}$ et Zn2p $\frac{1}{2}$ sont respectivement de 1021,5-1044,6 eV et 1021,8-1044,8 eV pour le ZnO et le ZIF-8@3cycles. La distance entre les pics 2p $\frac{3}{2}$ et 2p $\frac{1}{2}$ de Zn (de 23,1 et 23 eV) confirme l'état de valence +2 dans les deux échantillons comme cela est attendu^{26,27}.



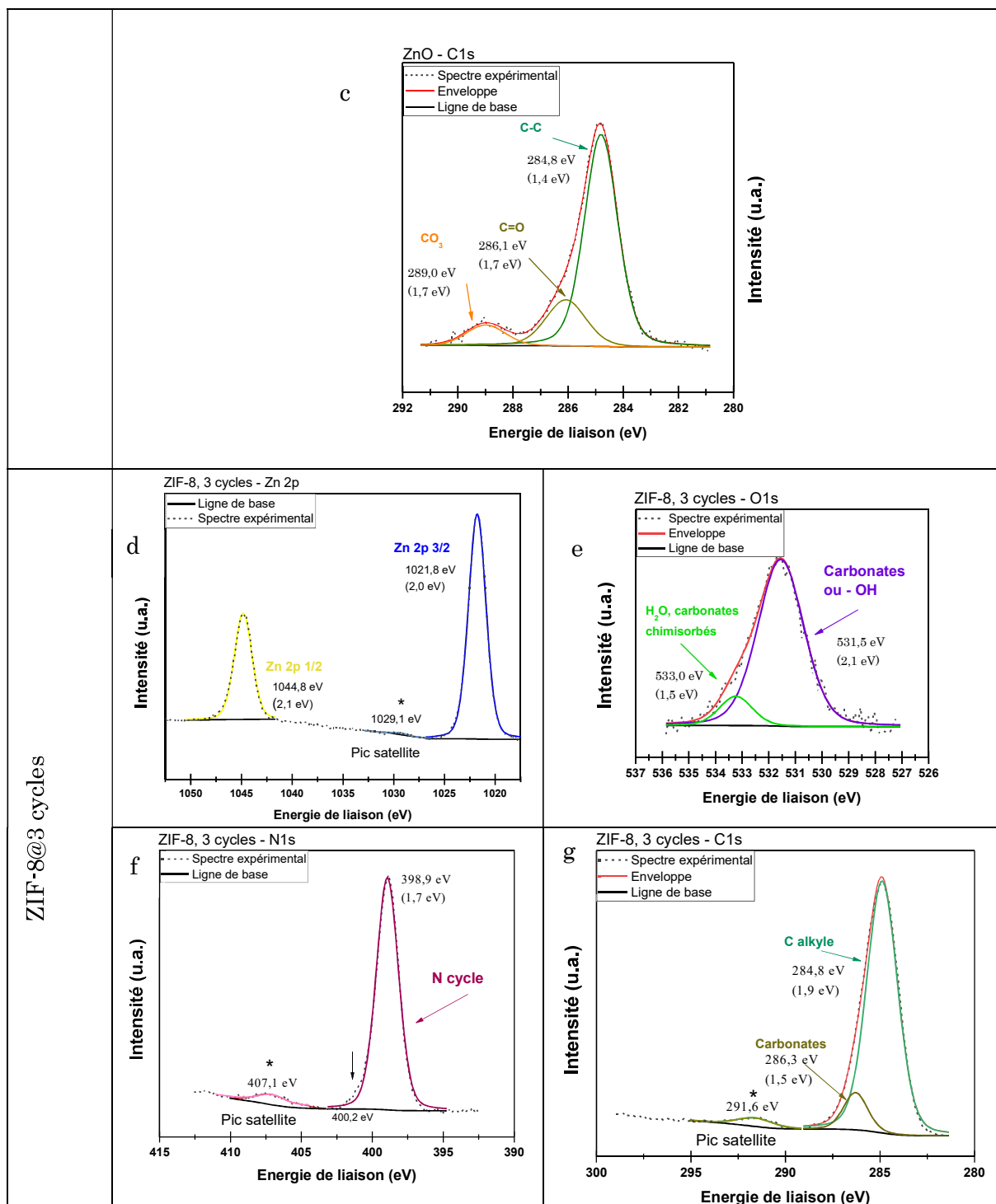


Figure 44 : Spectres XPS haute résolution pour le ZnO : Zn 2p (a), O 1s (b) et C 1s (c) et pour le ZIF-8@3 cycles : Zn 2p (d), O 1s (e), N 1s (f) et C 1s (g). Les déconvolutions des différents pics sont réalisées et les différentes contributions ainsi que les lignes de bases prises en compte sont représentées.

Le pic principal de la région N 1s du ZIF-8@3 cycles étant symétrique, il a été choisi d'ajuster le pic uniquement avec une seule contribution attribuée aux liaisons N-Zn et N-

C du ligand présent dans la structure du ZIF-8²⁰. Une petite contribution supplémentaire semble être présente à 400,2 eV (indiquée par une flèche sur la *figure 44 (f)*) et est probablement également due aux liaisons azotes des groupements imidazolates²⁷.

Le spectre C 1s peut être décomposé en deux contributions : une principale à 284,9 eV qui est attribuée au carbone alkyle (liaisons C-C et C-H) du 2-méthylimidazolate dans la structure ZIF et une plus petite à plus haute énergie qui est attribuée aux carbonates de contamination^{20,21}. Ceci est cohérent avec le fait que les carbonates sont présents à la fois dans les régions C 1s et O 1s.

L'apparition de pics satellites pour les pics de niveau de cœur de Zn $2p_{\frac{3}{2}}$, N 1s et C 1s après conversion dans le ZIF-8 confirme la présence du ligand déprotoné. En effet, ces pics satellites sont attribués à la conjugaison π délocalisée ($\pi \rightarrow \pi^*$) dans le réseau ZIF-8^{28,29}.

Pour conclure sur les analyses préliminaires XPS sur la surface des échantillons de référence :

- Les éléments détectés pour le ZnO et le ZIF-8 ainsi que la déconvolution des pics et la présence de pics satellites confirment la nature des composés.
- Même si la stoechiométrie du rapport Zn : O (1:1) est observée pour la surface du ZnO, la présence de groupements hydroxyles et de contamination organique a été montrée.
- La teneur en azote plus faible que celle théorique pour le ZIF-8 indique une contamination de surface et des terminaisons zinc qui ne sont pas liées aux imidazolates.

Analyses ToF-SIMS

Des profils en profondeur ont été réalisés sur les trois échantillons de référence, ZnO, basolite et ZIF-8@3 cycles par spectrométrie de masse à temps de vol.

La *figure 45* représente un profil en profondeur typique du ZnO synthétisé par ALD avant réaction et du ZIF-8 après 3 cycles de conversion. La Basolite commerciale n'a pas été analysée car la mesure de poudre demande un mode d'observation particulier en ToF-SIMS et les résultats n'auraient pas été comparables avec ceux des couches minces.

L'intensité de quelques ions élémentaires est tracée en fonction du temps d'abrasion. Cette intensité traduit l'évolution de l'aire des pics choisis dans le spectre de masse en fonction du temps. Les intensités de seulement quelques anions caractéristiques du comportement de l'ensemble des ions détectés seront représentées pour plus de clarté. Pour un temps d'abrasion nul, l'extrême surface est pulvérisée par les ions primaires et les premières couches atomiques sont sondées puis lorsque le temps d'abrasion augmente la couche est examinée en profondeur.

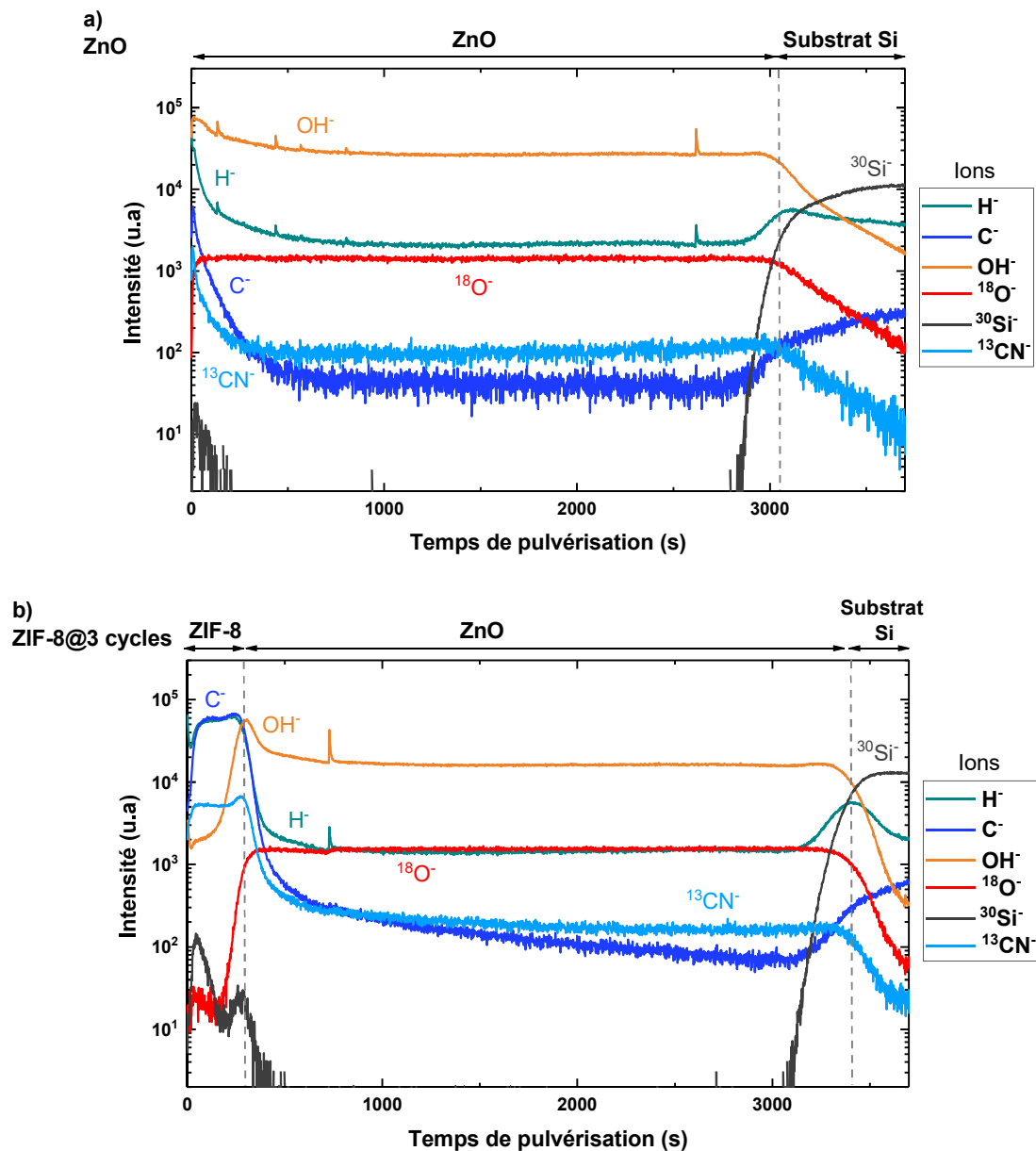


Figure 45 : Profil en profondeur d'ions élémentaires pour l'échantillon de ZnO (a) et de ZIF-8@3 cycles (b).

Pour l'échantillon de ZnO, on remarque d'abord une large zone allant de 0 à 3100 s de temps de pulvérisation riche en ions OH^- , H^- et $^{18}\text{O}^-$. A l'extrême surface, pour des temps d'abrasion en dessous de 200 s, les ions C^- et $^{13}\text{CN}^-$ sont également présents de façon notable. Les ions $^{13}\text{CN}^-$ se forment par recombinaisons dans le ToF-SIMS et sont utilisés ici pour caractériser la présence d'azote dans les couches. Ceux-ci proviennent principalement de contamination de surface. Vers 3000 s, une zone d'interface est observée et l'augmentation des ions $^{30}\text{Si}^-$ indiquent que la couche de 50 nm de ZnO a été entièrement abrasée et que l'on observe maintenant le substrat à base de silicium. Les ions OH^- et H^- sont plus intenses en surface de l'échantillon avant de se stabiliser après 300 secondes d'abrasion contrairement aux ions $^{18}\text{O}^-$. Cela signifie que la surface de la couche de ZnO est enrichie en groupements hydroxyles vis-à-vis du cœur (bulk). Ces groupements sont également visibles en XPS comme il a été montré avec le spectre O1s du ZnO. Il semblerait d'autre part que le ZnO massif comporte également des groupements hydroxyles en grand nombre au vu de l'intensité du signal des OH^- dans la couche qui est de l'ordre de 2×10^{-4} . Il n'est cependant pas possible de quantifier le degré d'hydroxylation avec la méthode du SIMS comme il a été fait en XPS car la technique ne permet pas de compter les liaisons du matériau sondé, des recombinaisons étant possibles à l'intérieur de l'instrument d'analyse¹⁹.

Pour l'échantillon ZIF-8@3 cycles (*figure 45 (b)*), il est possible de distinguer 3 zones : une première zone riche en ions C^- , H^- et $^{13}\text{CN}^-$ de 0 à 250 s, une deuxième où les ions OH^- , H^- et $^{18}\text{O}^-$ sont les plus intenses et une dernière où l'intensité de $^{30}\text{Si}^-$ augmente passé 3200 s tandis que les autres diminuent. Les trois couches attendues (ZIF-8/ZnO/substrat Si) sont donc bien identifiables. En revanche, de façon moins attendue, dans la zone d'interface entre la couche de ZIF-8 et celle de ZnO (de 250 à 400 s environ) l'intensité des ions OH^- est plus intense marquant « une bosse » avec un maximum autour de 350 s ce qui pourrait indiquer un enrichissement local de groupements hydroxyles à cet endroit de l'empilement. Les ions OH^- sont également présents dans la zone associée à la couche de ZIF-8 en dessous de 250 s d'abrasion. Ce point sera discuté dans la section discussion de ce chapitre. La largeur assez importante de cette zone correspondant à 150 s d'abrasion pourrait s'expliquer par les rugosités de surface et de l'interface.

D'autres ions sont représentés *figure 46*. Il s'agit des anions $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2^-$, $\text{ZnC}_4\text{H}_5\text{N}_2^-$, $^{67}\text{ZnO}^-$, ZnOH^- et de nouveau $^{30}\text{Si}^-$. La première couche sondée par le canon d'ion est bien la couche à base de ZIF-8 comme le montre la présence de MeIM^- ($=\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2^-$) et de Zn-MeIM^- ($=\text{ZnC}_4\text{H}_5\text{N}_2^-$). Dans cette zone l'intensité des ions $^{67}\text{ZnO}^-$ et de ZnOH^- n'est pas nulle

et augmente au fur et à mesure que l'on s'approche de l'interface. Les ions $^{30}\text{Si}^-$ sont également présents dans cette zone mais sous forme de traces.

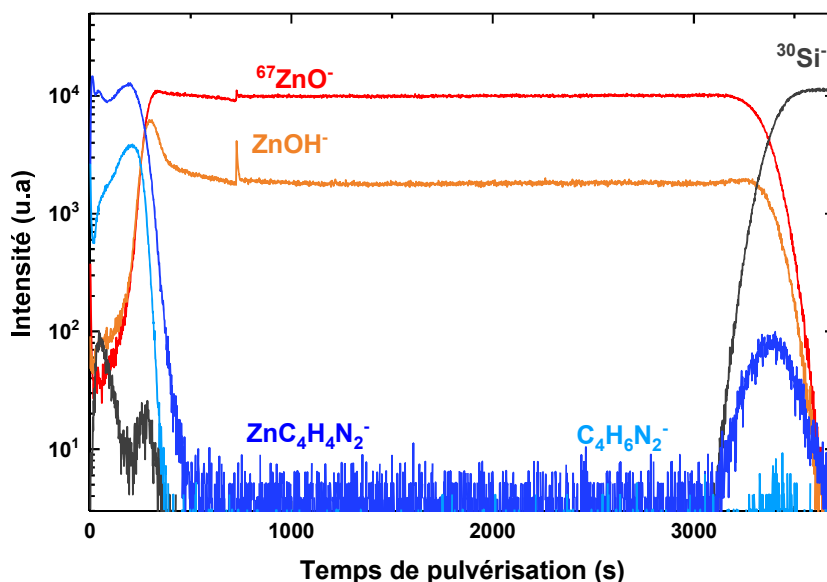


Figure 46 : Profil en profondeur d'ions caractéristiques de l'échantillon *ZIF-8@3 cycles*

$^{67}\text{ZnO}^-$ et ZnOH^- sont effectivement présents dans la couche de ZnO qui n'a pas été consommée. Une augmentation de $\text{Zn}\cdot\text{OH}^-$ similaire à celle des ions OH^- à l'interface est également visible. Le fait que cette bosse ne soit pas présente pour les ions $^{18}\text{O}^-$, $^{67}\text{ZnO}^-$ et H^- semble aller dans le sens d'une concentration locale plus importante en groupements hydroxyles et non à un effet de mesure inhérent à la technique.

3.2.2.3 Etude rôle de l'eau

Maintenant que les résultats obtenus sur les échantillons de référence ont été décrits, deux échantillons sont analysés afin de voir l'influence de la présence d'humidité sur les propriétés des couches: il s'agit d'un substrat ZnO exposé à un cycle de vapeur sans ajout d'eau (*ZnO + MeIM-H*) et d'un échantillon issu d'un cycle avec vapeur d'eau (*ZIF@1 cycle*).

La *figure 47* présente les profils en profondeur obtenus par ToF-SIMS pour les anions représentatifs des échantillons *ZnO*, *ZnO + MeIM-H* et *ZIF@1 cycle*. Pour l'échantillon *ZnO + MeIM-H*, la présence de $C_4H_6N_2^-$ et de $ZnC_4H_5N_2^-$ pour des temps d'abrasion très courts (environ de 0 à 25 s d'abrasion) dénote la présence d'une couche métallo organique en lien avec du ZIF-8 ultrafine. Cette couche est trop fine pour être estimée en ellipsométrie. Il est d'ailleurs possible que seulement quelques nuclei de ZIF-8 ne soient formés sans qu'une couche continue ne soit présente. L'interface riche en $ZnOH^-$ est toujours présente pour cet échantillon.

Ensuite, le profil de l'échantillon *ZIF@1 cycle* est similaire à celui de l'échantillon *ZIF@3 cycles* décrit dans le paragraphe précédent. Le comportement ainsi que les valeurs des intensités des anions sont très proches. La seule différence est que la zone riche en anions caractéristiques du ZIF-8 ($C_4H_6N_2^-$ et $ZnC_4H_5N_2^-$) est plus restreinte et s'étend de 0 à 200 s d'abrasion. Cela est cohérent avec le fait que la couche obtenue pour 1 cycle est plus fine que celle pour 3 cycles. En effet la durée d'abrasion dépend de l'épaisseur et de la densité de la couche et l'ellipsométrie donne une épaisseur d'environ 25 nm pour le *ZIF-8@1 cycle* contre 32 nm pour l'échantillon *ZIF-8@3 cycles* (*figure 46*).

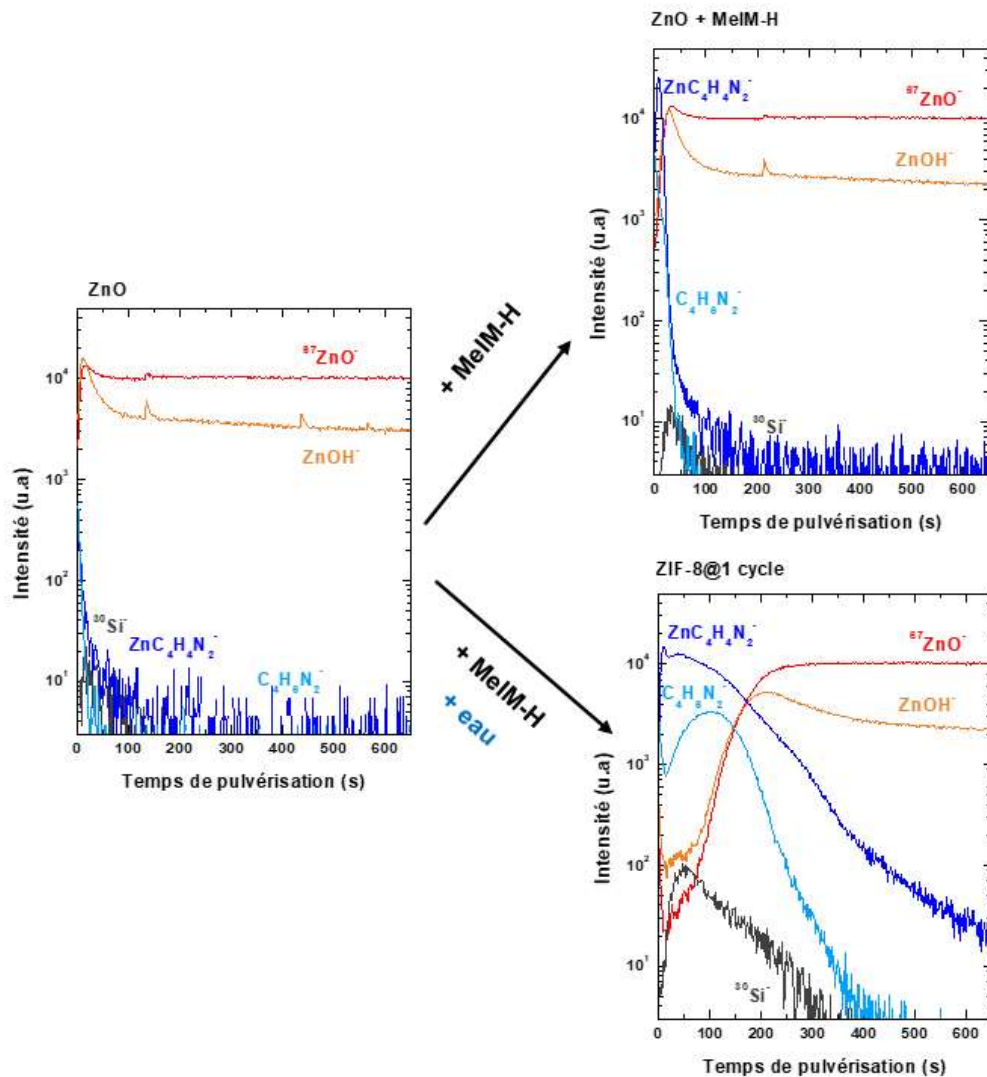


Figure 47 : Profils en profondeur des anions représentatifs des couches de l'échantillon de ZnO (a), de l'échantillon $ZnO + MeIM-H$ (b) et du $ZIF-8@1\ cycle$ (c) pour des durées d'abrasion de 1000s obtenus par ToF-SIMS.

On remarque que la « bosse » $ZnOH^-$ est présente pour les deux échantillons. Dans le cas de l'échantillon $ZIF-8@1\ cycle$, la forme est différente, plus étalée en profondeur. Cela pourrait être dû à la rugosité de l'échantillon entraînant une interface plus étendue sur le graphique. Cela semble se confirmer par la pente douce de la décroissance de l'intensité des ions $C_4H_6N_2^-$ et $ZnC_4H_5N_2^-$. La *figure 48* cherche à comparer les aires des pics $ZnOH^-$ pour les 3 échantillons de la *figure 47*. L'échantillon $ZIF-8@1\ cycle$ semble contenir légèrement plus de $ZnOH^-$ que le $ZnO+MeIM-H$ mais cette différence n'est que de 11 %. Le ZnO et $ZnO +MeIM-H$ ont des aires très proches.

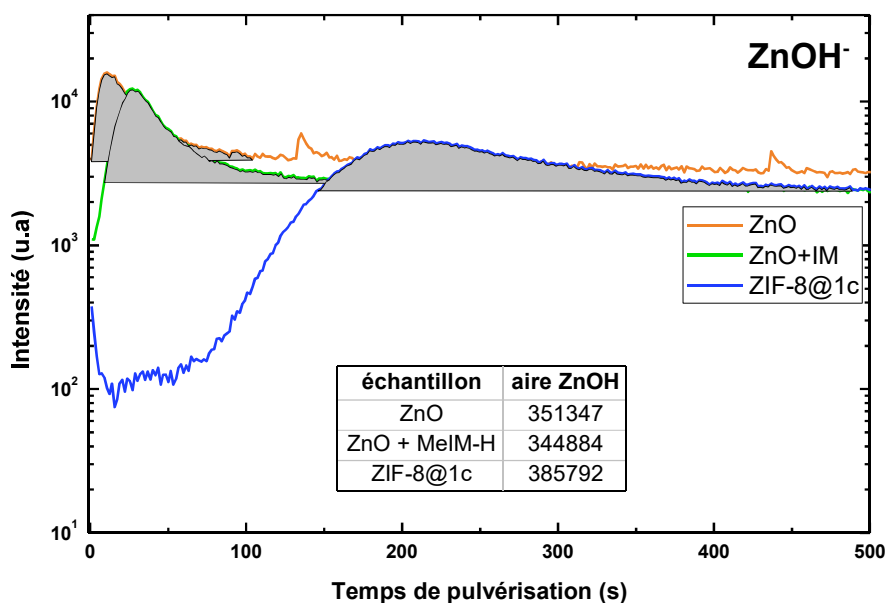


Figure 48 : Intégration des « bosses » ZnOH^- issues de l'analyse ToF-SIMS à l'interface des trois échantillons.

Les questions qui se posent alors sont : Quelle est l'origine de cet enrichissement en groupements hydroxyles à l'interface ? Est-ce que ces groupements se forment durant la réaction de formation de la couche ou lors de la remise à l'air de l'échantillon en réaction avec l'humidité de l'air ambiant ?

Pour répondre à cette dernière question, une analyse en profondeur par XPS d'un échantillon 5 cycles (*ZIF-8@5 cycles*) qui a été synthétisé et conservé sous atmosphère inerte (boîte à gant Argon) et transféré sans mise en contact avec l'atmosphère a été réalisée. *NB* : Les conditions d'abrasion étant différentes dans le cas du ToF-SIMS et de l'XPS, il n'est pas possible de comparer les courbes sur une même échelle de temps de pulvérisation. Les résultats sont présentés *figure 49*.

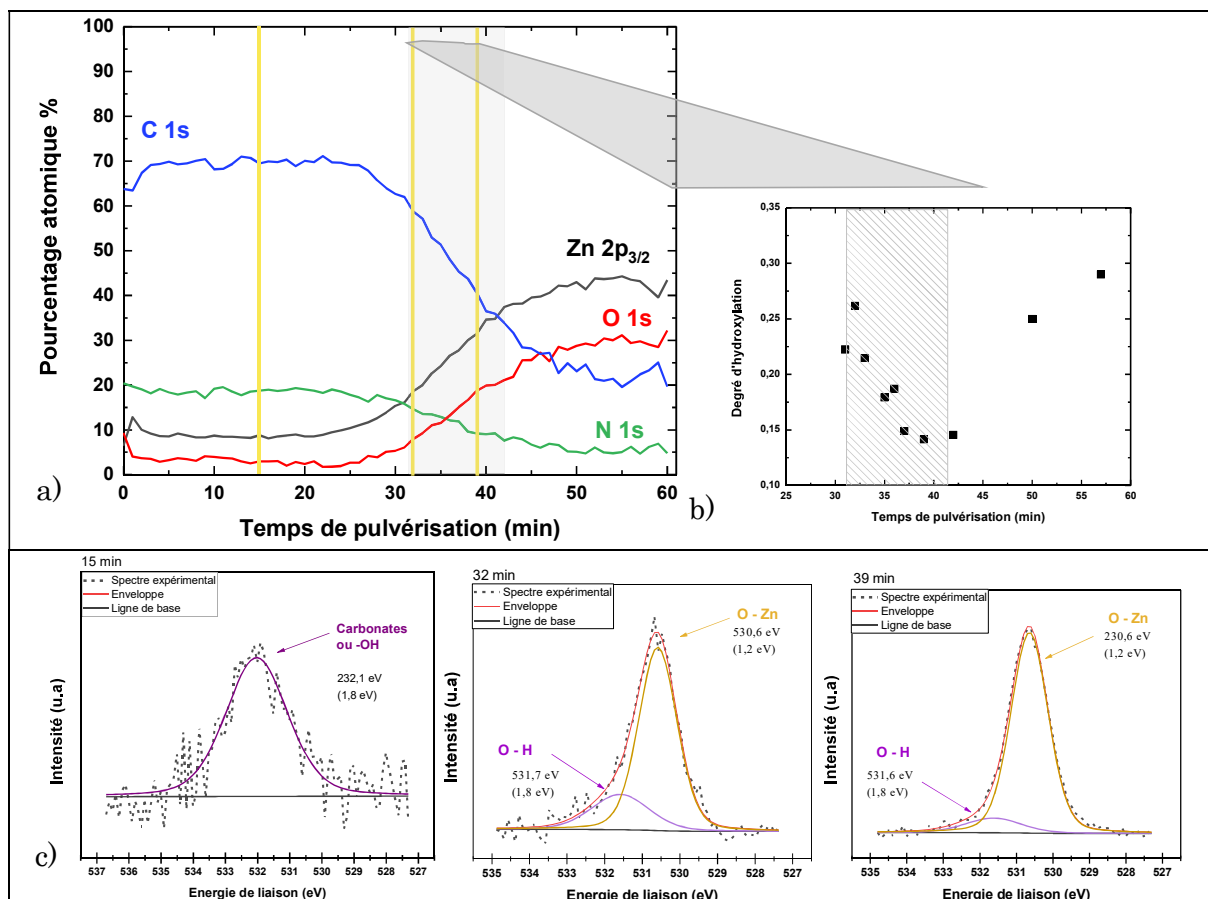


Figure 49 : Analyse XPS en profondeur de l'échantillon **ZIF-8@5 cycles** conservé sous atmosphère inerte avant analyse. a) concentration des éléments en fonction du temps de pulvérisation, b) degré d'hydroxylation calculé pour les spectres de l'interface, c) scan haute résolution et déconvolution des spectres O 1s à différents temps d'abrasion (15, 32 et 39 min).

La *figure 49 a)* représente le pourcentage atomique de chaque élément en fonction du temps de pulvérisation. De 0 à 30 min la couche de ZIF-8 est d'abord sondée. Les rapports atomiques obtenus : $C_{7,7}N_{2,1}O_{0,3}Zn$ se rapprochent de celui théorique pour le ZIF-8 (C_8N_4Zn) mais l'azote est toujours en dessous de la valeur attendue. De 31 à 42 min une zone d'interface est ensuite observée (en grisée sur le schéma) puis la couche de ZnO riche en Zn et O est analysée.

Les spectres O 1s de l'interface ont été déconvolués en deux composantes comme cela a été fait *figure 44 b)*. Des spectres O 1s à trois endroits caractéristiques (15, 32 et 39 min d'abrasion) sont montrés *figure 49 c)*. Le premier spectre à 15 min d'abrasion est représentatif des scans O 1s la couche de ZIF-8. Contrairement au spectre de la *figure 44 e)* de l'échantillon examiné en surface et qui a été remis à l'air, les espèces chimisorbées ne sont pas visibles et le spectre peut être déconvolué en un seul pic qui peut être des carbonates ou des -OH. Le degré d'hydroxylation a été calculé à différents temps d'abrasion à partir de l'interface et tracé (*figure 49 b)*). Pour rappel cet indicateur est le rapport

entre l'aire de la contribution O-H (et sûrement une partie de carbonates) et celle de la contribution O-Zn. Le degré d'hydroxylation décroît à partir du maximum mesuré au début de l'interface entre le ZIF-8 et le ZnO (0,27) jusqu'à la fin de celle-ci. Ensuite, dans le ZnO bulk il redevient plus important (0,25-0,29). Ces valeurs sont inférieures à celles mesurées pour la surface du ZnO discuté en ouverture (0,42, v. 3.2.2.2), ce qui peut être compatible avec une moindre exposition à l'humidité ambiante pour l'échantillon *ZIF@5 cycles* vis-à-vis de l'échantillon *ZnO* en surface, un échantillon qui a été exposé à l'air avant analyse.

Les deux techniques d'analyse (XPS et ToF-SIMS) ont permis de mettre en évidence la présence de groupements -OH reliés au Zn dans chaque zone de l'empilement : ZIF-8, interface et ZnO. Dans la couche de ZIF-8, le pourcentage atomique de l'azote plus faible que celui attendu démontre la présence de défauts et de zinc non liés à des groupements imidazolates qui seraient donc des groupements hydroxyles ou bien des carbonates. Ces groupements et en particulier les -OH sont également bien présents à l'interface et dans la couche de ZnO suite à la réaction après plusieurs cycles comme le montre l'analyse XPS en profondeur de l'échantillon *ZIF-8@5 cycles*.

3.2.3 Discussion

3.2.3.1 Rôle de l'eau lors de la croissance

Afin de décrire le rôle de l'eau il est nécessaire de distinguer l'eau issue de la réaction de formation du ZIF-8 de l'eau extérieure apportée sous forme de vapeur.

Les analyses ToF-SIMS et XPS en profondeur ont mis en évidence une interface riche en groupements hydroxyles pour l'ensemble des échantillons analysés que ce soit en conditions humides ou sèches c'est-à-dire pour des réactions avec et sans ajout de vapeur d'eau. L'eau issue de la réaction pourrait donc directement réagir avec le ZnO non converti pour former des groupements hydroxyles. Une proposition de mécanisme faisant intervenir des couches de ZnO et de ZIF-8 parfaitement cristallines et les molécules d'eau issues de la réaction de formation du ZIF-8 est schématisée *figure 50*.

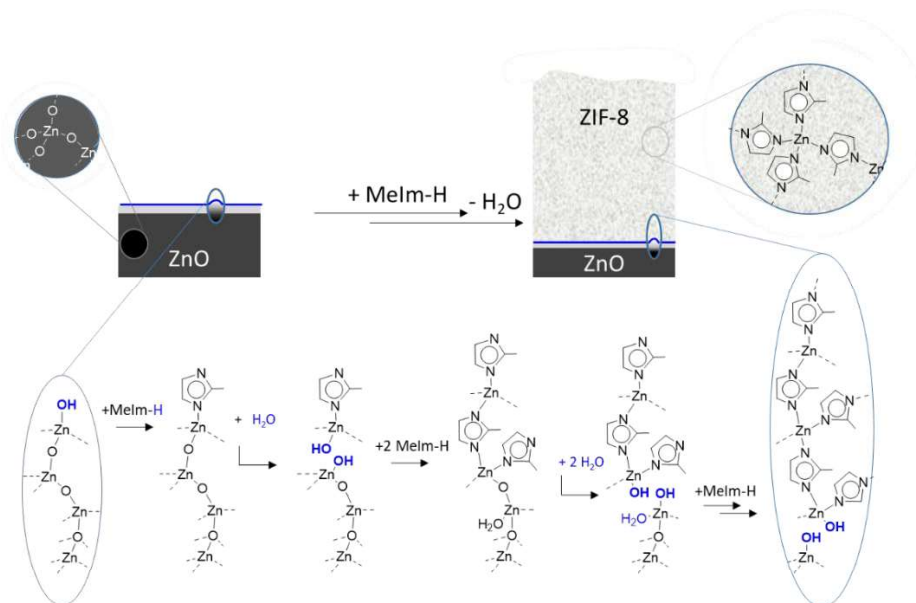


Figure 50 : Proposition de mécanisme de réaction intervenant dans la réaction de croissance des couches de ZIF-8 parfaite à partir de ZnO parfaitement cristallin. La présence d'hydroxyles au sein de la couche MOF et de ZnO massique, observés par ToF-SIMS et XPS sous abrasion n'est pas restituée par cette proposition.

Cependant, l'eau issue de la réaction seule ne permet pas de former des couches épaisses car dans les conditions sèches la formation se limite rapidement à des faibles épaisseurs. Cette limitation en termes d'épaisseur de ZnO transformée est également observée pour les synthèses mécano-chimiques (*voir 1.2.3.5, figure 15*) où à partir d'une certaine épaisseur de ZIF-8 formée la réaction s'arrête. Ce mécanisme mettant en jeu des matériaux complètement cristallins (*figure 50*) ne reflète donc pas tous les phénomènes intervenant dans la réaction car il est nécessaire d'apporter une source d'eau extérieure sous forme de vapeur d'eau comme il a été vu dans ce chapitre et dans la littérature⁷. De plus, il a été vu que des groupements hydroxyles sont également présents dans la couche de ZnO bulk et dans la couche de ZIF-8.

Le rôle de l'eau extérieure ajoutée pendant la synthèse serait donc complémentaire. Une hypothèse est que cette dernière aiderait à la diffusion du ligand jusqu'à l'interface. Les molécules de ligand pouvant donc atteindre l'interface, elles pourraient réagir pour continuer la formation du ZIF-8.

La façon dont la vapeur d'eau aide à la diffusion du ligand pourrait être que l'eau favoriserait la formation de défauts dans la couche de ZIF-8 cristalline. En effet, lorsqu'une couche continue et cristalline de ZIF-8 se forme et recouvre entièrement la couche de ZnO,

les molécules de ligand ne peuvent alors plus diffuser dans les fenêtres du ZIF-8 (de diamètre 3,4 Å) et la réaction s'arrête. Le diamètre cinétique du 2-méthylimidazole n'est pas donné en littérature mais il est probablement proche de celui du toluène (5.8 Å) bien que celui-ci possède un atome de plus dans son cycle.

Or, en remplaçant par exemple un imidazolate relié à un zinc dans la structure ZIF-8 par un hydroxyle, la fenêtre du cristal serait alors modifiée. Elle deviendrait anormalement large et le ligand pourrait alors diffuser plus facilement et aller réagir à l'interface. Un rôle de l'eau serait donc la création de défaut dans la couche de ZIF-8. Ces défauts pourraient ensuite être remplacés par des ligands pour reformer les cristaux de ZIF-8. Les molécules de ligand réagissent de façon préférentielle avec les défauts en surface, ce qui explique le gradient de groupement hydroxyles qui peut être observé entre la surface ultime du ZIF-8 et son interface comme vu on peut le voir dans les profils ToF-SIMS de la couche du *ZIF-8@ 3 cycles* (*figure 45 b*).

Cette hypothèse de diffusion est compatible avec les effets de bord observés sur les échantillons (*figure 24*). Les bords des coupons réagissent d'avantage que la partie centrale car la diffusion est facilitée sur ces premiers.

Une dernière conséquence de l'introduction d'eau dans le réacteur qui est évoquée dans la littérature mais peu expliqué est la maturation des cristaux. Cette maturation ou grossissement des cristaux pourraient découler du même phénomène de création de défauts et puis « réparation » qui est favorisé par l'eau. L'eau amène une mobilité suffisante au 2-méthylimidazole et crée des liaisons Zn-OH qui sont réactives. Le grossissement et la réorganisation des cristaux entraîneraient la rugosité que l'on observe pour les couches qui ont été synthétisées avec de l'eau ou qui ont été exposées à de la vapeur d'eau après synthèse³⁰.

3.2.3.2 Intérêt de la réalisation de cycles

Comme il a été vu, la mise en contact de façon cyclique des réactifs séparée par des purges permet d'obtenir des couches d'épaisseurs supérieures par rapport à une seule exposition dans nos conditions expérimentales. Une explication des mécanismes pouvant régir la croissance pendant les cycles est maintenant proposée.

Si on suppose que la croissance des cristaux de ZIF-8 inclue ces trois étapes comme proposé dans la littérature^{7,8} :

- (1) Diffusion et adsorption du ligand
- (2) Réaction de formation du ZIF-8 à l'interface avec le ZnO
- (3) Cristallisation et maturation des cristaux

Sans vapeur d'eau (condition sèche, échantillon $ZnO + MeIM-H$ dans ces travaux), à partir d'une certaine épaisseur de ZIF-8 formé, celui-ci agit comme une barrière de diffusion et les couches obtenues sont très fines (même pour des temps d'exposition longs) et peu rugueuses. En revanche, si l'on considère que la vapeur d'eau intervient lors des trois étapes *i.e.* aide à la diffusion du ligand vers l'interface par la création de défauts, favorise une bonne réactivité à travers les groupements hydroxyles à l'interface et aide à la maturation des cristaux comme nous venons de le voir, alors pour un cycle en conditions humides les couches obtenues sont plus épaisses. Le fait d'exposer pendant une longue période (30 min à plusieurs heures) à de la vapeur d'eau pourrait favoriser d'avantage la maturation des cristaux provoquant l'augmentation de la rugosité comme observé par Cruz *et al.*⁷

Partant de ces constats, la mise en place des cycles présenterait deux avantages. Le premier est que la réalisation des purges (mises sous vide) permettrait de limiter la taille des cristaux de ZIF-8 par le retrait de la vapeur d'eau rapidement après la réaction ; le deuxième est que la réintroduction de vapeur de ligand avant l'ajout d'eau permettrait de privilégier dans un premier temps l'adsorption de ligand et sa réaction permettant de former ainsi des couches à base de ZIF-8 de plus grandes épaisseurs en convertissant plus de ZnO, tout en limitant la rugosité. De plus, la mise sous vide serait également un moyen de libérer la porosité de possibles résidus de ligand ou de sous-produits de réaction qui empêcheraient la diffusion de ligand à l'interface avec le ZnO.

3.3 CONCLUSIONS

Ce chapitre a permis dans un premier temps d'établir phénoménologiquement l'importance de la pression de la vapeur d'eau dans la cinétique de la réaction. L'autre

paramètre qui impacte la cinétique qui a été mis en avant est la température du substrat. La pression totale dans le réacteur et l'augmentation de la durée de réaction n'ont pas d'effet marqué sur les épaisseurs obtenues par rapport à la pression partielle d'eau et à la température.

Les durées de réaction pour obtenir une centaine de nm ne sont que de quelques heures et pourraient être facilement raccourcies en vue de l'optimisation du procédé et de son transfert dans un bâti industriel et automatisé. En effet, l'utilisation d'une pompe à vide plus performante pourrait permettre de diminuer le temps de purge de 10 min à quelques secondes. La mise en contact des réactifs pourrait probablement être réduite de 5 à 2 min ou moins sans impacter la quantité de ZIF-8 formée lors d'un cycle. Le transfert du procédé serait également très pertinent afin d'améliorer le contrôle des paramètres procédés et notamment les différentes températures et la pression partielle d'eau.

L'étude mécanistique basée sur l'analyse de différents échantillons par ToF-SIMS et XPS a permis de mettre en évidence différents éléments. Des groupements hydroxyles ont été observés dans l'ensemble de l'empilement. Notamment l'interface entre la couche de ZIF-8 en formation et la couche de ZnO contient des groupements hydroxyles et ces derniers ont été observés pour tous les échantillons, qu'il y ait eu un ajout de vapeur d'eau ou non. Même si ces groupements peuvent s'être créés lors de la mise à l'air des échantillons après synthèse, les données XPS d'un échantillon transféré sous atmosphère inerte montre la présence de ces groupements -OH reliés à des Zn. Ces derniers pourraient donc être formés par l'eau issue de la réaction. Des groupements hydroxyles sont également déjà présents dans la couche de ZnO bulk et sont produits pendant la synthèse ALD.

Les groupements hydroxyles de la couche de ZIF-8 pourraient quant à eux être formés en grande partie par l'eau ajoutée lors de la synthèse. Cette formation de défauts dans la structure cristalline du ZIF-8 est un équilibre et permet la diffusion des molécules de ligand jusqu'au front de réaction avec le ZnO.

Cette création de défauts et équilibre entre le ZIF-8, le 2-méthylimidazole et l'eau entrainerait également la maturation et le grossissement des cristaux. C'est cette maturation qui mène à une rugosité des couches. Le procédé basé sur des cycles proposés dans ce travail permet alors de contrôler la maturation des cristaux et de limiter la rugosité par le biais des purges.

REFERENCES DU CHAPITRE 3

- (1) Stassen, I.; Styles, M.; Greci, G.; Gorp, H. V.; Vanderlinden, W.; Feyter, S. D.; Falcaro, P.; Vos, D. D.; Vereecken, P.; Ameloot, R. Chemical Vapour Deposition of Zeolitic Imidazolate Framework Thin Films. *Nature Materials* **2016**, *15* (3), 304–310. <https://doi.org/10.1038/nmat4509>.
- (2) Boryło, P.; Matus, K.; Lukaszewicz, K.; Kubacki, J.; Balin, K.; Basiaga, M.; Szindler, M.; Mikula, J. The Influence of Atomic Layer Deposition Process Temperature on ZnO Thin Film Structure. *Applied Surface Science* **2019**, *474*, 177–186. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.169>.
- (3) Zhang, X.; Qin, J.; Xue, Y.; Yu, P.; Zhang, B.; Wang, L.; Liu, R. Effect of Aspect Ratio and Surface Defects on the Photocatalytic Activity of ZnO Nanorods. *Sci Rep* **2015**, *4* (1), 4596. <https://doi.org/10.1038/srep04596>.
- (4) Viter, R.; Iatsunskyi, I.; Fedorenko, V.; Tumenas, S.; Balevicius, Z.; Ramanavicius, A.; Balme, S.; Kempinski, M.; Nowaczyk, G.; Jurga, S.; Bechelany, M. Enhancement of Electronic and Optical Properties of ZnO/Al₂O₃ Nanolaminate Coated Electrospun Nanofibers. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (9), 5124–5132. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12263>.
- (5) Wang, H.; Xie, C. The Effects of Oxygen Partial Pressure on the Microstructures and Photocatalytic Property of ZnO Nanoparticles. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2008**, *40* (8), 2724–2729. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2007.12.012>.
- (6) Khaletskaya, K.; Turner, S.; Tu, M.; Wannapaiboon, S.; Schneemann, A.; Meyer, R.; Ludwig, A.; Van Tendeloo, G.; Fischer, R. A. Self-Directed Localization of ZIF-8 Thin Film Formation by Conversion of ZnO Nanolayers. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24* (30), 4804–4811. <https://doi.org/10.1002/adfm.201400559>.
- (7) Cruz, A. J.; Stassen, I.; Krishtab, M.; Marcoen, K.; Stassin, T.; Rodríguez-Hermida, S.; Teyssandier, J.; Pletincx, S.; Verbeke, R.; Rubio-Giménez, V.; Tatay, S.; Martí-Gastaldo, C.; Meersschaut, J.; Vereecken, P. M.; De Feyter, S.; Hauffman, T.; Ameloot, R. Integrated Cleanroom Process for the Vapor-Phase Deposition of Large-Area Zeolitic Imidazolate Framework Thin Films. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (22), 9462–9471. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03435>.
- (8) Cruz, A. J.; Arnauts, G.; Obst, M.; Kravchenko, D. E.; Vereecken, P. M.; De Feyter, S.; Stassen, I.; Hauffman, T.; Ameloot, R. Effect of Different Oxide and Hybrid Precursors on MOF-CVD of ZIF-8 Films. *Dalton Trans.* **2021**, *50* (20), 6784–6788. <https://doi.org/10.1039/D1DT00927C>.
- (9) Yi, B.; Zhao, H.; Zhang, Y.; Si, X.; Zhang, G.; An, Y.; Su, L.; Tsung, C.-K.; Chou, L.-Y.; Xie, J. A Direct Solvent-Free Conversion Approach to Prepare Mixed-Metal Metal–Organic Frameworks from Doped Metal Oxides. *Chem. Commun.* **2021**, *57* (29), 3587–3590. <https://doi.org/10.1039/D1CC00671A>.
- (10) Ta, D. N.; Nguyen, H. K. D.; Trinh, B. X.; Le, Q. T. N.; Ta, H. N.; Nguyen, H. T. Preparation of Nano-ZIF-8 in Methanol with High Yield. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **2018**, *96* (7), 1518–1531. <https://doi.org/10.1002/cjce.23155>.
- (11) Pan, Y.; Liu, Y.; Zeng, G.; Zhao, L.; Lai, Z. Rapid Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) Nanocrystals in an Aqueous System. *Chemical Communications* **2011**, *47* (7), 2071. <https://doi.org/10.1039/c0cc05002d>.

- (12) Chen, B.; Yang, Z.; Zhu, Y.; Xia, Y. Zeolitic Imidazolate Framework Materials: Recent Progress in Synthesis and Applications. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (40), 16811–16831. <https://doi.org/10.1039/C4TA02984D>.
- (13) Jiménez, P.; Roux, M. V.; Turrión, C. Thermochemical Properties of N-Heterocyclic Compounds IV. Enthalpies of Combustion, Vapour Pressures and Enthalpies of Sublimation, and Enthalpies of Formation of 2-Methylimidazole and 2-Ethylimidazole. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **1992**, *24* (11), 1145–1149. [https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(05\)80237-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(05)80237-X).
- (14) Reif, B.; Somboonvong, J.; Fabisch, F.; Kaspereit, M.; Hartmann, M.; Schwieger, W. Solvent-Free Transformation of Spray Coated ZnO Layers to ZIF-8 Membranes. *Microporous and Mesoporous Materials* **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.09.024>.
- (15) Ma, X.; Kumar, P.; Mittal, N.; Khlyustova, A.; Daoutidis, P.; Mkhoyan, K. A.; Tsapatsis, M. Zeolitic Imidazolate Framework Membranes Made by Ligand-Induced Permselectivation. *Science* **2018**, *361* (6406), 1008–1011. <https://doi.org/10.1126/science.aat4123>.
- (16) López-Cabrelles, J.; Romero, J.; Abellán, G.; Giménez-Marqués, M.; Palomino, M.; Valencia, S.; Rey, F.; Mínguez Espallargas, G. Solvent-Free Synthesis of ZIFs: A Route toward the Elusive Fe(II) Analogue of ZIF-8. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (17), 7173–7180. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b02686>.
- (17) Tanaka, S.; Sakamoto, K.; Inada, H.; Kawata, M.; Takasaki, G.; Imawaka, K. Vapor-Phase Synthesis of ZIF-8 MOF Thick Film by Conversion of ZnO Nanorod Array. *Langmuir* **2018**, *34* (24), 7028–7033. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00948>.
- (18) Watts, J. F.; Wolstenholme, J. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2003. <https://doi.org/10.1002/0470867930>.
- (19) Van der Heide, P. *Secondary Ion Mass Spectrometry: An Introduction to Principles and Practices*; Wiley: Hoboken, New Jersey, 2014.
- (20) Sharma, S. K.; Utpalla, P.; Bahadur, J.; Goutam, U. K.; Pujari, P. K. Micrometer Scale Pore-Interconnectivity in Nanoporous ZIF-8 Films with Zn Enriched Surface Terminations. *Microporous and Mesoporous Materials* **2020**, *307*, 110519. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110519>.
- (21) Tian, F.; Cerro, A. M.; Mosier, A. M.; Wayment-Steele, H. K.; Shine, R. S.; Park, A.; Webster, E. R.; Johnson, L. E.; Johal, M. S.; Benz, L. Surface and Stability Characterization of a Nanoporous ZIF-8 Thin Film. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (26), 14449–14456. <https://doi.org/10.1021/jp5041053>.
- (22) Asakuma, N.; Fukui, T.; Toki, M.; Awazu, K.; Imai, H. Photoinduced Hydroxylation at ZnO Surface. *Thin Solid Films* **2003**, *445* (2), 284–287. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)01162-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)01162-3).
- (23) Biesinger, M. C.; Lau, L. W. M.; Gerson, A. R.; Smart, R. St. C. Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science* **2010**, *257* (3), 887–898. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>.
- (24) Tian, F.; Mosier, A. M.; Park, A.; Webster, E. R.; Cerro, A. M.; Shine, R. S.; Benz, L. *In Situ* Measurement of CO₂ and H₂O Adsorption by ZIF-8 Films. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (27), 15248–15253. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02991>.
- (25) Newberg, J. T.; Goodwin, C.; Arble, C.; Khalifa, Y.; Boscoboinik, J. A.; Rani, S. ZnO(10 $\bar{1}$ 0) Surface Hydroxylation under Ambient Water Vapor. *The Journal of*

Physical Chemistry B **2018**, *122* (2), 472–478.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03335>.

- (26) Liu, J.; He, J.; Wang, L.; Li, R.; Chen, P.; Rao, X.; Deng, L.; Rong, L.; Lei, J. NiO-PTA Supported on ZIF-8 as a Highly Effective Catalyst for Hydrocracking of Jatropa Oil. *Sci Rep* **2016**, *6* (1), 23667. <https://doi.org/10.1038/srep23667>.
- (27) Briggs, D. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy C. D. Wanger, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1979. 190 Pp. \$195. *Surf. Interface Anal.* **1981**, *3* (4), v–v. <https://doi.org/10.1002/sia.740030412>.
- (28) Gadipelli, S.; Travis, W.; Zhou, W.; Guo, Z. A Thermally Derived and Optimized Structure from ZIF-8 with Giant Enhancement in CO₂ Uptake. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (7), 2232–2238. <https://doi.org/10.1039/C4EE01009D>.
- (29) Morales-Ugarte, J. E.; Santini, C. C.; Bouchet, R.; Benayad, A. New Interpretation of X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Imidazolium Ionic Liquid Electrolytes Based on Ionic Transport Analyses. *J. Phys. Chem. B* **2020**, *124* (35), 7625–7635. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04090>.
- (30) Kwon, H. T.; Jeong, H.-K.; Lee, A. S.; An, H. S.; Lee, T.; Jang, E.; Lee, J. S.; Choi, J. Defect-Induced Ripening of Zeolitic-Imidazolate Framework ZIF-8 and Its Implication to Vapor-Phase Membrane Synthesis. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (78), 11669–11672. <https://doi.org/10.1039/C6CC05433A>.

**CHAPITRE 4. ÉTUDE DE LA POROSITÉ ET
DES PROPRIÉTÉS D'ADSORPTION DES
COUCHES MINCES DE ZIF-8 CVD**

4.1 INTRODUCTION

Comme il a été vu *chapitre 1*, la porosité modulable des MOFs ainsi que leur surface spécifique importante les rendent très attractifs pour les applications de détection, de capture et de séparation de gaz ou encore pour la catalyse¹⁻⁷.

La méthode la plus couramment utilisée pour estimer la surface spécifique des solides poreux est l'adsorption d'azote et l'utilisation du modèle BET (Brunauer-Emmett-Teller)^{8,9}. En revanche lorsqu'il s'agit de couches minces, l'utilisation de cette technique est plus difficile car la quantité de matière disponible pour l'analyse par rapport à la masse et au volume du substrat est faible. Par conséquent, dans la littérature, une caractérisation uniquement qualitative de la porosité est parfois présentée. Cela peut être par l'adsorption de colorants fluorescents ou d'autres marqueurs dans la couche mince¹⁰.

Des instruments et des méthodologies spécifiques adaptées aux couches minces sont donc employés pour évaluer de façon quantitative la porosité des films de MOFs^{11,12}. Les principales techniques vont être revues dans cette introduction.

Une première approche consiste à adapter la technique BET à de très faibles quantités de matière. Pour cela l'emploi d'une molécule sonde comme le krypton peut être envisagé car sa faible pression de vapeur permet d'augmenter la sensibilité de la mesure. Afin de maximiser la quantité de matériau poreux disponible pour l'analyse par volume de substrat, l'utilisation de substrats présentant une surface développée importante comme des micropiliers de silicium est possible¹¹.

Une autre possibilité reportée pour évaluer la porosité et la taille des pores dans des couches minces repose sur la diffusion de rayonnement (X ou neutron) aux petits angles¹². En particulier l'analyse par diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS pour Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering) a permis par exemple de caractériser la porosité de polymères organosiliciés¹³. Cette technique donne accès à une taille moyenne des pores et peut aussi donner des informations sur la distance entre les pores. Plus la taille des pores ou la distance entre les pores est monodisperse et plus le signal obtenu sera intense.

Cette technique a été testée au début de ces travaux de thèse et plusieurs échantillons ont été analysés sous faisceau GISAXS dans le cadre d'études préliminaires

réalisées au synchrotron NSLS II situé à Brookhaven. Cependant, dans le cas des MOFs, l'analyse des résultats s'avère complexe. En effet, le matériau est cristallin et l'information sur la taille des pores est contenue dans les paramètres de structures (paramètres de la maille cristalline) ce qui rend les informations sur la porosité difficiles à extraire.

D'autres techniques de façon similaire à l'adsorption au krypton sont basées la mesure de l'adsorption d'une molécule dans la porosité des couches. Cette mesure peut être optique comme dans le cas de l'ellipsométrie-porosimétrie (EP)¹⁴ ou gravimétrique (microbalance à Quartz, QCM). On peut également mentionner la réflectométrie à rayons X couplée à l'adsorption basée sur la mesure de la densité de la couche^{15,16}. En faisant varier la pression relative de la sonde à température constante, une isotherme d'adsorption et de désorption est obtenue et il est alors possible de remonter à certaines caractéristiques de la porosité du matériau comme par exemple le volume poreux, la distribution des rayons de pores ou les capacités d'adsorption. Les principes de fonctionnement de l'ellipsométrie-porosimétrie et de la microbalance à quartz seront détaillés plus loin dans ce chapitre. Ces deux techniques sont également un moyen d'évaluer l'affinité des couches minces avec un gaz d'intérêt. Dans le cas du QCM il est possible de calculer le coefficient de partition et de valider l'utilisation de la couche mince comme couche sensible pour un capteur de ce gaz^{17,18}. Les QCM ont parfois été utilisés pour caractériser les propriétés d'adsorption de MOFs déposés par des procédés en solution¹⁹⁻²¹. Par exemple Heinke *et al.* ont déposé le SURMOF HKUST-1 par la technique Layer-by-Layer et ont étudié le phénomène de barrière de surface qui peut être observé pour les couches minces et impacter les capacités d'adsorption¹⁹. En revanche un seul exemple de couches minces de MOFs synthétisées en phase gaz sur des QCM dans le but d'étudier des propriétés d'adsorption a été reportés et seulement la forme de l'isotherme d'adsorption vis-à-vis du méthanol est exploitée¹¹. Dans les cas des synthèses de MOFs de type MLD les microbalances à quartz sont utilisées uniquement pour suivre l'évolution de la masse lors de la synthèse^{22,23}.

La dernière technique décrite ici pour caractériser la porosité des couches minces est la spectroscopie par annihilation de positons (PALS pour Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy). Cette dernière est employée plus rarement car elle demande des équipements spécifiques très coûteux et peu répandus. Son principe repose sur le bombardement de la surface du matériau par des positons, l'antiparticule des électrons, et de leur interaction avec celui-ci²⁴. Cette méthode permet de caractériser en particulier

la taille des pores de la porosité ouverte et fermée et permet la réalisation de profil en profondeur²⁵.

Le *tableau 12* résume et compare les cinq techniques décrites ici pour l'analyse de la porosité des couches minces de MOFs. Pour chacune de ces méthodes la préparation de l'échantillon répond à certaines exigences. Il est par exemple nécessaire d'obtenir des films d'épaisseur supérieure à 20 nm pour l'EP et la PALS et d'utiliser un substrat plat (type wafer de silicium). De plus les échantillons trop rugueux ne peuvent pas être analysés par EP. Dans le cas du QCM, il est nécessaire de synthétiser la couche mince sur un substrat particulier : un cristal de quartz.

Tableau 12 : Comparaison des différentes techniques pouvant être utilisées pour l'analyse de la porosité de couches minces. Adapté de Stassin *et al.*¹¹

Technique	Ellipsométrie porosimétrie (EP)	Microbalance à quartz (QCM)	Adsorption au Kr	Spectroscopie par annihilation de positons (PALS)	GISAXS
Principe	physisorption	physisorption	physisorption	annihilation	diffusion
Type de détection	optique	gravimétrique	manométrique	spectroscopique	optique
Sonde	solvant organique	solvant organique	Krypton	positon	rayon X
Condition sur substrat	plat, réfléchissant (wafer)	cristal de quartz	Substrat développé	plat	plat
Surface échantillon	1 cm ²	1-2 cm ²	Variable, dépend de l'épaisseur	0,5-1 cm ²	1 cm ²
Epaisseur couche mince	> 20 nm, faible rugosité	Toute	Condition sur quantité de matière	> 20 nm	> 20 nm, faible rugosité
Pression	(sub-) atmosphérique	(sub-) atmosphérique	< 2 mbar	Ultravide	atmosphérique
Température	ambiante	ambiante	- 196 °C (77 K)	-190 à 300 °C	Ambiante
Coût	élevé	faible	modéré	Très élevé	élevé
Données pouvant être obtenues par la technique	Capacité d'adsorption (%vol), taille des pores, mécanisme d'adsorption	Capacité d'adsorption (%m), mécanisme d'adsorption	Surface spécifique, volume des pores	Taille des pores, profil en profondeur	Taille moyenne des pores, distance entre les pores

De façon complémentaire, l'observation directe des pores peut être faite par microscopie électronique à transmission (TEM)¹². Seulement, la faible taille des pores des MOFs (nanométrique), et la préparation des échantillons non triviale est un frein à sa mise en place. En effet des conditions très douces de préparation des lames TEM sont nécessaires afin de ne pas amorphiser et détruire la structure MOF^{26,27}.

Un élément essentiel qui n'est pas toujours évoqué de façon précise lors des analyses de porosité dans le domaine des couches minces mais qui nécessite un soin particulier est l'étape préliminaire de libération de la porosité. En effet, dans les cas des poudres de MOFs synthétisées en solution, des résidus de solvant et/ou de ligands sont systématiquement présents dans les pores. Pour accéder à la porosité permanente et aux surfaces spécifiques attendues, ces molécules piégées dans la porosité doivent être éliminées^{8,28}. Ce processus est appelé activation. Dans le cas des synthèses sans solvant, l'activation s'avère également indispensable dans de nombreux cas²⁹⁻³¹.

Pour cette étape d'activation, il est nécessaire de l'adapter en fonction du MOFs en question (stabilité), de sa forme (massif poudre ou couche mince), et du procédé de synthèse (nature du solvant ou sans solvant). Dans la littérature, les conditions d'activation peuvent varier suivant les travaux pour une même structure. Pour les synthèses en solution, une simple élévation de température sous-vide dynamique est parfois suffisante. Cependant dans la plupart des cas, ce traitement après la synthèse de la structure de MOF conduit à des surfaces spécifiques bien inférieures à celles attendues en raison de l'effondrement de la structure. Cet effondrement peut parfois être attribué à la tension de surface élevée et aux forces capillaires imposées à la structure par la transformation de la phase liquide en phase gazeuse des molécules de solvant piégées. Ce phénomène se produit particulièrement lorsque le solvant a un point d'ébullition élevé et/ou une tension de surface élevée³². La façon la plus simple de surmonter ce problème est de remplacer le solvant par un autre avec un point d'ébullition et une tension superficielle plus faible (ces deux paramètres sont souvent corrélés) avant de chauffer l'échantillon sous vide dynamique⁸. Dans l'optique d'obtenir des surfaces spécifiques toujours plus importantes et lorsque l'application le demande, d'autres procédés d'activation ont été mis en place comme l'activation au CO₂ supercritique³³ ou encore par le biais de traitement chimique par exemple en utilisant une solution de HCl^{34,35}.

L'utilisation de ce dernier reste anecdotique par rapport aux autres traitements d'activation.

Le procédé d'activation est généralement allégé dans le cas des couches minces synthétisées sans solvant car aucun modulateur ni solvant n'est présent dans les pores. La couche est le plus souvent chauffée à une température supérieure à 100 °C sous flux de gaz neutre ou sous vide dynamique^{30,36,37}.

Tout d'abord, dans ce chapitre, l'établissement du protocole d'activation sera exposé, ainsi que l'influence de celui-ci sur les propriétés physico-chimiques des couches produites. Ensuite, la caractérisation de la porosité et des propriétés d'adsorption des couches synthétisées sera présentée. Pour ce faire, deux des techniques évoquées ci-dessus ont été mises en œuvre. Il s'agit de l'ellipsométrie-porosimétrie et l'adsorption sur un QCM. L'adsorption de certains gaz de petite taille (méthanol et acétone, tous les deux comprenant un seul carbone) sera évaluée par QCM fonctionnalisé, en première approche de l'utilisation des films de ZIF-8 CVD comme couche sensible dans des capteurs gravimétriques. Des mesures en flux humide seront également réalisées afin d'évaluer l'impact de l'humidité relative sur la sensibilité du capteur lors d'une utilisation en conditions réelles d'analyse.

4.2 RESULTATS ET DISCUSSION

4.2.1 Activation

4.2.1.1 Protocole d'activation

Une première expérience a été mise en place afin de déterminer une température et des conditions d'activation satisfaisantes. Cette expérience consiste à réaliser un traitement thermique sur un échantillon et de faire le suivi ellipsométrique *in situ*.

La *figure 51* présente l'évolution de l'indice de réfraction à 632,8 nm et de l'épaisseur de ZIF-8 en fonction du temps. Un traitement thermique est appliqué pendant la durée du suivi ellipsométrique. La couche initialement à température ambiante est chauffée jusqu'à 300 °C avec une pente de 5 °C/min sous azote. La température est maintenue constante 5 min puis un refroidissement de la couche est opéré. La consigne de refroidissement est de 5 °C/min également. Afin de diminuer le nombre de paramètres du fit, l'épaisseur de ZnO a été évaluée au début de l'expérience puis laissée fixe. Un suivi ellipsométrique de la couche de ZnO seul soumise au même traitement thermique a montré une variation d'épaisseur inférieure à un nanomètre. Les paramètres laissés libres sont donc l'épaisseur de ZIF-8 et les paramètres A_n et B_n de Cauchy (modèle présenté *paragraphe 2.2.2.4*).

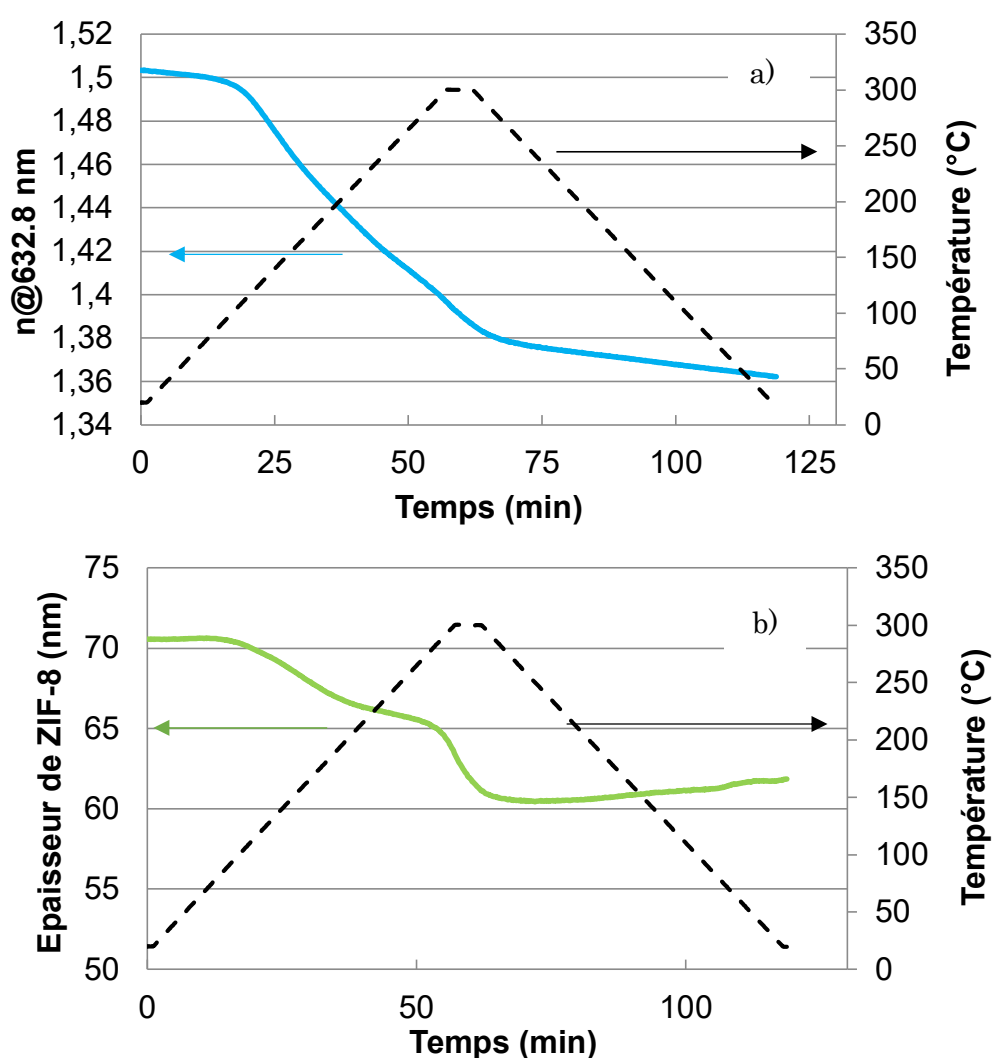


Figure 51 : Suivi ellipsométrique d'un échantillon ZIF-8@10 cycles. Evolution de l'indice de réfraction (a) et de l'épaisseur (b) du ZIF-8 soumis à un traitement thermique en fonction du temps. L'épaisseur de ZnO est laissée fixe pendant le fit.

L'indice de réfraction diminue très faiblement de 1,50 à 1,49 de 25 ° à environ 115 °C puis de 115 °C à 300°C une diminution plus forte est observée jusqu'à atteindre une valeur d'indice de 1,38. Lors du refroidissement, l'indice continue de diminuer légèrement jusqu'à environ 1,36. Du point de vue de l'épaisseur de ZIF-8, celle-ci reste stable jusqu'à 115°C, puis diminue doucement jusqu'à 280 °C passant d'environ 70 à 65 nm. Une perte d'épaisseur est ensuite plus rapide de 280 ° à 300 °C conduisant à une valeur proche de 60 nm. Une légère reprise de celle-ci est ensuite observée lors du refroidissement et l'épaisseur finale de la couche est estimée à environ 62 nm.

L'indice de réfraction est un bon indicateur pour suivre l'activation. En effet, si l'on considère que la structure du MOF (squelette) a un certain indice optique, le fait de remplacer l'air (indice $n=1$) des pores par des molécules de l'atmosphère (notamment des COVs) ou du ligand, avec un indice plus élevé ($n>1$), entraîne l'augmentation de l'indice global de la couche (squelette + molécules adsorbées). La variation d'indice optique entre 25 et 280°C semble indiquer que la désorption souhaitée d'espèces piégées à l'intérieur des pores s'est produite. Ce constat est valable sous condition que la structure et composition du squelette ne soient pas modifiées.

Toutefois, la diminution de l'épaisseur de la couche lors du traitement thermique pose des questions. Cette variation pourrait traduire une densification de la couche à travers une réorganisation de la structure et/ou des défauts ou bien à une dégradation de la couche. Par précaution, comme la diminution d'épaisseur devient abrupte entre 280°C et 300 °C, il a donc été choisi de réaliser le traitement thermique en se limitant à une température maximale de 280°C.

La *figure 52* présente le suivi ellipsométrique d'un échantillon issu de 5 cycles de conversion (ZIF-8@5 cycles) et qui a été exposé à trois traitements thermiques successifs de 25 à 280 °C avec une pente de 5 °C/min pour la montée et la descente en température sous azote. L'indice de réfraction diminue de 1,43 à 1,36 dès le premier chauffage puis reste stable. Cette valeur d'indice est la même que celle obtenue pour l'échantillon précédent. L'épaisseur de la couche de ZIF-8 décroît légèrement d'environ 46 à 44 nm après le premier traitement. Elle semble ensuite continuer de diminuer mais très faiblement et la variation observée de l'ordre du nanomètre est comprise dans l'incertitude du fit.

Cette seconde expérience permet de conclure qu'une activation à 280 °C sous balayage d'azote semble satisfaisante et ne semble pas altérer la couche car il n'y a pas de

diminution importante de l'épaisseur. De plus, la stabilité du matériau sur plusieurs cycles de chauffage/refroidissement est un paramètre important pour son utilisation comme matériau adsorbant dans des pré-concentrateurs où la désorption des espèces avant détection s'effectue par chauffage de la couche. Le paragraphe suivant se concentre sur la caractérisation des couches après activation afin d'observer l'effet de celle-ci sur les propriétés physico-chimique des couches et de vérifier que la structure du ZIF-8 est bien conservée.

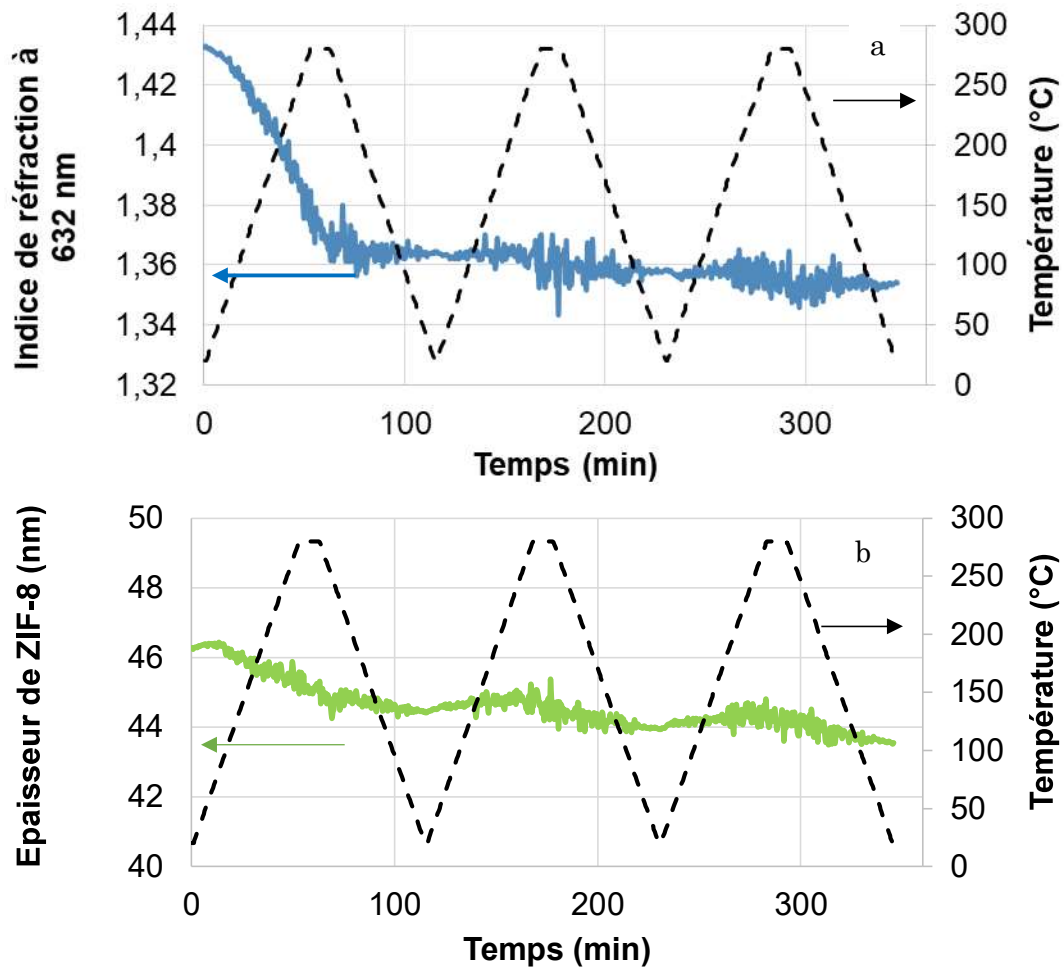


Figure 52 : Suivi ellipsométrique d'un échantillon ZIF-8@5 cycles soumis à 3 créneaux en température. Evolution de l'indice de réfraction (a) et de l'épaisseur (b) de la couche de ZIF-8 en fonction du temps.

4.2.1.2 Impact de l'activation sur les propriétés physico-chimiques des couches

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été effectuée avant et après activation à 280°C sous azote pour un échantillon de 20 cycles et les spectres obtenus sont représentés sur la *figure 53*. La mesure n'a pas été réalisée exactement sur la même zone et les intensités absolues des pics ne peuvent pas être commentées. Il est néanmoins possible de comparer les intensités relatives. L'ensemble des bandes de vibrations obtenues pour cet échantillon avant activation est présent dans le spectre de l'échantillon décrit au *chapitre 2* excepté une vibration large aux alentours de 1080 cm⁻¹. Cette dernière peut être attribuée au substrat et à l'élongation des liaisons Si-O dans SiO₂³⁸. Il est possible de distinguer entre autre l'élongation C=N à 1579 cm⁻¹ et celle des C=H aromatiques à 3132 cm⁻¹ qui sont caractéristiques du ZIF-8³⁹.

Après activation, des modifications d'intensité de vibration sont observées. Tout d'abord, la vibration aux alentours de 2235 cm⁻¹, qui est non attribué (*voir 2.2.2.3*), est visiblement réduite tout comme les élongations symétriques et antisymétriques de CH₂. Ces liaisons étant attribués à des contaminations du substrat ou à des molécules piégées dans les pores, ces diminutions d'intensité sont donc cohérentes avec une désorption de celles-ci lors du processus d'activation. Les principales vibrations restantes dans la zone d'absorption des C-H sont les CH₃ du groupement méthyle de l'imidazolate à 2958 et 2925 cm⁻¹. La vibration de l'élongation C=N est toujours visible ainsi que les nombreuses vibrations d'élongation et de déformation en dessous de 1500 cm⁻¹.

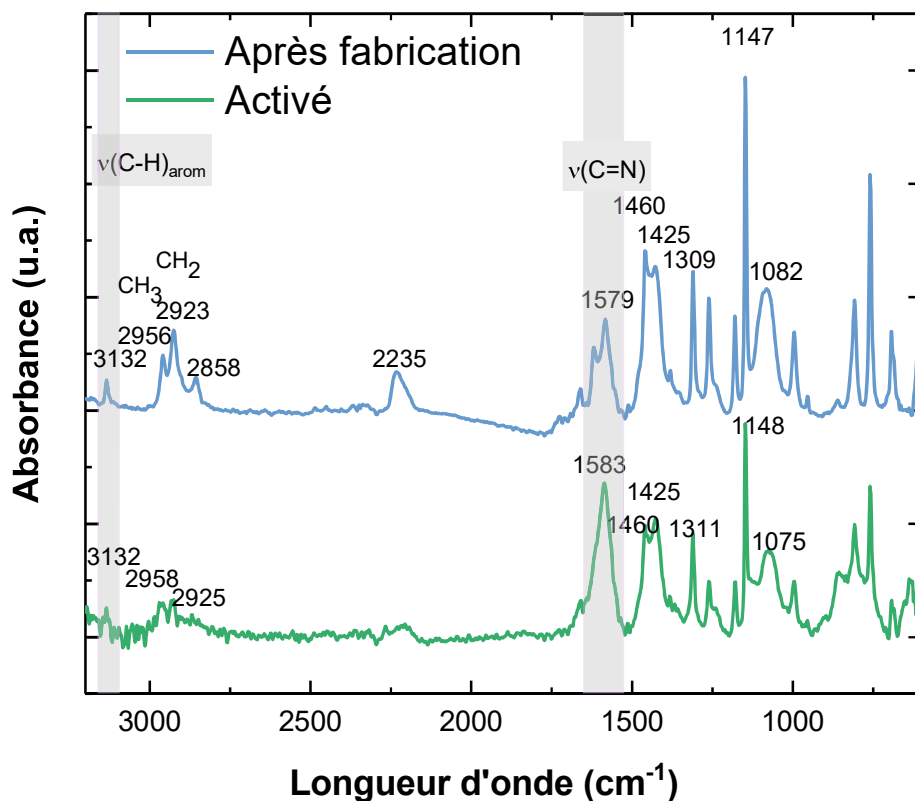


Figure 53 : Spectres FTIR d'un échantillon 20 cycles avant et après activation à 280 °C.

L'impact de l'activation sur la cristallinité du ZIF a été contrôlé par DRX in plane. La *figure 54* regroupe les diffractogrammes des couches activées ainsi que le diagramme du ZIF-8 issu de la banque de données du logiciel EVA de Bruker et une référence ZnO ALD qui a également été chauffée à 280 °C.

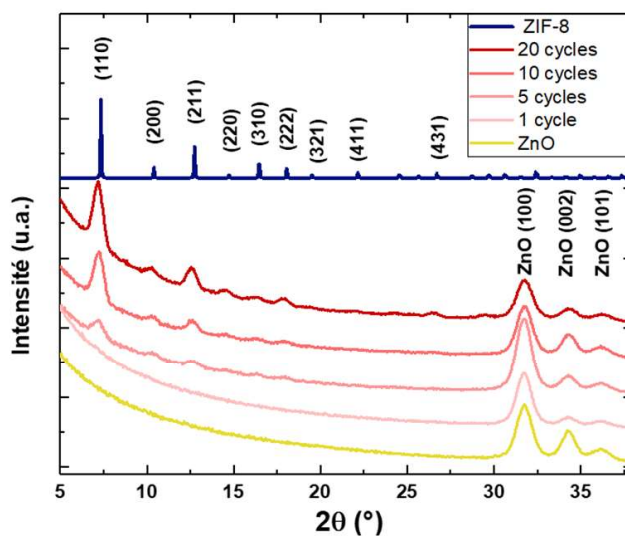


Figure 54 : Diffractogrammes des échantillons de 1 à 20 cycles après activation ainsi que le diffractogramme du ZIF-8 de référence (extrait du logiciel EVA de Bruker) et du ZnO après dépôt ALD.

Les pics de diffractions du ZIF-8 ainsi que du ZnO sont toujours présents après activation à 280 °C. Avec l'augmentation du nombre de cycles, on observe une augmentation de l'intensité relative des pics de la phase cristalline du ZIF-8 par rapport à celle du ZnO comme cela était également le cas pour les échantillons avant activation (*figure 25 et tableau 5*).

La *figure 55* retrace les diffractogrammes avant (en bleu) et après activation (en rouge) pour les faibles valeurs de 2θ : de 5 à 15 °. Les trois premiers signaux de la phase du ZIF-8 sont présents dans cette gamme. Une modification des intensités relatives est visible.

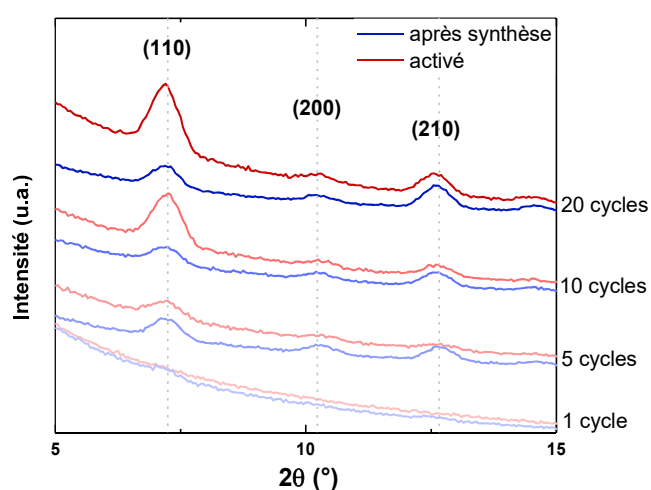


Figure 55 : Zoom sur les trois premières réflexions de la phase cristalline du ZIF-8 pour différents cycles (1, 5, 10 et 20) avant et après activation des échantillons.

Le *tableau 13* regroupe les intensités relatives des trois premiers pics de la phase cristalline du ZIF-8 pour les échantillons présents dans la *figure 55* (excepté les échantillons 1 cycle), c'est-à-dire des échantillons avant et après activation de 5, 10 et 20 cycles, ainsi que les intensités relatives de référence des pics correspondants.

Tableau 13 : Intensités relatives des pics correspondant aux plans (110), (200) et (211) du ZIF-8 des échantillons de la *figure 55*.

Échantillon	Intensité relative des 3 premiers pics		
	(110)	(200)	(211)
20 cycles	89	24	100
20 cycles activé	100	10	35
10 cycles	93	42	100
10 cycles activé	100	9	23
5 cycles	100	40	82
5 cycles activé	100	21	42
Intensité de référence	100	13	40

Comme déjà vu précédemment, pour l'ensemble des échantillons avant activation, l'intensité relative du plan (110) de la phase du ZIF-8 est moins élevée que l'intensité attendue (de la référence), ce qui a pour conséquence l'augmentation de la valeur de l'intensité relative des autres pics. Cependant, après activation, l'intensité relative du plan (100) a significativement augmenté et devient donc le pic le plus intense et ce pour l'ensemble des échantillons. Plus l'échantillon est épais et plus cet effet est observé. Après activation, les intensités relatives sont proches de celles calculées pour la référence qui sont de 100/13/40 respectivement pour (110)/(200)/(211).

Ce phénomène de modification des intensités relatives lors de l'activation et inversement lors de l'adsorption de molécules dans la porosité de ZIF-8 a déjà été observé dans la littérature⁴⁰⁻⁴². Cet effet pourrait être attribué à un changement global de la densité électronique dans les plans de diffraction respectifs en raison de la présence de molécules désordonnées et adsorbées à l'intérieur des pores⁴³.

Les changements d'intensité relative confirment indirectement que les couches synthétisées contiennent des molécules dans les pores et que l'étape d'activation mise en place permet bien de libérer la porosité de ces molécules désordonnées tout en conservant la structure et les cristaux du ZIF-8.

La morphologie des couches après activation a été inspectée par AFM. Pour cela, des mesures avant et après activation de couches ont été réalisées au même endroit des échantillons. La *figure 56* compile les différents clichés pour un échantillon 5 cycles (a et

c) et un de 20 cycles (b et d). La morphologie est similaire et la valeur de la rugosité RMS n'a pas évoluée ou alors de manière négligeable. En effet, elle est de 16 nm pour l'échantillon 5 cycles que ce soit avant ou après activation et elle est de 30 nm après dépôt et 29 nm après activation pour le second échantillon de 20 cycles. L'activation n'a donc pas d'impact sur la morphologie des couches et en particulier sur leur rugosité.

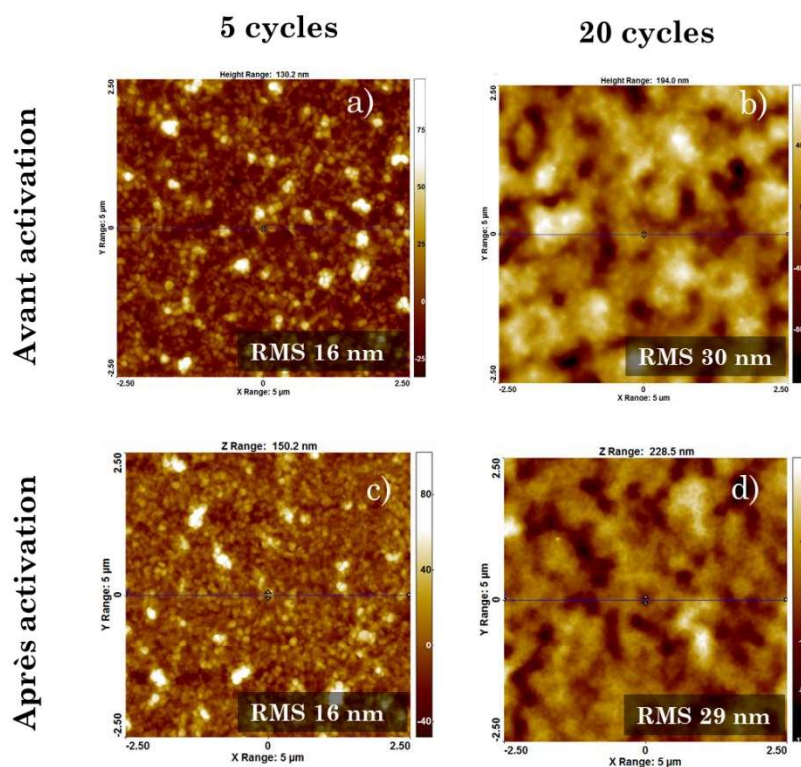


Figure 56 : Clichés AFM ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) de deux échantillons 5 et 20 cycles avant et après activation. Les rugosités RMS sont indiquées. Le processus d'activation ne modifie pas la morphologie et ne semble pas avoir d'impact sur la valeur de la rugosité.

Après fabrication, les couches ont donc besoin d'être activées afin de libérer la porosité de molécules désordonnées. Le traitement thermique des couches sous balayage d'azote à raison de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ et jusqu'à 280°C semble idéal. Il a été montré que ce traitement n'altère ni la structure cristalline du ZIF-8, ni la morphologie des couches. Ces conditions sont donc optimales pour l'analyse de la porosité et des propriétés d'adsorption. Toutefois, dans la suite du manuscrit, la couche qui a été activée à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ sera également analysée. Les films vont donc maintenant être étudiés à l'aide de l'ellipsométrie-porosimétrie et de microbalances à quartz.

4.2.2 Ellipsométrie-Porosimétrie

4.2.2.1 Présentation et description de la technique

L'ellipsométrie-porosimétrie (EP) est une technique couplant l'ellipsométrie spectroscopique et l'adsorption de gaz généralement produit à partir d'un réservoir de solvant, et qui permet entre autres de déterminer la porosité ouverte de couches minces^{14,44,45}. La technique est basée sur l'adsorption de molécules dans la porosité ouverte du matériau et fonctionne pour des pores de diamètre inférieur à 50 nm. Les pores dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm sont appelés mésopores, et ceux inférieurs à 2 nm sont nommés micropores. En augmentant la pression partielle du gaz, celui-ci va pénétrer et condenser dans la couche, faisant ainsi varier l'indice optique et parfois l'épaisseur de la couche. Lorsque l'on réalise un cycle en faisant croître puis décroître la pression partielle on établit l'isotherme complète d'adsorption-désorption du gaz. Comme présenté dans le *chapitre 2*, l'ellipsométrie permet de mesurer les valeurs d'épaisseurs et d'indice optique moyennant quelques précautions sur le modèle utilisé (voir *paragraphe 2.2.2.4*). L'indice optique mesuré est dû aux contributions du matériau étudié et du gaz adsorbé ou condensé dans la porosité. Dans la gamme de longueur d'onde étudiée, la loi de mélange généralement utilisée pour rendre compte des deux contributions est l'approximation du milieu effectif de Lorentz-Lorenz^{44,46}. La fraction de solvant adsorbée dans les pores peut être calculée à chaque pression relative selon l'équation suivante¹⁴ :

$$\frac{n^2(P_{rel})-1}{n^2(P_{rel})+2} = (1 - V_{tot}) \frac{n_{mat}^2-1}{n_{mat}^2+2} + V(P_{rel}) \frac{n_{sol}^2-1}{n_{sol}^2+2} \quad (\text{Equation 12})$$

Où $n(P_{rel})$, n_{mat} et n_{sol} sont respectivement les indices de réfraction de la couche à P_{rel} , du matériau dense sans pore, et du solvant. V_{tot} est la fraction volumique de l'ensemble de la porosité (ouverte et fermée) et enfin $V(P_{rel})$ est la fraction volumique de gaz adsorbé à P_{rel} .

En connaissant l'indice de réfraction n_i à l'état initial (à $P_{rel} = 0$), il est possible de calculer le volume de gaz adsorbé à chaque pression relative sans connaître l'indice de matériau dense (n_{mat}). On a alors :

$$V(P_{rel}) = \frac{\frac{n^2(P_{rel})-1}{n^2(P_{rel})+2} - \frac{n_i^2-1}{n_i^2+2}}{\frac{n_{sol}^2-1}{n_{sol}^2+2}} \quad (\text{Equation 13})$$

La porosité ouverte de la couche peut être déduite de l'équation 13 lorsque la pression relative est égale à 1, c'est-à-dire à pression de vapeur saturante et que le solvant a condensé dans l'ensemble de la porosité ouverte. A ce moment-là la fraction volumique remplie par le solvant ($V(P_{rel})$) est égale au taux de la porosité ouverte P (Equation 14).

$$P(\%) = V(P_{rel=1}) \times 100 = \frac{\frac{n^2(P_{rel=1})-1}{n^2(P_{rel=1})+2} - \frac{n_t^2-1}{n_t^2+2}}{\frac{n_{sol}^2-1}{n_{sol}^2+2}} \times 100 \quad (\text{Equation 14})$$

Plusieurs conditions concernant le choix du solvant doivent cependant être remplies afin de pouvoir sonder la porosité ouverte :

- La taille de la molécule de solvant doit être inférieure à la taille des pores
- Le solvant doit être inerte vis-à-vis du matériau étudié.

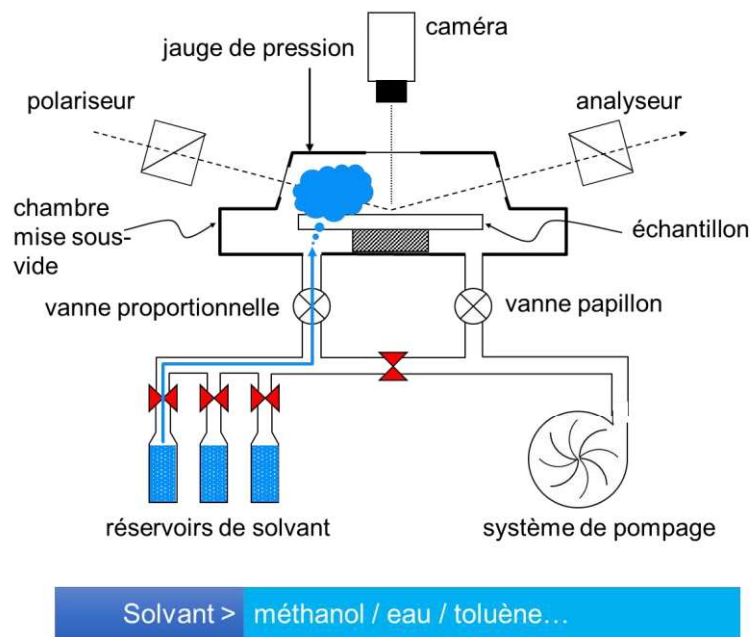


Figure 57 : Schéma de la configuration de la mesure d'ellipsométrie-porosimétrie⁴⁶.

Les mesures d'ellipsométrie-porosimétrie ont été effectuées dans le domaine visible sur un ellipso-porosimètre EP12 de SOPRALAB (figure 57). Il consiste en un ellipsomètre spectroscopique à polariseur rotatif couplé à une chambre à vide qui fonctionne à une pression allant de 0,133 Pa à la pression de vapeur saturante (P_s) de l'adsorbant. La pression de consigne est augmentée et diminuée pas à pas pendant les séquences d'adsorption et de désorption, et la pression de vapeur saturante est automatiquement détectée. Deux solvants ont été utilisés comme adsorbant : le méthanol dont la pression de

vapeur saturante est 14 000 Pa à température ambiante (22 °C, qui est la température lors de la mesure) et son indice de réfraction à 633 nm est $n_{\text{mét}} = 1,329$ et l'eau ($P_s \sim 2\,666$ Pa, $n_{\text{eau}} = 1,333$). Les spectres ellipsométriques sont enregistrés à chaque pas de pression entre 1,5 et 4 eV avec un détecteur CCD et l'angle d'incidence est fixé à 60,15°.

4.2.2.2 Isotherme de méthanol

Le méthanol a été choisi pour sonder la porosité des couches produites. La *figure 58* présente les isothermes d'adsorption/désorption de méthanol issues de l'analyse d'ellipsométrie-porosimétrie pour la couche qui a été chauffée jusqu'à 300 °C lors du suivi ellipsométrique en température (*figure 51*).

Avant activation, l'adsorption de méthanol est très faible. Peu de méthanol condense dans la couche et ce même pour les pressions relatives élevées. A $P_{\text{rel}} = 1$ seulement 4 % du volume de la couche est remplie avec le solvant indiquant un taux de porosité ouverte de 4 %. Peu de porosité ouverte est donc disponible après synthèse et remise à l'air de l'échantillon.

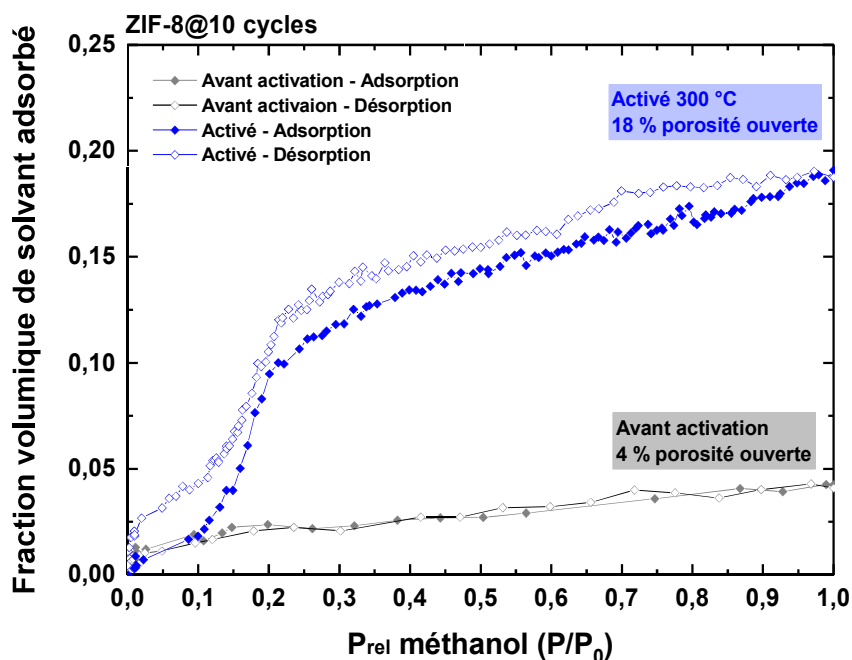


Figure 58 : Isotherme d'adsorption/désorption du méthanol dans la porosité de l'échantillon ZIF@10 cycles avant et après activation à 300 °C.

Cependant, après activation jusqu'à 300 °C, le volume de méthanol qui condense dans la couche augmente considérablement jusqu'à atteindre 18% de fraction volumique. Même si la diminution d'épaisseur pour cet échantillon a été importante lors du traitement thermique qu'il a subi (14 % par rapport à l'épaisseur initiale), la couche est bien poreuse.

Après désorption, la fraction volumique de solvant retombe à 0 indiquant que la totalité du méthanol est désorbée et que le phénomène de sorption dans la porosité est bien de la physisorption. Cela confirme aussi que le méthanol est inerte avec la couche. Un décalage entre la courbe de désorption et d'adsorption peut néanmoins être observé. Cette hystérésis peut indiquer une désorption plus difficile. Cet écart pourra aussi être provoqué par l'incertitude du fit car l'ellipsométrie porosimétrie tout comme l'ellipsométrie repose sur les modèles mathématiques et des fits. De plus cette couche a été chauffée jusqu'à 300 °C et une dégradation de la couche a possiblement eu lieu.

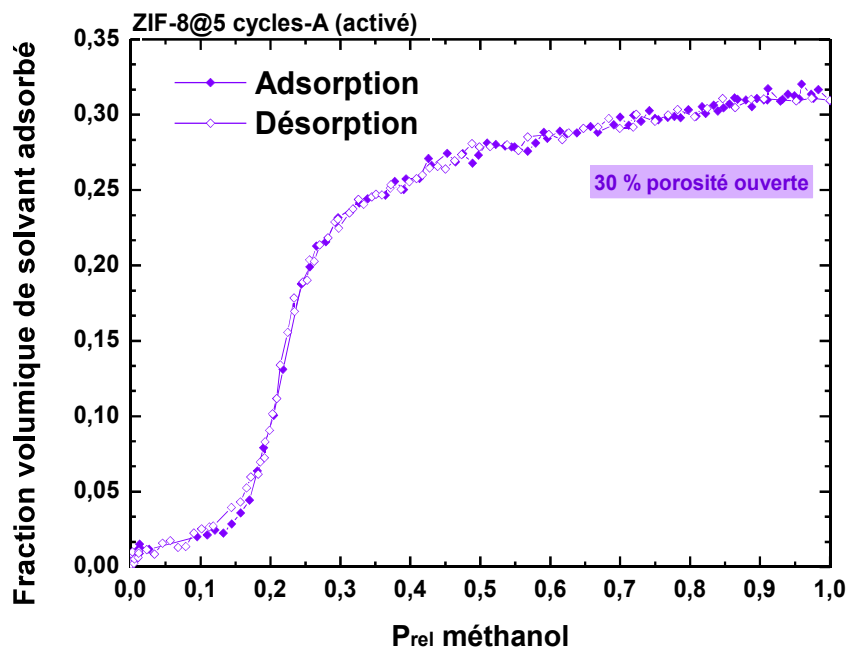


Figure 59 : Isothermes d'adsorption/désorption du méthanol dans la porosité d'un échantillon ZIF@5 cycles mesurées à 22°C après activation à 280 °C.

L'analyse a ensuite été conduite sur un échantillon 5 cycles typique d'environ 45 nm d'épaisseur que l'on nommera ZIF-8@5 cycles-A (A pour activé) et qui a été préalablement activé à 280 °C dans une étuve sous balayage d'azote suivant le protocole établi plus haut. Le résultat est montré *figure 59*. L'adsorption de méthanol dans la couche

est faible jusqu'à 0,15, puis entre 0,15 et 0,2 P/P₀ augmente très rapidement et le taux de porosité ouverte atteint cette fois-ci environ 30 % à pression de vapeur saturante. Une isotherme en forme de S (sigmoïdale) et qui se rapproche d'un isotherme de type IVb selon la définition de l'UIPAC⁴⁷ est obtenue. Cette isotherme est caractéristique des matériaux microporeux ayant peu d'affinité avec l'adsorbat avec une adsorption en deux étapes : une adsorption de mono ou multicouche suivi d'une condensation capillaire. Cette forme est toujours observée dans le cas de tracé d'isotherme d'adsorption de méthanol pour des poudres ou autres couches minces de ZIF-8⁴⁸⁻⁵⁰. Contrairement à l'échantillon précédent, ZIF-8@10 cycles-A, l'isotherme de désorption est superposée à celui de l'adsorption.

Le diamètre cinétique du méthanol est de 3,8 Å et la taille théorique des pores du ZIF-8 est de 11,6 Å avec une ouverture de la cage de 3,4 Å. Malgré l'ouverture de cage légèrement inférieure au diamètre cinétique du ZIF-8, le méthanol arrive à « entrer », condenser puis désorber des pores. Cela peut s'expliquer par la flexibilité déjà reportée des structures MOFs^{51,52}.

A partir des isothermes obtenues en EP il est possible d'estimer la taille de pores en se basant sur l'équation de Kelvin^{14,53}. L'équation repose sur une modélisation de la condensation capillaire du solvant dans des pores de forme sphérique. La condensation met en jeu plusieurs paramètres dont la pression relative de solvant (P/P₀), le rayon de courbure des pores et les propriétés physiques du solvant utilisé (sa tension de surface γ (J.m⁻²) et son volume molaire V_m (m³.mol⁻¹). Ce qui donne :

$$r_k = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (\text{Equation 15})$$

$$r = r_k + t \quad (\text{Equation 16})$$

Où r_k est le rayon de pore de Kelvin en m, R la constante universelle des gaz parfaits (J.mol⁻¹.K⁻¹) et T la température absolue (K). Afin d'obtenir la taille des pores, r, il est nécessaire d'ajouter l'épaisseur d'une monocouche de solvant condensé notée t sur les murs des pores (*Equation 16*). Pour le méthanol, il a été pris t = 0,3196 nm (valeur donnée par le logiciel SOPRA).

Finalement, la distribution de la taille des pores s'obtient à partir de la variation de volume de solvant condensée en fonction du rayon de pores. Cette distribution est tracée

figure 60 pour l'échantillon ZIF-8@5 cycles-A et à partir des isothermes de méthanol figure 59.

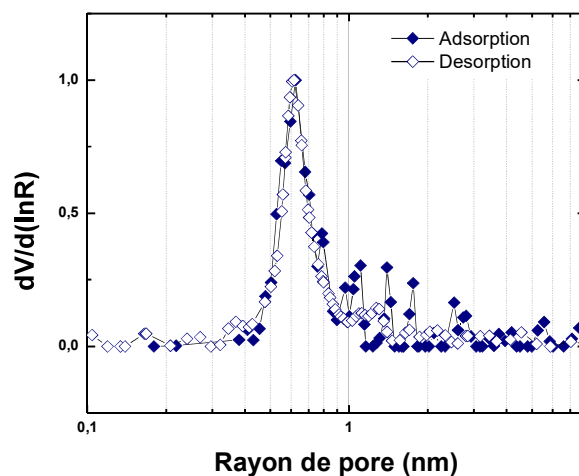


Figure 60 : Distribution de taille de pores déterminée à partir de l'isotherme de l'échantillon ZIF-8@5 cycles-A de la figure 59 et en utilisant l'équation de Kelvin.

La figure 60 indique une taille de pores monodisperse, ce qui est attendu pour le ZIF-8 et un rayon de pores en dessous du nanomètre. La dimension des pores du ZIF-8 qui dépend des paramètres de maille et de la taille des atomes est largement mentionnée dans la littérature et le diamètre donné est de 1,16 nm ce qui correspond à un rayon de 0,58 nm^{54,55}. Le résultat obtenu est proche de cette valeur. Cependant il est important de souligner que le modèle de Kelvin est ici à la limite de sa validité. En effet pour des micropores en dessous de 1 nm de rayon une condensation capillaire monocouche par monocouche de solvant n'est peut-être pas le mécanisme régissant le remplissage des pores⁵³. Cependant, ce modèle permet d'obtenir un ordre de grandeur qui est cohérent avec ce qui est attendu.

Dans la littérature, très peu de travaux présentent des isothermes réalisées par ellipsométrie-porosimétrie et même si différents solvants sont testés, le méthanol est la molécule la plus utilisée pour sonder la porosité en utilisant cette technique^{29,48,50}. Eslava *et al.* ont effectué une mesure sur une couche synthétisée par immersion du substrat dans une solution contenant le précurseur zinc et le 2-méthylimidazole (croissance directe en solution). Le protocole d'activation avant mesure n'est pas précisé mais l'isotherme d'adsorption de méthanol a la même allure que celles présentées ici avec une adsorption maximale d'environ 18 % du volume⁴⁸, ce qui est égal au taux obtenu pour le ZIF-8@ 10 cycles-A mais inférieur au taux obtenu pour le ZIF-8@5 cycles-A (30 %). Une hystérésis est

cependant obtenue lors de la désorption et attribuée au gonflement irréversible de la couche pendant le cycle complet d'adsorption-désorption⁴⁸. Cet effet n'est pas observé dans notre cas : l'épaisseur au début et en fin de cycle reste inchangée, il n'y a donc pas de gonflement irréversible (résultats non présentés) même pour l'échantillon ZIF-8@5 cycles-A qui présente pourtant un décalage entre la courbe d'adsorption et de désorption. En effet, cet écart est plus probablement provoqué par l'incertitude du fit.

Quelques travaux présentent des mesures d'ellipsométrie-porosimétrie avec du méthanol sur différentes couches de ZIF-8 issues du procédé MOF-CVD. Cependant, uniquement des variations normalisées de delta ou d'indice de réfraction à 633 nm sont présentées^{29,56}. La forme de l'isotherme est semblable à celles obtenues ici mais aucun taux de porosité ne peut être extrait car ni les valeurs numériques des indices de réfraction, ni les volumes de méthanol adsorbés ne sont indiqués.

Demessence *et al.* ont quant à eux réalisé des mesures avec d'autres solvants à savoir : n-heptane, iso-octane, toluène, eau, cyclohexane et THF sur leur couches déposées par dip-coating⁵⁷. Il est montré que ces solvants permettent de sonder la microporosité du ZIF-8 et/ou la mésoporosité des couches. La microporosité est sondée préférentiellement par les solvants hydrocarbonés de petite taille qui peuvent ainsi condenser facilement dans les pores. Le toluène dont le diamètre cinétique est supérieur (5,7 Å)⁵⁸ permet essentiellement de sonder la mésoporosité. Dans leur cas, la mésoporosité est due à la présence d'espace entre les particules de ZIF-8. En comparaison avec ces travaux, il est possible de confirmer que dans le cas des ZIF-8@5 cycles et 10 cycles-A, aucune mésoporosité n'est présente et les couches sont donc bien continues. En effet, cette porosité supplémentaire se manifesterait dans l'isotherme de méthanol par une augmentation de la fraction volumique de solvant adsorbé pour des valeurs de P_{rel} élevées.

Afin de comparer les résultats obtenus ici en ellipsométrie-porosimétrie aux isothermes d'adsorption de méthanol reportés dans la littérature pour les poudres de ZIF-8 et obtenues par d'autres techniques, quelques conversions sont à réaliser. En effet les isothermes présentent généralement l'adsorption en mmol de méthanol adsorbé par gramme de matériau adsorbant (les cristaux de ZIF-8).

Tang *et al.* ont réalisé des mesures d'adsorption de méthanol dans des poudres de ZIF-8⁵⁹. La forme de l'isotherme d'adsorption est similaire avec une augmentation significative de vers $P/P_0=0,2$. A la pression de vapeur saturante ($P/P_0=1$) l'adsorption de

méthanol est d'environ 10 mmol/g ce qui correspond à une fraction volumique de méthanol adsorbé de 38 % en se basant sur la masse molaire théorique du ZIF-8 (0,95 g/cm³)⁵⁵ et pour le méthanol 0,798 g/cm³. Cette valeur est supérieure à celles représentatives des couches de ZIF-8 développées dans cette thèse (comprise entre 18-30 %). Comme autre comparaison, Tu *et al.* ont synthétisé des couches de ZIF-8 sur des QCM par croissance directe en solution⁶⁰. L'adsorption de méthanol à pression de vapeur saturante est autour de 11 mmol/g donnant environ 42 %. Ces valeurs sont en dessous du pourcentage de porosité maximum théorique établis par Tan *et al.* à 58,8 %⁶¹.

4.2.2.3 Isotherme de l'eau

Afin d'étudier l'adsorption de l'eau à température ambiante dans les couches de ZIF-8, des isothermes d'eau ont été réalisés sur l'échantillon ZIF-8@10 cycles. La *figure 61* présente ces isothermes d'adsorption et de désorption après activation du matériau à 300 °C.

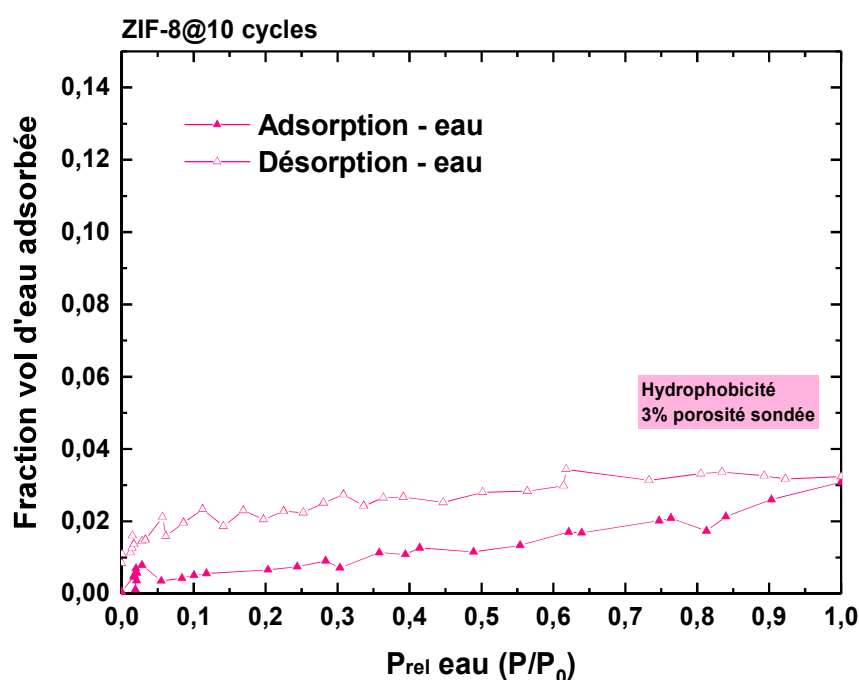


Figure 61 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'eau dans la couche ZIF-8@10 cycles à 22°C.

L'eau condense très peu dans les pores par rapport au méthanol et ce même à des pressions relatives importantes alors que le diamètre cinétique de l'eau (2,6 Å) est inférieure à celui du méthanol (3,8 Å)⁵⁸. Cette isotherme indique une faible interaction

entre la couche et l'eau. L'incertitude du fit et les faibles variations d'indice ne permettent pas de dire si l'adsorption n'est pas parfaitement réversible comme semble l'indiquer l'isotherme de désorption. Cela montre que la couche a une faible capacité d'adsorption de l'eau comparativement au méthanol.

Cette faible adsorption est en accord avec les autres isothermes d'eau obtenus par ellipsométrie-porosimétrie sur des couches minces de ZIF-8 présentées dans la littérature^{48,56,57}. L'allure de l'isotherme est similaire dans les travaux de Krishtab *et al.* avec une très faible adsorption de l'eau comparée au méthanol⁵⁶. Des différences dans la forme des isothermes sont cependant rapportées par ailleurs. Eslava *et al.* observent une isotherme de type III⁶² avec une faible adsorption dans la gamme des faibles pressions relatives et une augmentation notable pour les hautes pressions jusqu'à une adsorption d'eau représentant environ 10 % du volume de la couche⁴⁸. Cette augmentation aux fortes pressions relatives est également présente chez Demessence *et al.* mais est attribuée à la condensation dans la mésoporosité⁵⁷.

En complément des isothermes d'eau, des mesures d'angles de contact de l'eau avec une couche issue d'un cycle de synthèse et d'épaisseur 21 nm ont été réalisées. Un angle de contact d'environ 109 ° a été trouvé après synthèse avant activation et un angle de 91 ° a été obtenu après activation à 280 °C. Par définition, lorsque l'angle de contact de la surface d'un matériau avec l'eau est supérieur à 90°, alors le matériau peut être considéré comme hydrophobe. Les couches produites sont donc faiblement hydrophobes après activation. Cette baisse de l'angle de contact après activation est inattendue et reste à ce stade de compréhension inexplicé. Des mesures complémentaires sur des couches plus épaisses à différents cycles seraient intéressantes afin de voir l'influence du nombre de cycle sur la valeur de l'angle. Dans la littérature, les valeurs d'angle de contact entre l'eau et des couches à base de ZIF-8 sont supérieures à 100 °^{63,64}. L'hydrophobicité intrinsèque de la structure du ZIF-8 est attribuée aux groupements méthyl du ligand pointant à l'intérieur des pores⁶⁵. Cependant ces mesures sont généralement réalisées sur des couches texturées avec une rugosité importante (couches déposées à partir de nanoparticules de ZIF-8 synthétisées en amont⁶³ ou ZIF-8 en forme de flocons⁶⁴). L'angle de contact d'un liquide avec une surface dépend de l'état et de la chimie de surface du matériau mais également de sa microstructure (rugosité).

4.2.3 Adsorption sur QCM

4.2.3.1 Présentation et description du dispositif de mesure

Afin de mesurer les propriétés d'adsorption des couches minces de ZIF-8 vis-à-vis de différents gaz et de sonder leur utilisation dans des capteurs de gaz, une étude reposant sur l'utilisation d'un capteur gravimétrique a été menée. Cette étude consiste à suivre l'adsorption d'un gaz dans la porosité de la couche de ZIF-8. Ce gaz est généré sous forme de créneaux dont la concentration doit être connue et suivie en fonction du temps. Ce paragraphe s'articule autour de deux principaux aspects : la génération et le suivi des créneaux de gaz par chromatographie en phase gazeuse et la mesure par microbalance à quartz de la réponse des couches minces.

Dispositif expérimental

Différents QCM ont été fonctionnalisés avec les couches de ZIF-8 selon la procédure introduite dans cette thèse. Une couche de ZnO de 5 nm est d'abord déposée par ALD sur une des faces de la microbalance. Ensuite la couche de ZnO est convertie en ZIF-8 par la réalisation de 10 cycles d'exposition aux vapeurs réactives. Les couches de ZIF-8 finales sont d'environ 80 nm en considérant une conversion complète du ZnO.

Afin de soumettre les microbalances fonctionnalisées aux différents créneaux de gaz à la concentration voulue, une chambre est placée en sortie du banc de dilution. Cette dernière a été conçue lors de la thèse de Julien El Sabahy. Il est possible de trouver plus de précisions sur le montage utilisé et les conditions d'écoulement dans la chambre dans son manuscrit de thèse¹⁸. La *figure 62* est un schéma de l'ensemble du dispositif de test. Dans le cas des expériences avec pourcentage d'humidité, un bulleur d'eau est ajouté dans la ligne de dilution d'air synthétique. Le micro-chromatographe est positionné en sortie de la chambre du QCM et un ordinateur permet la liaison et l'automatisation des différentes parties du système.

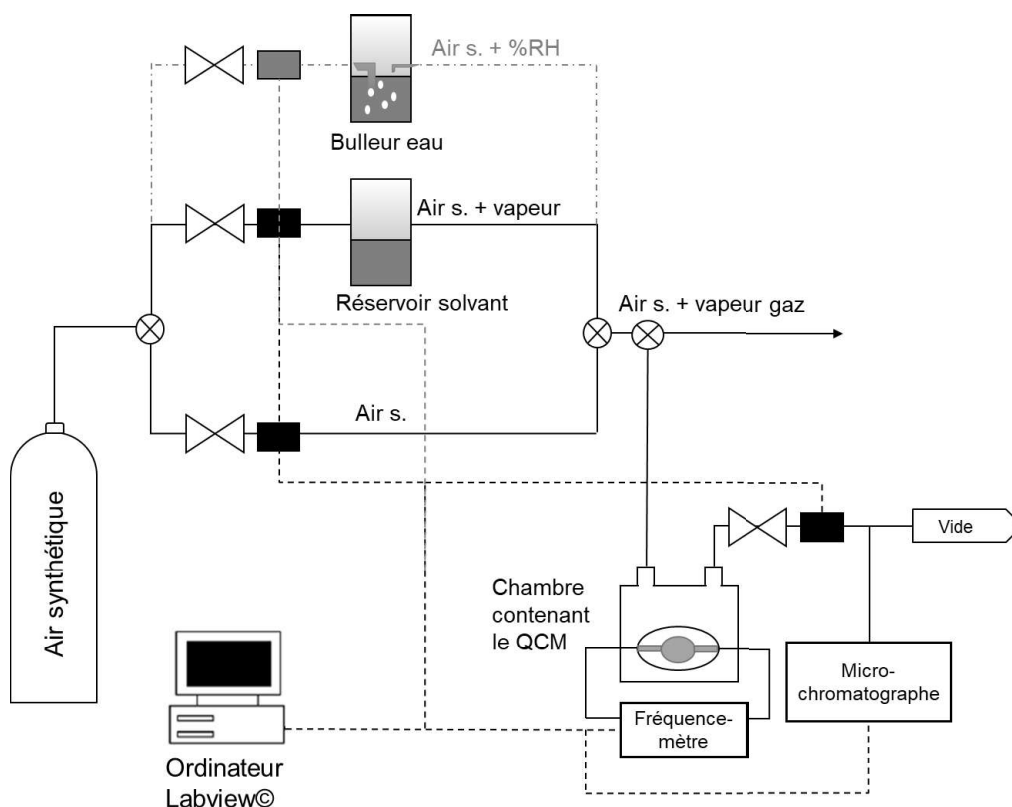


Figure 62 : Schéma de l'ensemble du dispositif permettant les tests sous gaz des QCM fonctionnalisés avec du ZIF-8.

La génération et le suivi des créniaux de gaz

Le système de génération et suivi de créniaux de gaz peut être découpé en trois composantes : un réservoir contenant le solvant d'intérêt sous forme liquide qui permet de générer un flux gazeux, le banc de dilution et enfin le chromatographe qui assure le suivi de la concentration de l'analyte en sortie du montage. Plus de détails sont disponibles *en annexe 7*.

Tout d'abord, pour la génération de vapeur, le réservoir en verre contenant le solvant sous forme liquide, est balayé au-dessus du niveau du solvant par un flux d'air synthétique (air synthétique : 80 % N₂ et 20 % O₂). Le liquide étant en équilibre avec sa phase vapeur, le passage du flux entraîne avec lui les vapeurs de solvant et permet d'obtenir un flux gazeux du gaz d'intérêt à une concentration proche mais inférieure à la pression de vapeur saturante.

Une fois le flux de gaz généré à une certaine concentration, il est alors possible de le diluer afin de pouvoir varier et obtenir la concentration souhaitée. La génération de créneaux à différentes concentrations peut être utile pour le tracé d'isothermes ou encore pour déterminer la sensibilité du capteur. La dilution est effectuée à l'aide du banc de dilution qui est composé d'un assemblage de débitmètres et d'électrovannes automatisés et contrôlés par un logiciel développé sous Labview©. Le débit au-dessus du bulleur est fixé à 50 mL/min, le choix du débit d'une deuxième ligne d'air synthétique permet d'ajuster la dilution et de réaliser des gammes de dilution. Classiquement, deux phases de fonctionnement sont alternées : une phase de purge de l'échantillon et des lignes avec l'air synthétique seul suivi d'une phase d'exposition à une concentration voulue du gaz d'étude. Lors de l'analyse, une première phase longue de purge est appliquée. L'ensemble des lignes du banc sont en acier inoxydable ou en téflon pour la connexion à la chambre de test sous gaz.

Trois réservoirs différents balayés par l'air synthétique générant donc trois gaz d'intérêt ont été utilisés dans cette étude : un réservoir de méthanol, un réservoir d'acétone et dans le cas de l'eau un réservoir type bulleur, pour lequel le flux de gaz traverse le volume de solvant. Le bulleur d'eau, qui peut être placé également sur la ligne d'air synthétique de dilution permet de générer au niveau du QCM une atmosphère avec une humidité relative contrôlée.

La mesure de la réponse des couches minces par gravimétrie

La microbalance à quartz est une technique gravimétrique présentant plusieurs avantages comme sa sensibilité ou encore son faible coût^{17,66}. Ce dispositif, représenté *figure 63*, est constitué d'un matériau piézoélectrique (quartz) et d'électrodes. Le cristal de quartz oscille entre deux électrodes métalliques qui imposent un potentiel alternatif. Le dispositif oscille ainsi à une fréquence d'actuation donnée. L'adsorption de molécule sur la surface de l'électrode va entraîner une augmentation de la masse. Cette variation de masse induit une variation de fréquence qui est alors mesurée et enregistrée.

Il est ensuite possible de calculer, dans le cas de faibles masses adsorbées, la variation de masse (Δm) à travers l'équation de Sauerbrey qui relie cette dernière à la variation de fréquence (Δf)⁶⁷ :

$$\Delta m = - \frac{\sqrt{\rho_q \mu_q}}{2f_0^2} S \Delta f \quad (\text{Equation 17})$$

Où S est la surface de l'électrode (en m^2), f_0 la fréquence d'actuation (Hz), ρ_q la masse volumique du quartz et μ_q son module d'Young dont les valeurs sont $2,648 \text{ g/cm}^3$ et $2,947.10^{11} \text{ g/cm.s}^2$ respectivement.

Les propriétés du quartz et de l'électrode étant connue pour un QCM donné, il est possible d'écrire plus simplement :

$$\Delta m = s \Delta f \quad (\text{Equation 18})$$

Avec s la sensibilité de la microbalance en g/Hz .

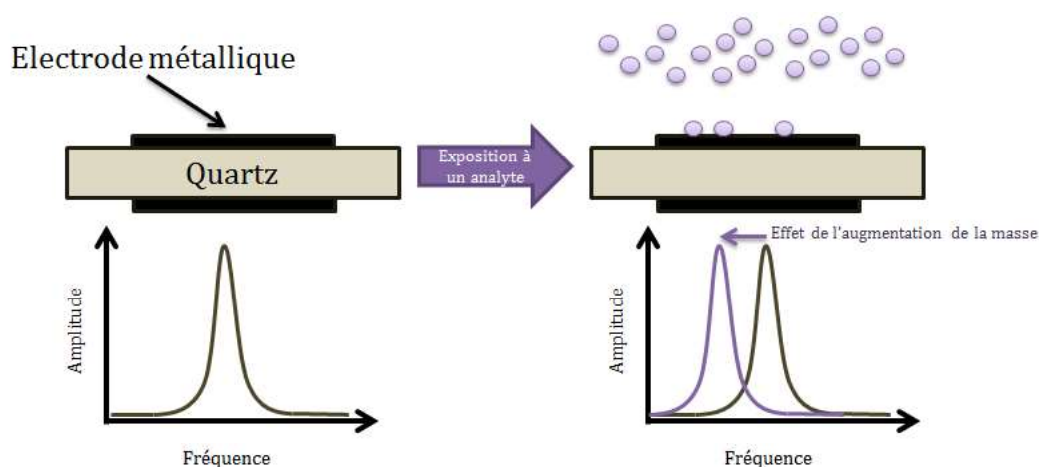


Figure 63 : Schéma de principe d'une microbalance à Quartz¹⁸.

En pratique, le QCM est fonctionnalisé avec une couche sensible afin d'étudier les propriétés d'adsorption d'un gaz d'intérêt dans celle-ci. Deux types d'information peuvent être extraits : la réponse à l'équilibre et la réponse cinétique (*figure 64*). Ces deux réponses nécessitent de connaître la concentration de gaz injectée dans l'environnement de la couche étudiée, cela étant rendu possible par le suivi par micro-chromatographie à gaz. Pour une concentration de gaz et une épaisseur de couche sensibles données, plus la quantité de matière adsorbée est importante et plus l'affinité de la couche avec ce gaz est importante.

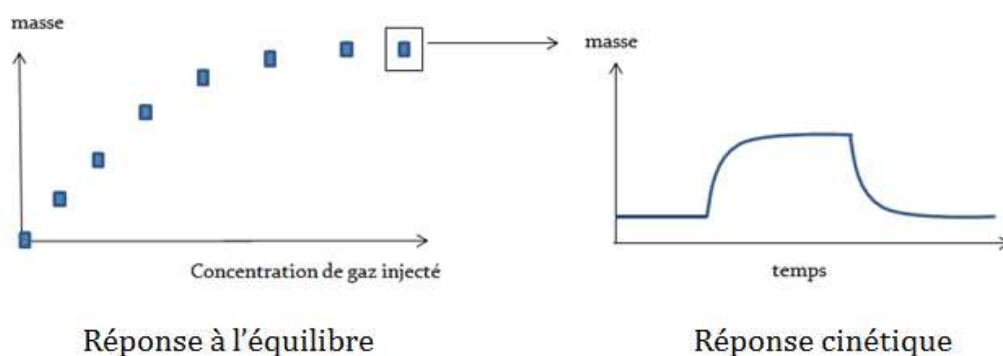


Figure 64 : Schéma du type d'information qui peut être extrait de l'analyse QCM sous gaz¹⁸.

La microbalance utilisée dans cette étude possède une électrode en aluminium. Le compteur (A5131 de la marque Agilent) a une fréquence d'actuation de 10 MHz et permet de réaliser des mesures avec une erreur de 1 Hz donnant une précision de l'ordre du nanogramme ($s = 0,9 \text{ ng/Hz}$). La mesure est pilotée par une interface Labview© ce qui permet, en automatisant les mesures, d'optimiser la fréquence d'échantillonnage. La fréquence des QCM peut ainsi être mesurée toutes les 1,15 secondes environ. Un suivi en temps réel de la réponse des couches minces lors d'un test sous gaz est ainsi possible. Les disques de quartz, l'oscillateur ainsi que le support métallique ont été achetés chez International Crystal Manufacturing.

4.2.3.2 Adsorption de méthanol sur le QCM

Etablissement des isothermes de méthanol

Une première étude consiste à exposer un QCM fonctionnalisé avec une couche de ZIF-8 à différents créneaux contenant des vapeurs de méthanol sans ajout d'humidité. La couche a d'abord été étudiée sans activation c'est-à-dire directement après fabrication. La *figure 65* présente un exemple de réponse en fréquence de ce QCM exposé à un créneau de méthanol à une concentration de l'ordre de 8000 ppm (valeur estimée par chromatographie ; voir *annexe 7* pour plus de détails sur le suivi par chromatographie). Afin de tracer une isotherme, il est nécessaire de s'assurer que le QCM atteint bien un

état d'équilibre. Les durées de purge et des créneaux sont donc volontairement très longues pour s'assurer de l'équilibre des flux dans la chambre de test. Lors de la purge, la fréquence du QCM se stabilise, puis lorsque le flux contenant des vapeurs de méthanol est introduit dans la chambre, la fréquence du QCM diminue. Cette diminution traduit une augmentation de la masse sur la microbalance et donc une adsorption du méthanol dans la couche. Une fois que la concentration de méthanol est stable en sortie de la chambre, aux alentours de 140 minutes sur l'exemple ci-dessous, la fréquence du QCM est également stabilisée. La variation de fréquence peut alors être calculée et équivaut à la fréquence relevée lors du créneau une fois stabilisée moins la fréquence avant le début du créneau. Dans cet exemple elle est de -80 Hz. Un capteur QCM non fonctionnalisé ou fonctionnalisé avec du ZnO seul donne une variation non significative (inférieure à 2 Hz) lorsqu'exposé à cette même concentration de méthanol (résultats non présentés).

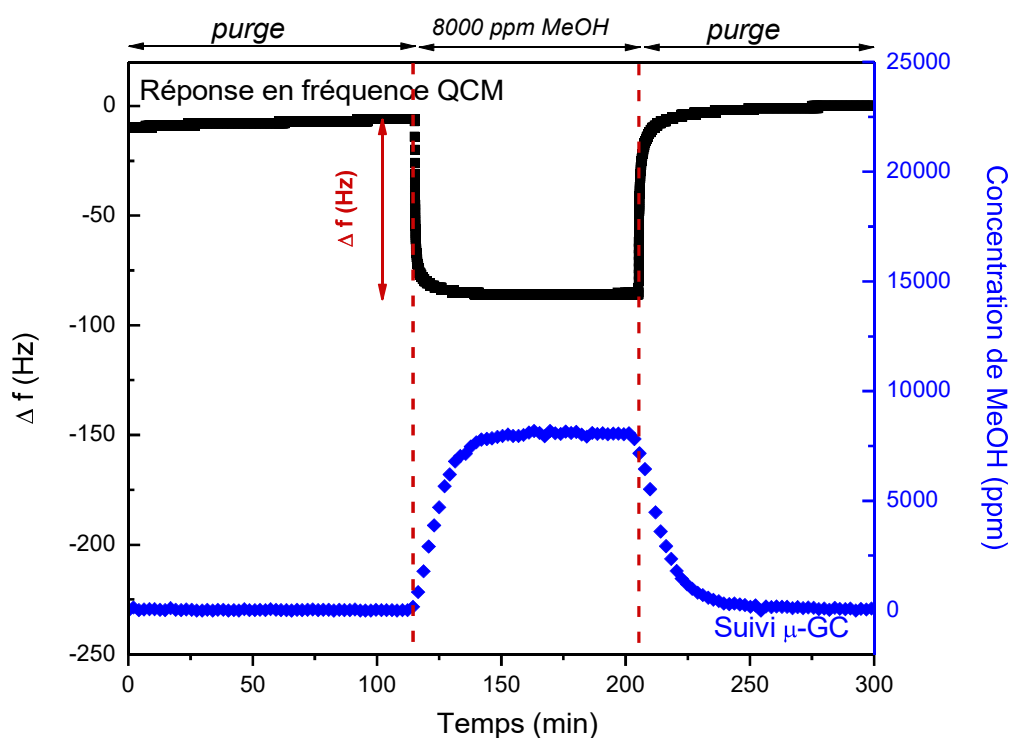


Figure 65 : Exemple de réponse en fréquence d'un QCM non activé à un créneau d'environ 8000 ppm de méthanol.

A la fin du créneau de 90 min, une nouvelle purge est entamée et la concentration de méthanol diminue jusqu'à redevenir nulle. La fréquence reprend également sa valeur initiale indiquant la désorption du méthanol de la porosité de la couche et confirmant une interaction réversible de type physisorption entre la couche de ZIF-8 et le méthanol.

La *figure 66* regroupe la réponse en fréquence typique d'un QCM fonctionnalisé avec du ZIF-8 (10 cycles) sans étape d'activation, exposé à une série de créneaux de différentes concentrations en méthanol. A chaque injection de méthanol, une diminution de la fréquence est observée et l'amplitude de cette variation s'accroît avec l'augmentation de la concentration de méthanol.

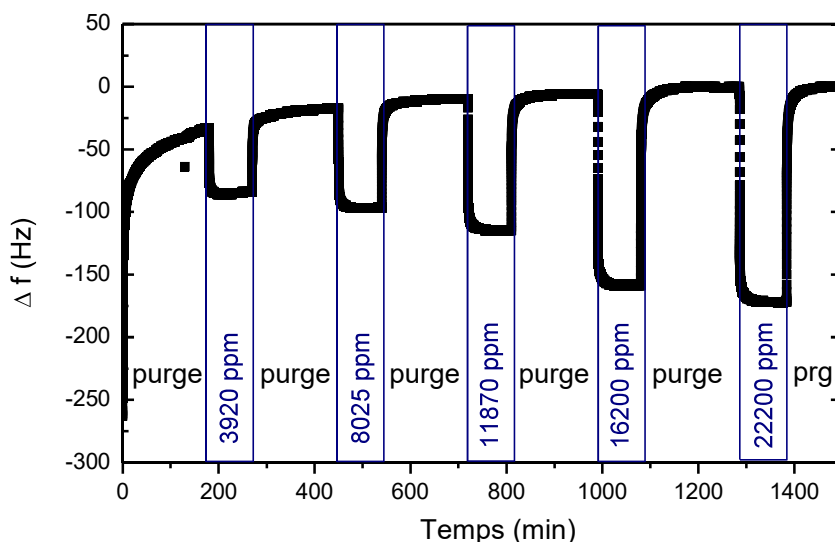


Figure 66 : Suivi en fréquence d'un QCM fonctionnalisé avec du ZIF-8 (10 cycles) soumis à 5 créneaux de méthanol sans activation préalable. Les concentrations appliquées sont comprises entre 3920 et 22200 ppm.

Par ailleurs, il est possible d'observer une légère dérive de la ligne de base du QCM. Cette dérive est de l'ordre de 20 Hz entre la première et la 5^{ème} exposition, c'est-à-dire après 1450 min d'expérience. Elle est cependant assez faible, de l'ordre de quelques Hz pour la durée d'un créneau (90 min) et n'affecte pas le calcul de la variation de fréquence. Cette dérive étant observée même quand le QCM n'est pas exposé à un créneau de solvant, son origine n'est donc pas une désorption de molécules qui pourraient être piégées dans la porosité ni une modification de la structure de la couche. Cette dérive n'est pas systématique et est observée sur certains QCM. Ce phénomène est connue et documenté dans la littérature⁶⁸.

Le *tableau 14* regroupe les données pouvant être extraites de la *figure 66* à savoir la concentration de méthanol, la pression relative correspondante et la variation de fréquence mesurée (Δf en Hz).

Tableau 14 : Récapitulatif des créneaux appliqués au QCM fonctionnalisé et présenté *figure 66*. Les pourcentages de dilution, les concentrations de méthanol, les pressions relatives correspondantes et les variations de fréquence sont indiquées.

Concentration MeOH obtenue de l'analyse GC (ppm)	P/P0	Δf (Hz)
3920	0,028	-53
8025	0,057	-80
11865	0,085	-105
16200	0,116	-152
22234	0,159	-172

Ces données de concentration et les valeurs absolues des deltas de fréquence permettent le tracé de l'isotherme à 22 °C *figure 67*. La valeur absolue de la fréquence augmente donc bien avec la concentration de méthanol. L'évolution du delta de fréquence en fonction de la concentration de méthanol semble linéaire en dessous de 20000 ppm.

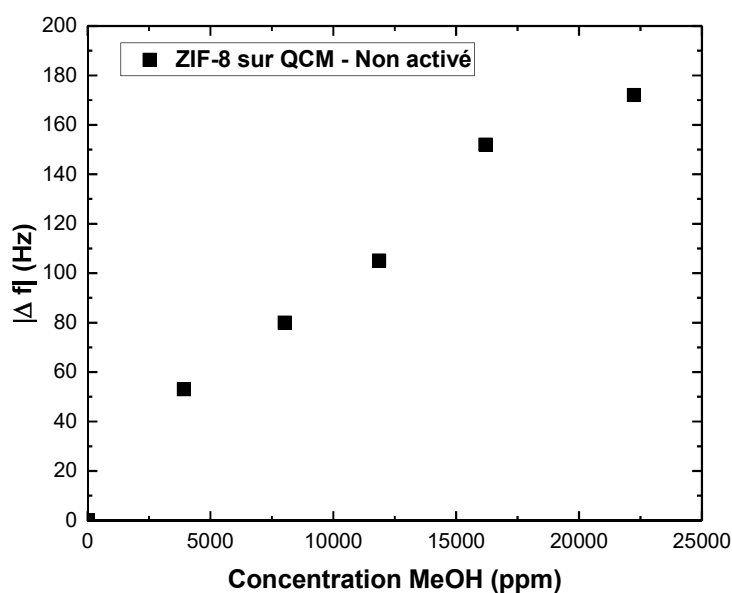


Figure 67 : Isotherme d'adsorption de méthanol à 22 °C dans la couche d'environ 80 nm de ZIF-8 recouvrant le QCM.

Influence de l'activation sur la réponse en fréquence

Le QCM décrit précédemment a ensuite été activé jusqu'à 280 °C dans les conditions définies en début de chapitre et soumis une nouvelle fois aux mêmes créneaux à la même température du laboratoire d'environ 22 °C. Les résultats des deltas de fréquence en fonction de la concentration en méthanol sont présentés dans la *figure 68* et comparés aux données avant activation. Après activation, la variation de fréquence à concentration donnée est légèrement supérieure lorsque le QCM est activé, signifiant une adsorption de méthanol un peu plus élevée. L'augmentation des quantités adsorbées (proportionnelles aux Δf , *équation 18*) est comprise entre 6 et 38 % suivant les différentes concentrations avec un pourcentage d'augmentation plus important pour les concentrations plus faibles (< 10 000 ppm) entraînant une perte du caractère linéaire.

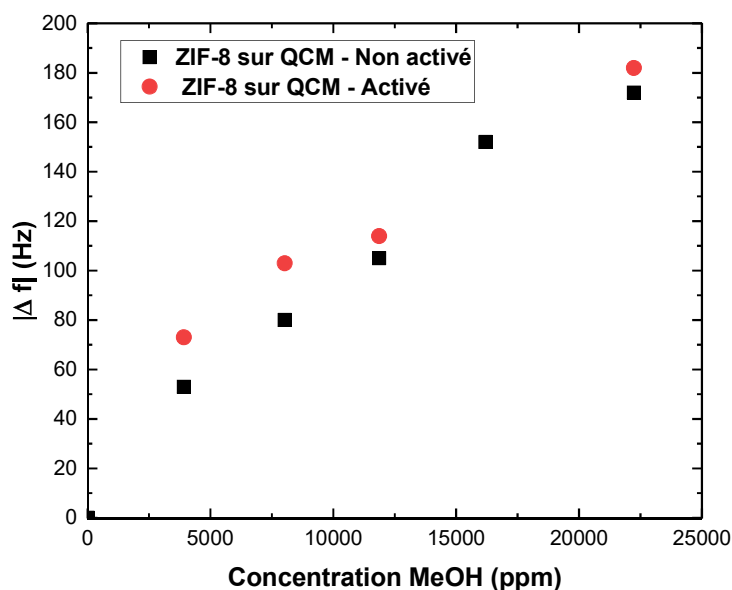


Figure 68 : Isothermes d'adsorption à 22 °C du méthanol dans la couche de ZIF-8 avant et après activation.

Une comparaison avec les isothermes obtenues en EP sera faite partie discussion.

Détection du méthanol en présence d'humidité

Différentes mesures en présence de vapeur d'eau ont été réalisées afin d'observer l'impact de l'humidité sur la détection du méthanol.

Un QCM fonctionnalisé avec du ZIF-8 (10 cycles) puis activé à 280°C a d'abord été exposé à différents flux humides seuls (taux d'humidité relative entre 0 et 36 %). La variation de fréquence est représentée sur la *figure 69*. La couche est sensible à ces créneaux d'humidité comme le montre ces réponses d'intensité non négligeable.

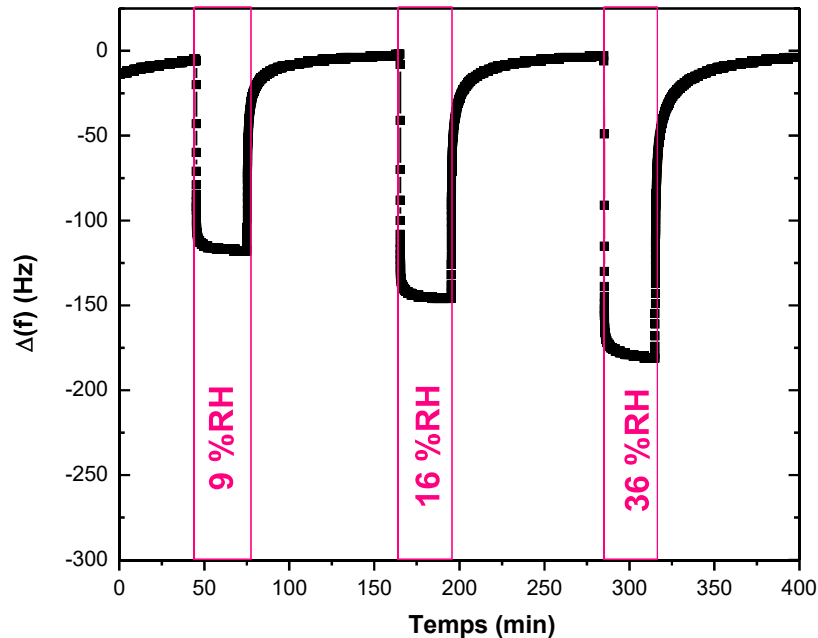


Figure 69 : Réponse en fréquence d'un QCM fonctionnalisé avec du ZIF-8, activé et exposé à trois créneaux humides (9, 16 et 36 % d'humidité relative).

Deux autres créneaux ont ensuite été appliqués :

- un premier à environ 6500 ppm de méthanol en présence de 38 % d'humidité
- un second à toujours 6500 ppm de méthanol mais sans ajout d'humidité.

La réponse en fréquence est présentée *figure 70*. En plus du QCM fonctionnalisé avec le ZIF-8, un QCM de référence fonctionnalisé avec du ZnO a été exposé aux mêmes créneaux.

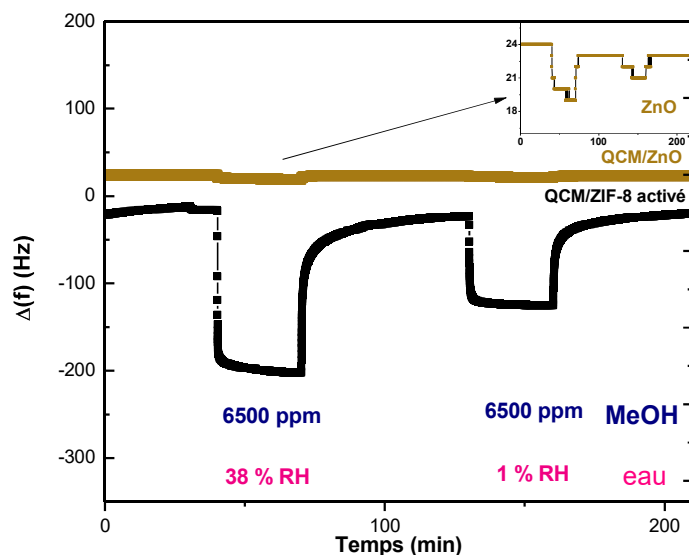


Figure 70 : Réponses en fréquence du QCM activée (ZIF-8) et d'un QCM recouvert de ZnO exposés à deux créneaux de concentration en méthanol identique dont un à 38 % d'humidité relative.

Le QCM fonctionnalisé avec le ZnO présente une réponse en fréquence négligeable comparée au QCM fonctionnalisé avec le ZIF-8. Cette expérience montre que la variation de fréquence importante (> 100 Hz) qui a lieu lorsque le QCM est exposé au méthanol ou à l'eau n'est pas due à l'adsorption de méthanol et d'eau au niveau de la couche de ZnO qui pourrait être résiduel mais bien lié à la présence de la couche de ZIF.

A concentration égale de méthanol, la variation de fréquence est plus importante lorsque l'humidité relative est de 38 %. Cette variation augmente de plus de 80 % passant ainsi de -102 à -185 Hz. Une quantité d'eau non négligeable est donc adsorbée dans la couche de ZIF-8.

Une autre expérience a été réalisée afin de voir si des variations de méthanol pouvaient être détectées en présence d'humidité relative (38 %). La concentration de méthanol a été variée et la pression partielle d'eau a été gardée constante. La configuration du banc générant les concentrations de gaz ne nous a pas permis de faire varier la concentration de méthanol dans une gamme très large. La *figure 71* montre les résultats de cette étude. Pour le suivi des concentrations du chromatographe, les aires sous les pics correspondant aux deux gaz présents (eau et méthanol) sont données. Les variations de fréquence obtenues pour l'ensemble des créneaux sont très proches et compris entre -179 et -190 Hz.

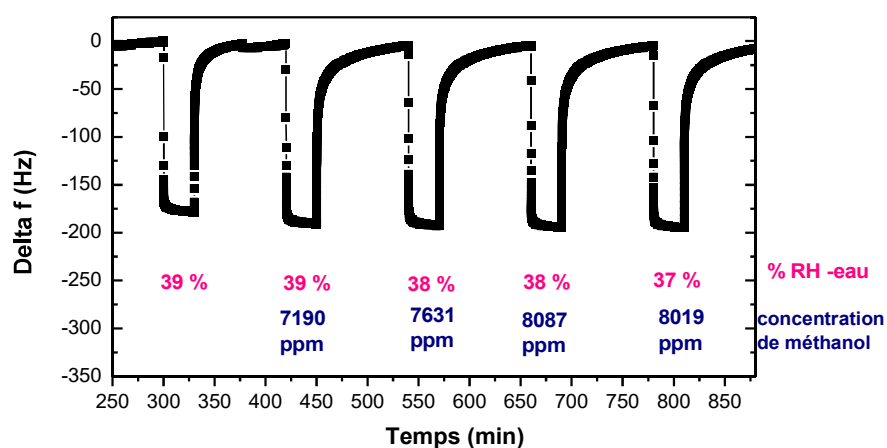


Figure 71 : Réponse en fréquence d'un QCM activé exposé à plusieurs créneaux, l'humidité relative étant fixée aux alentours de 38 % et la concentration de méthanol est variée.

Le *tableau 15* résume les 3 expériences des *figures 69, 70 et 71* de cette section. Les concentrations en méthanol et eau pour chaque créneau sont indiquées ainsi que les deltas de fréquence en valeur absolue. La conversion de l'humidité relative en concentration ppm est faite pour l'eau et en pression relative (P/P_0) pour le méthanol.

Tableau 15 : Récapitulatif des différents créneaux des *figures 69 à 71* et les deltas fréquences obtenus.

Figure	Créneaux	MeOH		Eau		delta f
		Concentration (ppm)	P/P_0	Concentration (ppm)	P/P_0	
69	1	0	0	2339	0,9	113
	2	0	0	4769	0,16	144
	3	0	0	9684	0,36	178
70	1	6502	0,0046	10114	0,38	185
	2	6543	0,0047	398	0,01	102
71	1	12	0,0001	10346	0,39	179
	2	7190	0,051	10254	0,39	188
	3	7631	0,055	10157	0,38	188
	4	8087	0,058	10213	0,38	189
	5	8019	0,057	9835	0,37	190

Bien que l'on s'attende à obtenir des variations très faibles du fait de l'hydrophobicité déjà démontrée du ZIF-8 et de nos couches, finalement la variation de fréquence obtenue avec l'eau est du même ordre de grandeur que celles obtenues pour la détection de méthanol. La concentration est cependant plus importante ici pour l'eau que

pour le méthanol (*tableau 15*). En effet, 38 % d'humidité correspond à environ 10 000 ppm. Dans ces gammes de pression l'eau entre donc en compétition avec le méthanol et entraîne une variation de fréquence importante à elle seule. Il est donc moins facile de détecter des petites variations de concentration de méthanol en condition d'humidité relative atmosphérique.

Pour résumer, la *figure 72* montre les deltas de fréquence en fonction de la concentration de méthanol. Pour les données représentées en bleu, de la vapeur d'eau est ajoutée lors de la l'expérience et la contribution de l'eau a été soustraite (179 Hz) afin de ne tracer que la variation de fréquence associée au méthanol. Il est possible d'estimer la sensibilité de la détection à partir de la pente de la courbe de fit linéaire. Celle-ci est d'environ 1 Hz pour 100 ppm (expérience *figure 71*) alors qu'elle est de 9 Hz pour 100 ppm approximativement dans les conditions sans humidité. La sensibilité est donc divisée par 9 ici.

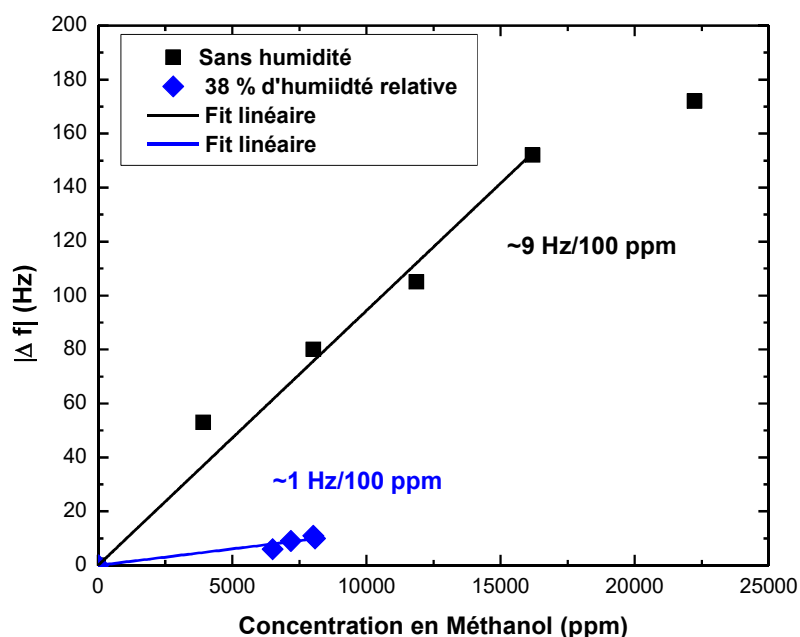


Figure 72 : Delta de fréquence lors des mesures d'adsorption du méthanol sans humidité (en noir) et avec humidité relative (38%). La contribution de l'eau a été soustraite.

Dans la littérature, peu de travaux présentent des mesures d'adsorption de gaz dans des couches de ZIF-8 en présence d'humidité et ce point sera discuté plus en détail à la fin de ce chapitre.

4.2.3.3 Adsorption d'acétone sur le QCM

Dans le but d'étendre l'étude d'adsorption de gaz dans les couches de ZIF-8, un autre gaz de la classe des composés organiques volatiles a été testé. Il s'agit de l'acétone (CH_3COCH_3), un gaz toxique et nocif. C'est également un biomarqueur de l'air expiré des patients diabétiques et il y a un besoin de détection de cette molécule^{69,70}.

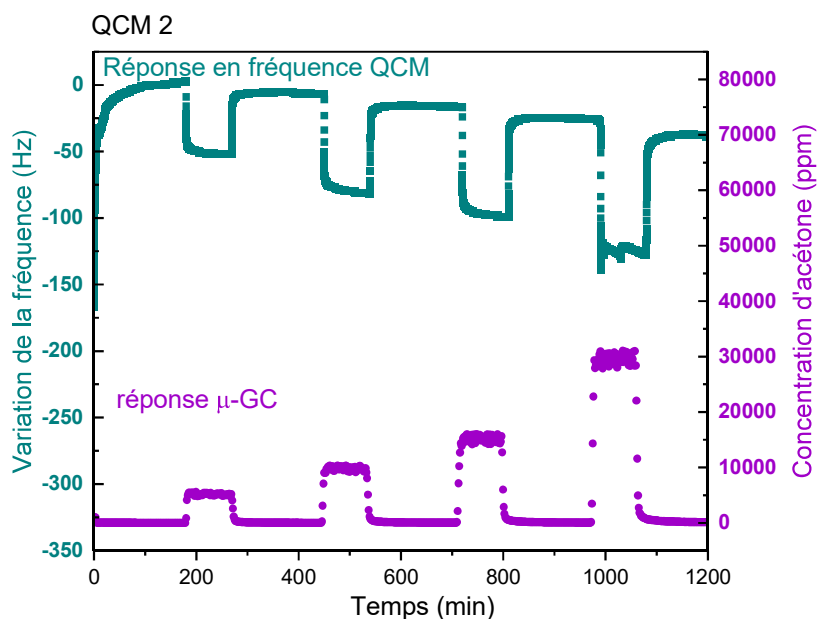


Figure 73 : Réponse en fréquence d'un QCM fonctionnalisé avec environ 80 nm de ZIF-8, activée puis exposée à des vapeurs d'acétone à différentes concentrations. La concentration donnée pour le micro-GC est représentée en violet.

Un QCM fonctionnalisé a été exposé à des créneaux de différentes concentrations d'acétone et les résultats sont présentés *figure 73*.

La couche de ZIF-8 est sensible aux vapeurs d'acétone comme l'indiquent les variations de fréquence lors de l'exposition aux vapeurs de ce gaz. Malgré la dérive en fréquence observable, la désorption des molécules d'acétone lors des purges semble complète et rapide. Quelques minutes sont suffisantes pour désorber 95 % des molécules d'acétone adsorbées.

D'autres travaux reportent l'adsorption d'acétone dans des couches de ZIF-8 sur des QCM. Chappanda *et al.* ont synthétisé des couches de ZIF-8 par croissance directe en solution de 1 μm d'épaisseur et détectent des concentrations d'acétone du même ordre de

celles détectées dans ces travaux (quelques dizaines de milliers de ppm)⁷¹. En revanche, la fonctionnalisation d'un QCM avec du ZIF-90 dans des récents travaux de Zhang *et al.* permet de détecter des concentrations d'acétone beaucoup plus faibles comprises entre 0,5 et 10 ppm avec une sensibilité de l'ordre de 5 Hz/ppm⁷⁰. Cette valeur est bien supérieure à celle qui peut être estimée dans ces travaux et qui est de 8 Hz pour 100 ppm (même si ce n'est pas les mêmes gammes de pression qui sont sondées donc cette comparaison est à prendre avec précautions). La présence du groupement aldéhyde dans le ligand du ZIF-90 (imidazole-2-carbaldehyde) permet d'augmenter l'interaction avec les molécules d'acétone⁷⁰.

4.2.4 Discussions

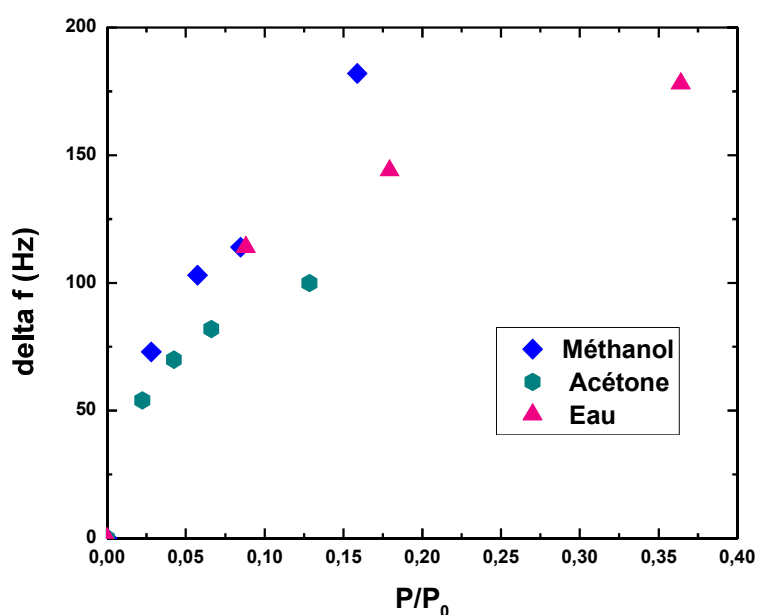


Figure 74 : Comparaison des isothermes de méthanol, d'acétone et d'eau à 22 °C sur des QCM fonctionnalisés avec du ZIF-8 dont les épaisseurs sont similaires (environ 80 nm).

La *figure 74* présente dans un même graphique les isothermes obtenues à 22 °C de méthanol, d'acétone et d'eau dans des couches de ZIF-8 d'environ 80 nm à partir des mesures d'adsorption sur QCM. Des pressions relatives < 0,2 ont été testées pour l'acétone et le méthanol et jusqu'à 0,36 pour l'eau.

Les masses adsorbées étant proportionnelles à la variation de fréquence, cela montre que la microbalance QCM fonctionnalisée avec la couche de ZIF-8 est sensible à ces 3 molécules dans ces gammes de pression mais ne présente pas de sélectivité forte.

Afin de définir rigoureusement l'affinité d'un matériau avec un gaz indépendamment du capteur et du système de transduction, il est possible de calculer le coefficient de partition nommé aussi facteur K. Ce dernier est le rapport entre la concentration de gaz captée ou adsorbée au sein de la couche sensible (C_{ads}) et la concentration du gaz dans l'environnement (notée C)⁷².

$$K = \frac{C_{ads}}{C} \quad (\text{Equation 19})$$

Avec dans notre cas de l'adsorption sur QCM : $C_{ads} = \frac{\Delta m}{V} = \frac{\Delta m}{Se}$ avec Δm la variation de masse que l'on peut relier à la variation de fréquence du QCM connaissant sa sensibilité (Equation 18). S est la surface de l'électrode et e est l'épaisseur de la couche de ZIF-8. Ce sont deux paramètres connus. Plus la valeur du coefficient est élevée et plus la couche a une bonne affinité avec le gaz en question. Ce paramètre est principalement utilisé dans le domaine des couches minces polymères pour la détection et la séparation de gaz⁷²⁻⁷⁴.

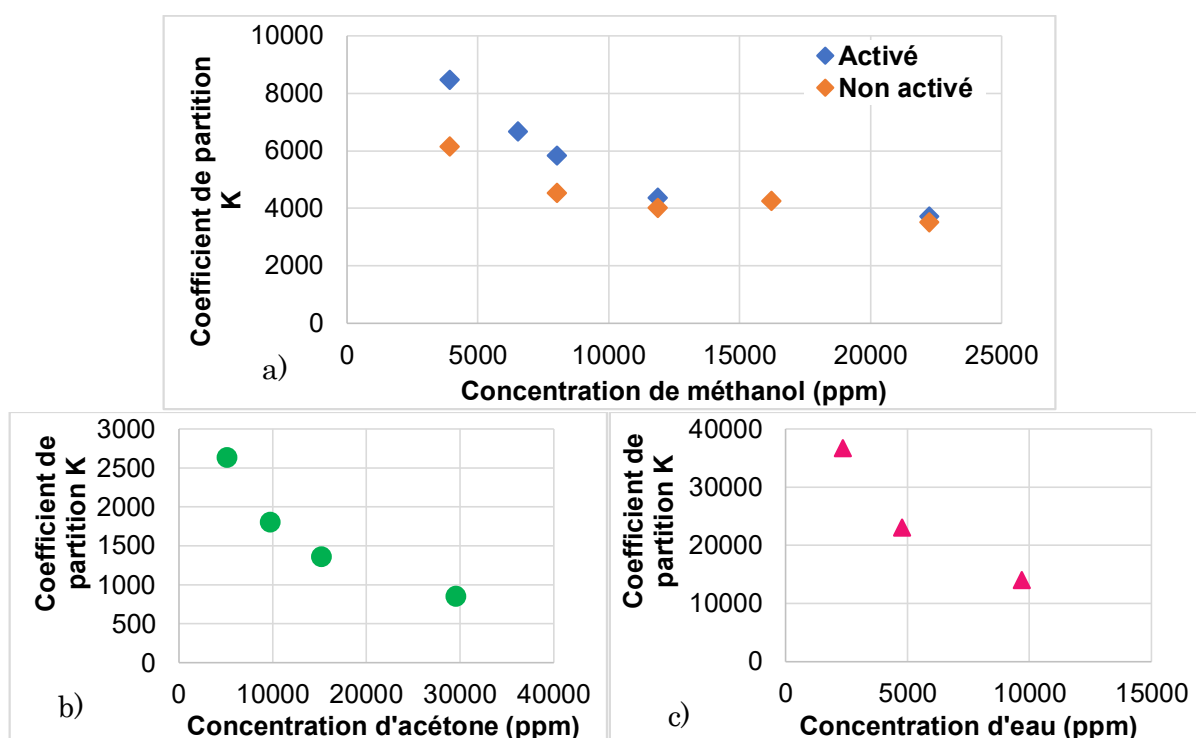


Figure 75 : Coefficient de partition K des couches ZIF-8 CVD pour les trois gaz étudiés en fonction de la concentration en ppm de ces gaz (a) méthanol pour la couche avant et après activation, (b) acétone, (c) eau.

La *figure 75* présente l'évolution des coefficients de partition K en fonction de la concentration pour les 3 gaz testés. Le coefficient de partition est plus élevé pour les faibles concentrations et diminue avec la concentration. Cette tendance est visible ici pour l'ensemble des gaz et a déjà été observé dans la littérature dans le cas de la détection de COVs aromatiques par les phtalocyanines⁷⁵ et par des solides microporeux⁷⁶. Cela se produit lorsque le régime de Henry n'est pas vérifié (lorsque la région de l'isotherme n'est plus linéaire). Les valeurs des coefficients de partition évoluent dans cet ordre $K(\text{acétone}) < K(\text{méthanol}) < K(\text{eau})$. A notre connaissance, ces coefficients de partition n'ont jamais été calculé dans la littérature pour le ZIF-8 ou d'autres MOFs. En revanche, il est possible de comparer avec un polymère très répandu et utilisé comme référence pour les valeurs de K , le poly(diméthylsiloxane) (PDMS). A des concentrations très faibles (dilution infinie), à 25 °C, la valeur du K du PDMS est de 90 pour l'acétone⁷³, 781 pour le méthanol⁷⁷ et inférieur à 30 pour l'eau⁷³. Les valeurs obtenues pour le ZIF-8 envers ces gaz sont bien supérieures et démontrent une meilleure affinité avec ceux-ci. Une hypothèse est que la porosité et la grande surface spécifique du MOF augmente le nombre de sites d'interactions possibles avec les gaz par rapport au PDMS.

La sensibilité à l'eau n'était pas attendue compte tenu du caractère hydrophobe souvent rapporté du ZIF-8^{65,78}. La perte de sensibilité du QCM vis-à-vis du méthanol en présence d'eau est importante et pourrait être un frein à son application pour un capteur.

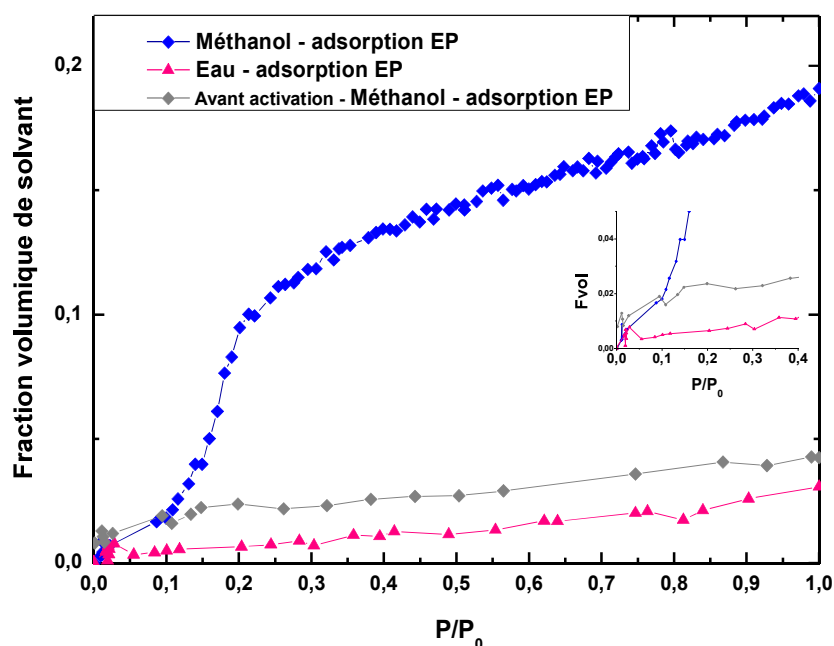


Figure 76 : Isothermes d'adsorption du méthanol et de l'eau obtenues par ellipsométrie-porosimétrie (EP) à 22°C. Dans le cas du méthanol la couche a été analysée avant et après activation. Dans le cas de l'eau la couche a été activée au préalable.

Si l'on compare la *figure 68* à la *figure 76* qui présente les isothermes d'adsorption obtenues en ellipsométrie-porosimétrie pour une même couche avant et après adsorption, dans la zone des basses pressions ($P/P_0 < 0,1$), les deux courbes sont très proches et les capacités d'adsorption dans cette zone sont similaires. En revanche une augmentation significative du volume adsorbé de l'échantillon est observée pour $P/P_0 > 0,1$ (≈ 14000 ppm de MeOH) qui n'est pas visible dans le cas du QCM (seulement un point expérimental). Une explication peut être l'estimation de la concentration par chromatographie dans les gammes de concentrations plus élevées qui est peut-être accompagnée d'une plus grande incertitude lorsque l'on s'éloigne de la valeur de calibration (5000 ppm).

Pour les analyses QCM en présence d'eau réalisées dans ce chapitre, les concentrations de méthanol que l'on cherche à détecter sont de l'ordre de 6000-8000 ppm, correspondant à une pression relative d'environ 0,05 tandis que la vapeur d'eau en présence est de l'ordre de 0,38 P/P_0 . Dans ces gammes de concentration l'adsorption d'eau entre donc en compétition avec l'adsorption de méthanol. Bien que les résultats en EP indique une fraction de volume d'eau adsorbée dans la couche faible, même à pression de saturation ($P/P_0 = 1$), l'adsorption n'est tout de même pas nulle et est du même ordre de grandeur que pour le méthanol dans les pressions relatives inférieures à 0,1.

La baisse de capacité d'adsorption ou de la réponse du signal de détection vis-à-vis de différents gaz en augmentant la pression partielle d'eau a déjà été observée dans la littérature. Cela est par exemple montré dans le cas de l'adsorption de formaldéhyde dans des couches de MIL-101 où la capacité d'adsorption peut-être diminuée par 4 en présence de vapeur d'eau⁷⁹. Une autre étude sur les propriétés d'adsorption du MOF HKUST-1 vis-à-vis de plusieurs COVs (toluène, acétone, o-xylène, éthanol et acétaldéhyde) indique une baisse notable des capacités d'adsorption lorsque le taux d'humidité augmente. Cette baisse peut atteindre 97 %. Dans le cas de ZIF-8, l'intensité et le temps de réponse du capteur peut-être perturbé en présence d'humidité comme il a été décrit par exemple pour la détection de formaldéhyde par un capteur QCM⁶⁷ et par un capteur résistif⁸⁰.

4.3 CONCLUSIONS

Ce dernier chapitre avait pour objectif de caractériser la porosité et les propriétés d'adsorption des couches synthétisées par notre protocole. Après une étude sur l'activation, des mesures par ellipsométrie-porosimétrie des couches ont été réalisées. Le dépôt des couches sur QCM a par ailleurs permis d'explorer l'utilisation possible des matériaux de cette thèse comme couches sensibles dans des capteurs gravimétriques pour la détection de différents gaz.

Les couches sont bien poreuses après chauffage jusqu'à 300°C sous balayage d'azote. Une activation jusqu'à 280 °C apparaît toutefois optimale pour permettre une activation complète sans détérioration de la couche. Les caractéristiques physico-chimiques attendues pour le ZIF-8 sont conservées après le traitement d'activation (cristallinité, morphologie, nature des liaisons chimiques) et des modifications montrant la désorption de molécules présentes dans la porosité après synthèse et remise à l'air des échantillons ont été mises en évidence par ellipsométrie (à travers la valeur de l'indice optique) et les analyses FTIR et DRX.

Les couches présentent une porosité allant jusqu'à 30 % du volume de la couche. De plus, l'adsorption et la désorption dans les couches est un phénomène réversible comme le montre les isothermes obtenues par EP et analyse QCM, ce qui est attendue pour des capteurs réutilisables. Ces isothermes possèdent des formes similaires à celles de la littérature.

Les mesures sur QCM ont montré que le dispositif permet la détection de méthanol et d'acétone dans les concentrations testées (entre 4.000 et 20.000 ppm). Les coefficients de partition caractérisant l'affinité de la couche avec les différents gaz ont été calculés et relèvent des valeurs plus élevées que pour les polymères de référence indiquant une meilleure interaction avec les gaz testés. L'eau est également détectée malgré l'hydrophobicité du ZIF-8. Il a été observé que l'adsorption d'eau entre en compétition avec le méthanol et influence la réponse en fréquence du QCM de façon significative. Ce phénomène de co-adsorption pourrait remettre en cause l'utilisation de couches de ZIF-8 pour la détection de mélanges gazeux en conditions réelles ou dans des systèmes de préconcentration. Des analyses supplémentaires (gamme de concentrations plus étendue) seraient nécessaires afin d'étudier ce phénomène et d'apporter éventuellement une

optimisation en modifiant par exemple la structure du MOF par une fonctionnalisation post-synthèse ou en faisant un échange de ligand en phase gaz afin d'augmenter la sélectivité de la couche vis-à-vis du gaz d'intérêt au détriment de l'eau.

Cependant, l'utilisation de ces couches de ZIF-8 de ces travaux dans d'autres situations est envisageable. Par exemple dans le cas des systèmes électromécaniques (NEMS) placés en sortie d'une micro-colonne de chromatographie pour la fabrication de système d'analyse multigaz comme il a été proposé dans le *chapitre 1*, la séparation des différentes molécules présentes dans le mélange gazeux ayant déjà été effectuée dans la colonne, la compétition avec l'eau ne sera plus un problème. Au contraire, la couche pourra détecter l'ensemble des gaz les uns à la suite des autres.

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 4

- (1) Britt, D.; Tranchemontagne, D.; Yaghi, O. M. Metal-Organic Frameworks with High Capacity and Selectivity for Harmful Gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2008**, *105* (33), 11623–11627.
- (2) Millward, A. R.; Yaghi, O. M. Metal–Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (51), 17998–17999. <https://doi.org/10.1021/ja0570032>.
- (3) Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T.-H.; Long, J. R. Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (2), 724–781. <https://doi.org/10.1021/cr2003272>.
- (4) Bahri, M.; Haghghat, F.; Kazemian, H.; Rohani, S. A Comparative Study on Metal Organic Frameworks for Indoor Environment Application: Adsorption Evaluation. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *313*, 711–723. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.004>.
- (5) Pellejero, I.; Almazán, F.; Lafuente, M.; Urbiztondo, M. A.; Drobek, M.; Bechelany, M.; Julbe, A.; Gandía, L. M. Functionalization of 3D Printed ABS Filters with MOF for Toxic Gas Removal. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2020**. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.05.013>.
- (6) Aguado, S.; Canivet, J.; Farrusseng, D. Engineering Structured MOF at Nano and Macroscales for Catalysis and Separation. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21* (21), 7582. <https://doi.org/10.1039/c1jm10787a>.
- (7) Chizallet, C.; Lazare, S.; Bazer-Bachi, D.; Bonnier, F.; Lecocq, V.; Soyer, E.; Quoineaud, A.-A.; Bats, N. Catalysis of Transesterification by a Nonfunctionalized Metal–Organic Framework: Acido-Basicity at the External Surface of ZIF-8 Probed by FTIR and *Ab Initio* Calculations. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (35), 12365–12377. <https://doi.org/10.1021/ja103365s>.
- (8) Howarth, A. J.; Peters, A. W.; Vermeulen, N. A.; Wang, T. C.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Best Practices for the Synthesis, Activation, and Characterization of Metal–Organic Frameworks. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (1), 26–39. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02626>.
- (9) Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W.; Llewellyn, P. L.; Maurin, G. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Second edition.; Elsevier/AP: Amsterdam, 2014.
- (10) Wang, Z.; Liu, J.; Lukose, B.; Gu, Z.; Weidler, P. G.; Gliemann, H.; Heine, T.; Wöll, C. Nanoporous Designer Solids with Huge Lattice Constant Gradients: Multiheteroepitaxy of Metal–Organic Frameworks. *Nano Lett.* **2014**, *14* (3), 1526–1529. <https://doi.org/10.1021/nl404767k>.
- (11) Stassin, T.; Verbeke, R.; Cruz, A. J.; Rodríguez-Hermida, S.; Stassen, I.; Marreiros, J.; Krishtab, M.; Dickmann, M.; Egger, W.; Vankelecom, I. F. J.; Furukawa, S.; De Vos, D.; Grosso, D.; Thommes, M.; Ameloot, R. Porosimetry for Thin Films of Metal–Organic Frameworks: A Comparison of Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy and Adsorption-Based Methods. *Adv. Mater.* **2021**, *33* (17), 2006993. <https://doi.org/10.1002/adma.202006993>.

- (12) Mogilnikov, K. P.; Dongchen Che; Baklanov, M. R.; Kangning Xu; Kaidong Xu. Review of Thin Film Porosity Characterization Approaches. In *2017 China Semiconductor Technology International Conference (CSTIC)*; IEEE: Shanghai, China, 2017; pp 1–4. <https://doi.org/10.1109/CSTIC.2017.7919811>.
- (13) Jousseau, V.; Gourhant, O.; Zenasni, A.; Maret, M.; Simon, J.-P. Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering Study of the Structure of Nanoporous Ultralow-k Dielectrics Prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95* (2), 022901. <https://doi.org/10.1063/1.3168521>.
- (14) Baklanov, M. R.; Mogilnikov, K. P.; Polovinkin, V. G.; Dultsev, F. N. Determination of Pore Size Distribution in Thin Films by Ellipsometric Porosimetry. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **2000**, *18* (3), 1385. <https://doi.org/10.1116/1.591390>.
- (15) Klotz, M.; Rouessac, V.; Rébiscoul, D.; Ayrat, A.; van der Lee, A. Adsorption–Desorption Isotherms of Nanoporous Thin Films Measured by X-Ray Reflectometry. *Thin Solid Films* **2006**, *495* (1–2), 214–218. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.168>.
- (16) Rouessac, V.; van der Lee, A.; Bosc, F.; Durand, J.; Ayrat, A. Three Characterization Techniques Coupled with Adsorption for Studying the Nanoporosity of Supported Films and Membranes. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *111* (1–3), 417–428. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.08.033>.
- (17) Torad, N. L.; Zhang, S.; Amer, W. A.; Ayad, M. M.; Kim, M.; Kim, J.; Ding, B.; Zhang, X.; Kimura, T.; Yamauchi, Y. Advanced Nanoporous Material–Based QCM Devices: A New Horizon of Interfacial Mass Sensing Technology. *Advanced Materials Interfaces* **2019**, 1900849. <https://doi.org/10.1002/admi.201900849>.
- (18) El Sabahy, J. Couches minces organo-siliciées déposées par PECVD pour la fonctionnalisation de capteurs de gaz. Matériaux, Université Grenoble Alpes, 2015.
- (19) Heinke, L.; Gu, Z.; Wöll, C. The Surface Barrier Phenomenon at the Loading of Metal-Organic Frameworks. *Nat Commun* **2014**, *5* (1), 4562. <https://doi.org/10.1038/ncomms5562>.
- (20) Heinke, L.; Tu, M.; Wannapaiboon, S.; Fischer, R. A.; Wöll, C. Surface-Mounted Metal-Organic Frameworks for Applications in Sensing and Separation. *Microporous and Mesoporous Materials* **2015**, *216*, 200–215. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.03.018>.
- (21) Huang, C.-Y.; Song, M.; Gu, Z.-Y.; Wang, H.-F.; Yan, X.-P. Probing the Adsorption Characteristic of Metal–Organic Framework MIL-101 for Volatile Organic Compounds by Quartz Crystal Microbalance. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45* (10), 4490–4496. <https://doi.org/10.1021/es200256q>.
- (22) Lausund, K. B.; Petrovic, V.; Nilsen, O. All-Gas-Phase Synthesis of Amino-Functionalized UiO-66 Thin Films. *Dalton Transactions* **2017**, *46* (48), 16983–16992. <https://doi.org/10.1039/C7DT03518G>.
- (23) Lausund, K. B.; Nilsen, O. All-Gas-Phase Synthesis of UiO-66 through Modulated Atomic Layer Deposition. *Nature Communications* **2016**, *7*, 13578. <https://doi.org/10.1038/ncomms13578>.
- (24) Mogensen, O. E. *Positron Annihilation in Chemistry*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1995.
- (25) *Principles and Applications of Positron & Positronium Chemistry*; Jean, Y. C., Mallon, P. E., Schrader, D. M., Eds.; World Scientific: Singapore ; Hong Kong, 2003.

- (26) Li, Y.; Wang, K.; Zhou, W.; Li, Y.; Vila, R.; Huang, W.; Wang, H.; Chen, G.; Wu, G.-H.; Tsao, Y.; Wang, H.; Sinclair, R.; Chiu, W.; Cui, Y. Cryo-EM Structures of Atomic Surfaces and Host-Guest Chemistry in Metal-Organic Frameworks. *Matter* **2019**, *1* (2), 428–438. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.06.001>.
- (27) Zhang, D.; Zhu, Y.; Liu, L.; Ying, X.; Hsiung, C.-E.; Sougrat, R.; Li, K.; Han, Y. Atomic-Resolution Transmission Electron Microscopy of Electron Beam-Sensitive Crystalline Materials. *Science* **2018**, *359* (6376), 675–679. <https://doi.org/10.1126/science.aao0865>.
- (28) Mondloch, J. E.; Karagiari, O.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. Activation of Metal-Organic Framework Materials. *CrystEngComm* **2013**, *15* (45), 9258. <https://doi.org/10.1039/c3ce41232f>.
- (29) Cruz, A. J.; Stassen, I.; Krishtab, M.; Marcoen, K.; Stassin, T.; Rodríguez-Hermida, S.; Teyssandier, J.; Pletincx, S.; Verbeke, R.; Rubio-Giménez, V.; Tatay, S.; Martí-Gastaldo, C.; Meersschaut, J.; Vereecken, P. M.; De Feyter, S.; Hauffman, T.; Ameloot, R. Integrated Cleanroom Process for the Vapor-Phase Deposition of Large-Area Zeolitic Imidazolate Framework Thin Films. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (22), 9462–9471. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03435>.
- (30) Holopainen, J.; Heikkilä, M. J.; Salmi, L. D.; Ainassaari, K.; Ritala, M. Zeolitic Imidazole Framework-8 (ZIF-8) Fibers by Gas-Phase Conversion of Electroblown Zinc Oxide and Aluminum Doped Zinc Oxide Fibers. *Microporous and Mesoporous Materials* **2018**, *267*, 212–220. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.04.003>.
- (31) Sarango, L.; Benito, J.; Gascón, I.; Zornoza, B.; Coronas, J. Homogeneous Thin Coatings of Zeolitic Imidazolate Frameworks Prepared on Quartz Crystal Sensors for CO₂ Adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials* **2018**, *272*, 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.06.018>.
- (32) Mondloch, J. E.; Katz, M. J.; Planas, N.; Semrouni, D.; Gagliardi, L.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Are Zr₆-Based MOFs Water Stable? Linker Hydrolysis vs. Capillary-Force-Driven Channel Collapse. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (64), 8944. <https://doi.org/10.1039/C4CC02401J>.
- (33) Nelson, A. P.; Farha, O. K.; Mulfort, K. L.; Hupp, J. T. Supercritical Processing as a Route to High Internal Surface Areas and Permanent Microporosity in Metal-Organic Framework Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (2), 458–460. <https://doi.org/10.1021/ja808853q>.
- (34) Mondloch, J. E.; Bury, W.; Fairen-Jimenez, D.; Kwon, S.; DeMarco, E. J.; Weston, M. H.; Sarjeant, A. A.; Nguyen, S. T.; Stair, P. C.; Snurr, R. Q.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. Vapor-Phase Metalation by Atomic Layer Deposition in a Metal-Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (28), 10294–10297. <https://doi.org/10.1021/ja4050828>.
- (35) Feng, D.; Gu, Z.-Y.; Li, J.-R.; Jiang, H.-L.; Wei, Z.; Zhou, H.-C. Zirconium-Metalloporphyrin PCN-222: Mesoporous Metal-Organic Frameworks with Ultrahigh Stability as Biomimetic Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (41), 10307–10310. <https://doi.org/10.1002/anie.201204475>.
- (36) Tanaka, S.; Sakamoto, K.; Inada, H.; Kawata, M.; Takasaki, G.; Imawaka, K. Vapor-Phase Synthesis of ZIF-8 MOF Thick Film by Conversion of ZnO Nanorod Array. *Langmuir* **2018**, *34* (24), 7028–7033. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00948>.
- (37) Ma, X.; Kumar, P.; Mittal, N.; Khlyustova, A.; Daoutidis, P.; Mkhoyan, K. A.; Tsapatsis, M. Zeolitic Imidazolate Framework Membranes Made by Ligand-Induced

- Permselectivation. *Science* **2018**, *361* (6406), 1008–1011. <https://doi.org/10.1126/science.aat4123>.
- (38) Tolstoy, V. P.; Chernyshova, I. V.; Skryshevsky, V. A. *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films: Tolstoy/Infrared Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2003. <https://doi.org/10.1002/047123432X>.
- (39) Hu, Y.; Kazemian, H.; Rohani, S.; Huang, Y.; Song, Y. In Situ High Pressure Study of ZIF-8 by FTIR Spectroscopy. *Chemical Communications* **2011**, *47* (47), 12694. <https://doi.org/10.1039/c1cc15525c>.
- (40) Schröder, F.; Esken, D.; Cokoja, M.; van den Berg, M. W. E.; Lebedev, O. I.; Van Tendeloo, G.; Walaszek, B.; Buntkowsky, G.; Limbach, H.-H.; Chaudret, B.; Fischer, R. A. Ruthenium Nanoparticles inside Porous [Zn₄O(Bdc)₃] by Hydrogenolysis of Adsorbed [Ru(Cod)(Cot)]: A Solid-State Reference System for Surfactant-Stabilized Ruthenium Colloids. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (19), 6119–6130. <https://doi.org/10.1021/ja078231u>.
- (41) Tu, M.; Reinsch, H.; Rodríguez-Hermida, S.; Verbeke, R.; Stassin, T.; Egger, W.; Dickmann, M.; Dieu, B.; Hofkens, J.; Vankelecom, I.; Stock, N.; Ameloot, R. Reversible Optical Writing and Data Storage in an Anthracene-Loaded Metal-Organic Framework. *Angewandte Chemie* **2018**. <https://doi.org/10.1002/ange.201813996>.
- (42) Esken, D.; Noei, H.; Wang, Y.; Wiktor, C.; Turner, S.; Van Tendeloo, G.; Fischer, R. A. ZnO@ZIF-8: Stabilization of Quantum Confined ZnO Nanoparticles by a Zinc Methylimidazolate Framework and Their Surface Structural Characterization Probed by CO₂ Adsorption. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21* (16), 5907. <https://doi.org/10.1039/c1jm10091b>.
- (43) Kalidindi, S. B.; Esken, D.; Fischer, R. A. B-N Chemistry@ZIF-8: Dehydrocoupling of Dimethylamine Borane at Room Temperature by Size-Confinement Effects. *Chemistry - A European Journal* **2011**, *17* (24), 6594–6597. <https://doi.org/10.1002/chem.201100518>.
- (44) Boissiere, C.; Grosso, D.; Lepoutre, S.; Nicole, L.; Bruneau, A. B.; Sanchez, C. Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric Porosimetry. *Langmuir* **2005**, *21* (26), 12362–12371. <https://doi.org/10.1021/la050981z>.
- (45) Dultsev, F. N. Nondestructive Determination of Pore Size Distribution in Thin Films Deposited on Solid Substrates. *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, *2*(4), 192. <https://doi.org/10.1149/1.1390780>.
- (46) Licitra, C.; Bouyssou, R.; Chevolleau, T.; Bertin, F. Multi-Solvent Ellipsometric Porosimetry Analysis of Plasma-Treated Porous SiOCH Films. *Thin Solid Films* **2010**, *518*(18), 5140–5145. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.03.015>.
- (47) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- (48) Eslava, S.; Zhang, L.; Esconjauregui, S.; Yang, J.; Vanstreels, K.; Baklanov, M. R.; Saiz, E. Metal-Organic Framework ZIF-8 Films As Low-κ Dielectrics in Microelectronics. *Chemistry of Materials* **2013**, *25* (1), 27–33. <https://doi.org/10.1021/cm302610z>.

- (49) Yim, C.; Lee, M.; Kim, W.; Lee, S.; Kim, G.-H.; Kim, K. T.; Jeon, S. Adsorption and Desorption Characteristics of Alcohol Vapors on a Nanoporous ZIF-8 Film Investigated Using Silicon Microcantilevers. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (28), 6168–6171. <https://doi.org/10.1039/C5CC01315A>.
- (50) Zhang, K.; Lively, R. P.; Dose, M. E.; Brown, A. J.; Zhang, C.; Chung, J.; Nair, S.; Koros, W. J.; Chance, R. R. Alcohol and Water Adsorption in Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Chemical Communications* **2013**, *49* (31), 3245. <https://doi.org/10.1039/c3cc39116g>.
- (51) Springuel-Huet, M.-A.; Nossov, A.; Guenneau, F.; Gédéon, A. Flexibility of ZIF-8 Materials Studied Using ¹²⁹Xe NMR. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (67), 7403. <https://doi.org/10.1039/c3cc43119c>.
- (52) Sarkisov, L.; Martin, R. L.; Haranczyk, M.; Smit, B. On the Flexibility of Metal–Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (6), 2228–2231. <https://doi.org/10.1021/ja411673b>.
- (53) Haynes, J. M. Pore Size Analysis According to the Kelvin Equation. *Mat. Constr.* **1973**, *6* (3), 209–213. <https://doi.org/10.1007/BF02479035>.
- (54) Park, K. S.; Ni, Z.; Cote, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, *103* (27), 10186–10191. <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>.
- (55) Tanaka, S.; Fujita, K.; Miyake, Y.; Miyamoto, M.; Hasegawa, Y.; Makino, T.; Van der Perre, S.; Cousin Saint Remi, J.; Van Assche, T.; Baron, G. V.; Denayer, J. F. M. Adsorption and Diffusion Phenomena in Crystal Size Engineered ZIF-8 MOF. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (51), 28430–28439. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09520>.
- (56) Krishtab, M.; Stassen, I.; Stassin, T.; Cruz, A. J.; Okudur, O. O.; Armini, S.; Wilson, C.; De Gendt, S.; Ameloot, R. Vapor-Deposited Zeolitic Imidazolate Frameworks as Gap-Filling Ultra-Low-k Dielectrics. *Nat Commun* **2019**, *10* (1), 3729. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11703-x>.
- (57) Demessence, A.; Boissière, C.; Grosso, D.; Horcajada, P.; Serre, C.; Férey, G.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Sanchez, C. Adsorption Properties in High Optical Quality NanoZIF-8 Thin Films with Tunable Thickness. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (36), 7676. <https://doi.org/10.1039/c0jm00500b>.
- (58) Marcus, Y. *The Properties of Solvents*; Wiley series in solution chemistry; Wiley: Chichester ; New York, 1998.
- (59) Tang, Y.; Dubbeldam, D.; Guo, X.; Rothenberg, G.; Tanase, S. Efficient Separation of Ethanol–Methanol and Ethanol–Water Mixtures Using ZIF-8 Supported on a Hierarchical Porous Mixed-Oxide Substrate. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11* (23), 21126–21136. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b02325>.
- (60) Tu, M.; Wannapaiboon, S.; Khaletskaya, K.; Fischer, R. Engineering Zeolitic-Imidazolate Framework (ZIF) Thin Film Devices for Selective Detection of Volatile Organic Compounds. **2015**. <https://doi.org/10.1002/ADFM.201500760>.
- (61) Tan, J. C.; Bennett, T. D.; Cheetham, A. K. Chemical Structure, Network Topology, and Porosity Effects on the Mechanical Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2010**, *107* (22), 9938–9943. <https://doi.org/10.1073/pnas.1003205107>.

- (62) Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E. On a Theory of the van Der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62* (7), 1723–1732. <https://doi.org/10.1021/ja01864a025>.
- (63) Sann, E. E.; Pan, Y.; Gao, Z.; Zhan, S.; Xia, F. Highly Hydrophobic ZIF-8 Particles and Application for Oil-Water Separation. *Separation and Purification Technology* **2018**, *206*, 186–191. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.04.027>.
- (64) Wang, J. L.; Shang, J. H.; Guo, Y. J.; Jiang, Y. Y.; Xiong, W. K.; Li, J. S.; Yang, X.; Torun, H.; Fu, Y. Q.; Zu, X. T. Hydrophobic Metal Organic Framework for Enhancing Performance of Acoustic Wave Formaldehyde Sensor Based on Polyethyleneimine and Bacterial Cellulose Nanofilms. *J Mater Sci: Mater Electron* **2021**, *32* (14), 18551–18564. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06241-6>.
- (65) Ortiz, A. U.; Freitas, A. P.; Boutin, A.; Fuchs, A. H.; Coudert, F.-X. What Makes Zeolitic Imidazolate Frameworks Hydrophobic or Hydrophilic? The Impact of Geometry and Functionalization on Water Adsorption. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (21), 9940–9949. <https://doi.org/10.1039/C3CP54292K>.
- (66) Vashist, S. K.; Vashist, P. Recent Advances in Quartz Crystal Microbalance-Based Sensors. *Journal of Sensors* **2011**, *2011*, 1–13. <https://doi.org/10.1155/2011/571405>.
- (67) Sauerbrey, G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wagung dünner Schichten und zur Mikrowagung. *Z. Physik* **1959**, *155* (2), 206–222. <https://doi.org/10.1007/BF01337937>.
- (68) *Acoustic Wave Sensors: Theory, Design, and Physico-Chemical Applications*; Ballantine, D. S., Ed.; Applications of modern acoustics; Academic Press: San Diego, 1997.
- (69) Righettoni, M.; Tricoli, A.; Pratsinis, S. E. Si:WO₃ Sensors for Highly Selective Detection of Acetone for Easy Diagnosis of Diabetes by Breath Analysis. *Anal. Chem.* **2010**, *82* (9), 3581–3587. <https://doi.org/10.1021/ac902695n>.
- (70) Zhang, D.; Fan, Y.; Li, G.; Du, W.; Li, R.; Liu, Y.; Cheng, Z.; Xu, J. Biomimetic Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Their Application in High Performance Acetone Gas Sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2020**, *302*, 127187. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127187>.
- (71) Chappanda, K. N.; Tchalala, M. R.; Shekhah, O.; Surya, S. G.; Eddaoudi, M.; Salama, K. N. A Comparative Study of Interdigitated Electrode and Quartz Crystal Microbalance Transduction Techniques for Metal–Organic Framework-Based Acetone Sensors. *Sensors* **2018**, *18* (11), 3898. <https://doi.org/10.3390/s18113898>.
- (72) Grate, J. W.; Snow, Arthur.; Ballantine, D. S.; Wohltjen, Hank.; Abraham, M. H.; McGill, R. Andrew.; Sasson, Pnina. Determination of Partition Coefficients from Surface Acoustic Wave Vapor Sensor Responses and Correlation with Gas-Liquid Chromatographic Partition Coefficients. *Anal. Chem.* **1988**, *60* (9), 869–875. <https://doi.org/10.1021/ac00160a010>.
- (73) Hierlemann, A.; Zellers, E. T.; Ricco, A. J. Use of Linear Solvation Energy Relationships for Modeling Responses from Polymer-Coated Acoustic-Wave Vapor Sensors. *Anal. Chem.* **2001**, *73* (14), 3458–3466. <https://doi.org/10.1021/ac010083h>.
- (74) Grate, J. W.; Kaganove, S. N.; Bhethanabotla, V. R. Comparisons of Polymer/Gas Partition Coefficients Calculated from Responses of Thickness Shear Mode and Surface Acoustic Wave Vapor Sensors. *Anal. Chem.* **1998**, *70* (1), 199–203. <https://doi.org/10.1021/ac970608z>.

- (75) Fietzek, C.; Bodenhöfer, K.; Hees, M.; Haisch, P.; Hanack, M.; Göpel, W. Soluble Phthalocyanines as Suitable Coatings for Highly Sensitive Gas Phase VOC-Detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2000**, *65* (1–3), 85–87. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00332-9](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00332-9).
- (76) El Sabahy, J.; Berthier, J.; Bonnet, L.; Matheron, M.; Bordy, T.; Yeromonahos, C.; Ricoul, F.; Jousseume, V. Toluene-Organic Thin Films Partition Coefficients Analyzed with Langmuir Adsorption Theory and Finite Elements Simulations. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, *202*, 941–948. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.05.041>.
- (77) Boscaini, E.; Alexander, M. L.; Prazeller, P.; Märk, T. D. Investigation of Fundamental Physical Properties of a Polydimethylsiloxane (PDMS) Membrane Using a Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer (PTRMS). *International Journal of Mass Spectrometry* **2004**, *239* (2–3), 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2004.08.011>.
- (78) Nalaparaju, A.; Zhao, X. S.; Jiang, J. W. Molecular Understanding for the Adsorption of Water and Alcohols in Hydrophilic and Hydrophobic Zeolitic Metal–Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (26), 11542–11550. <https://doi.org/10.1021/jp1033273>.
- (79) Wang, Z.; Wang, W.; Jiang, D.; Zhang, L.; Zheng, Y. Diamine-Appended Metal–Organic Frameworks: Enhanced Formaldehyde-Vapor Adsorption Capacity, Superior Recyclability and Water Resistibility. *Dalton Transactions* **2016**, *45* (28), 11306–11311. <https://doi.org/10.1039/C6DT01696K>.
- (80) Tian, H.; Fan, H.; Li, M.; Ma, L. Zeolitic Imidazolate Framework Coated ZnO Nanorods as Molecular Sieving to Improve Selectivity of Formaldehyde Gas Sensor. *ACS Sensors* **2016**, *1* (3), 243–250. <https://doi.org/10.1021/acssensors.5b00236>.

CONCLUSION

Le principal objectif de ces travaux de thèse était de développer un procédé de croissance de couches minces de ZIF-8 en phase vapeur pouvant être transféré à l'échelle d'un wafer pour la fonctionnalisation de dispositifs de détection de gaz.

Un travail important a été produit pour arriver à un procédé permettant l'obtention de couches minces de ZIF-8 de façon systématique et contrôlée à partir des couches minces de ZnO déposées par ALD. En effet, le réacteur de laboratoire a subi de nombreuses modifications et le protocole de synthèse a été rendu plus robuste afin de régler les problèmes de reproductibilité qui ont été observés au début de l'étude lors des premiers tests de synthèse. Différents paramètres ont été variés et les plus importants, qu'il faut bien contrôler sont la température du substrat (plus précisément l'écart de température entre les murs du réacteur et le substrat), et la pression partielle d'eau.

Le dimensionnement du réacteur et son fonctionnement manuel expliquent la variabilité des épaisseurs obtenues. Celle-ci n'a cependant pas été un frein pour les études de caractérisation des propriétés des couches et de mécanistique qui ont été mis-en-place. Le contrôle des épaisseurs formées pourrait être amélioré en automatisant les différentes étapes des cycles et en utilisant un système d'injection de vapeur d'eau plus précis. L'optimisation de la durée des cycles pourrait augmenter le rendement (épaisseur/heure), paramètre important pour une possible industrialisation du procédé.

Les gammes d'épaisseurs de ZIF-8 couvertes par le procédé remplissent l'objectif défini dans le *chapitre 1* et sont une avancée par rapport à la littérature, pour un procédé entièrement en phase gaz.

Ce travail a pu bénéficier d'un accès à de nombreuses techniques d'analyse, qui ont permis une caractérisation fine des films synthétisés. Pour résumer, les couches sont cristallines, poreuses et comportent les liaisons caractéristiques du ZIF-8. Une attention toute particulière a été donnée à la détermination des épaisseurs par ellipsométrie spectroscopique. La rugosité est dans une gamme de valeur satisfaisante par rapport aux

couches synthétisées en phase gaz décrites dans la littérature et les couches sont de plus parfaitement conformes lorsqu'elles sont synthétisées sur des micropiliers de silicium.

Le rôle de l'eau dans la réaction de conversion solide-gaz entre le ZnO et le 2-méthylimidazole, aspect abordé superficiellement dans la littérature, a été étudié. L'analyse de plusieurs échantillons en surface et en profondeur par abrasion a été réalisée par XPS et ToF-SIMS et a permis de dégager des pistes quant au rôle de l'eau dans les mécanismes réactionnels. Des groupements hydroxyles ont été observés aussi bien dans la couche de ZIF-8, que dans le ZnO bulk et à l'interface entre les deux couches. Certains ont pu être formés lors du dépôt de ZnO par ALD ou lors du contact des surfaces avec l'air mais certains sont probablement créés par l'eau ajoutée ou produite lors de la réaction. Ces hydroxyles favoriseraient la croissance de la couche notamment en permettant la diffusion du ligand à travers la couche de ZIF-8 et jusqu'à l'interface.

Finalement, des capteurs piézoélectriques (microbalances à quartz), ont été fonctionnalisés avec succès avec la couche de ZIF-8 et permettent la détection de méthanol et d'acétone dans les gammes de concentrations testées. De façon surprenante, la couche a montré une affinité importante avec l'eau bien que le ZIF-8 soit reconnu hydrophobe. Cette affinité s'est révélée un problème lors d'expérience de co-adsorption avec le méthanol et a pour conséquence de diminuer la sensibilité vis-à-vis de ce dernier gaz. La couche peut tout à fait être utilisée comme système de détection à la suite d'un dispositif de séparation des gaz (micro-colonne de chromatographie par exemple) mais ne permet pas une adsorption sélective dans le cas de mélange complexe ou de l'eau est présente.

Des perspectives peuvent être entrevues comme poursuite de cette étude.

Afin de continuer l'investigation sur le rôle de l'eau, une étude de la diffusion du 2-méthylimidazole à travers la couche de ZIF-8 par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) avec et sans ajout de vapeur d'eau pourrait permettre d'approfondir les mécanismes de diffusion et de confirmer les hypothèses avancées dans cette thèse.

Ensuite il serait intéressant de fonctionnaliser des dispositifs tels que des micro-pré-concentrateurs ou des NEMS afin de tester les performances des couches issues du procédé de cycles dans ces applications.

Finalement, l'extension du procédé à d'autres MOFs afin d'élargir la gamme des applications possibles serait intéressante. L'utilisation d'autres oxydes métalliques ou

d'autres ligands devrait être raisonnablement facile à mettre en place sous conditions que le ligand soit assez volatil. Un autre aspect à prendre en compte et qui a été mis en évidence par ces travaux est la taille du ligand par rapport à la taille des pores du MOF en formation. Un ligand peu encombrant et des ouvertures de pores assez larges en plus de la volatilité du ligand sont des critères pour la sélection d'un nouveau MOF à synthétiser avec ce procédé.

ANNEXES

Table des matières

Annexe 1 : Réacteur de croissance de ZIF-8	184
Annexe 2 : Diffraction des rayons X	186
Annexe 3 : FT-IR	187
Annexe 4 : AFM	189
Annexe 5 : Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)	190
Annexe 6 : ToFSIMS	191
Annexe 7 : Suivi des analyses d'adsorption sur microbalance à quartz par chromatographie en phase gazeuse	191
Références	194

Annexe 1 : Réacteur de croissance de ZIF-8

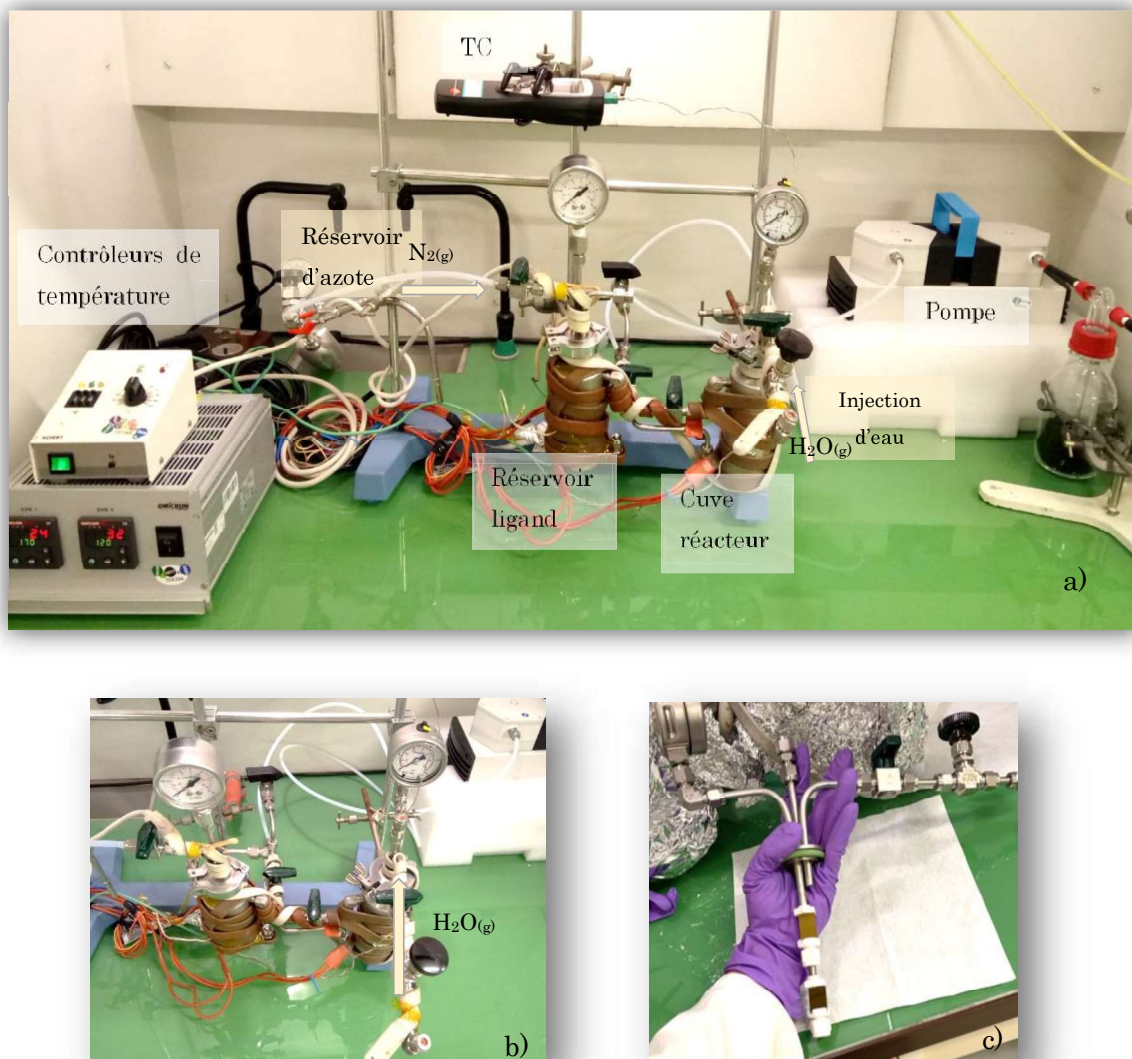


Figure A-1 : Photographies des différents éléments du réacteur utilisé pour la croissance des couches minces de ZIF-8 dans cette thèse. a) Vue de l'ensemble du montage, l'aluminium servant à l'isolation thermique du montage a été retiré pour plus de clarté b) Vue de haut du réacteur c) porte-échantillon.

Description du réacteur :

Le réacteur utilisé pour la synthèse de ZIF-8 est montré sur ces photographies. Le dispositif comporte :

- Deux cuves de volume environ 350 mL : l'une d'elle contenant le ligand organique et l'autre est équipée d'un porte échantillon adapté pour dépôt sur des coupons de Si (<25x25mm²) ou autres substrats de petites tailles.
- Un thermocouple permettant la lecture de la température au niveau du porte échantillon

Annexe

- 3 cordons chauffants silicone, enroulés autour des cuves.
- Deux thermo-contrôleurs de chauffe (1 Omicron RTD-2 et un Horst HT30) pour réguler indépendamment les températures de chaque cuve ($T < 200^{\circ}\text{C}$).
- Une pompe à membrane (KNF)
- Une vanne boisseau sphérique résistante en température reliant les deux cuves, et différentes vannes adaptées au-dessus des couvercles des cuves. Ces vannes permettent de connecter la pompe à vide ou d'injecter des solvants (ex : vapeur d'eau)
- Deux manomètres aiguilles permettant la lecture de la pression dans les 2 cuves
- Un support soutenant les deux cuves.

Réactifs :

La poudre de 2-méthylimidazole 99% provient de Sigma-Aldrich et a été utilisée sans purification supplémentaire.

Protocole :

Les différentes étapes du protocole de synthèse des couches sont les suivantes :



- 1) 500 mg est introduit dans la cuve de ligand. La poudre est réutilisée pour plusieurs synthèses. Les substrats de ZnO (en général deux coupons de Si de dimension 20 x 15 mm² recouvert de ZnO) sont placés dans la cuve réacteur sur le porte-échantillons. Le vide est ensuite appliqué dans l'ensemble du montage.
- 2) Le montage est mis à préchauffer pendant 1h-1h30. Les consignes sont 170 °C pour le cordon chauffant entourant la cuve de ligand et 120°C pour le cordon servant à chauffer la cuve de réacteur. La consigne du cordon blanc qui chauffe les tuyaux adjacents aux cuves et le réservoir d'eau est de 130 °C.
- 3) Une fois le réacteur thermalisé, celui-ci est mis sous vide dynamique pendant 10 minutes puis le nombre de cycles réactionnel souhaité est réalisé. Un cycle consiste à introduire la vapeur de ligand dans l'enceinte réacteur où se trouve les substrats

Annexe

recouverts de ZnO, introduire de la vapeur d'eau, laisser réagir 5 minutes puis mettre le montage sous vide pendant 10 min avant de recommencer autant de fois que voulu. L'introduction de vapeur de ligand peut être aidée par de l'azote. Pour ce faire, 300 mbar d'azote est ajouté dans la cuve de ligand avant l'injection de la vapeur dans la cuve réacteur. La pression partielle de la vapeur d'eau est d'environ 400 mbar.

- 4) Le montage est ensuite laissé à refroidir de façon naturelle. L'enceinte du réacteur est laissée sous vide dynamique pendant la durée du refroidissement.

Annexe 2 : Diffraction des rayons X

Principe et choix de la géométrie de diffusion

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation non-destructive qui permet de déterminer la structure cristalline de matériaux cristallins. La géométrie de diffusion qui a été choisie pour analyser les couches minces de cette thèse est le mode dans le plan (dite in-plane). Avec les géométries de diffraction plus classique (dite out-of-plane), les plans du réseau cristallins sondés sont parallèles à la surface de l'échantillon. Avec cette dernière configuration, dans le cas de couches minces de quelques dizaines de nm, le chemin parcouru dans le film est très court et une grande partie des photons traversent la couche sans interaction. Le signal diffracté est par conséquent très faible. Par ailleurs, la taille des domaines cohérents de diffraction est de l'ordre de l'épaisseur de la couche ce qui provoque un fort élargissement des pics de diffraction. Cette configuration géométrique est donc défavorable à l'analyse. Dans le cas de la diffraction in-plane le faisceau incident parcourt un plus long chemin dans l'échantillon et la surface éclairée est aussi plus grande que dans le mode out of plane. Enfin la taille des domaines cohérents dans le plan n'est pas limité dans cette direction d'observation¹. Dans ces travaux la géométrie in-plane a donc été préférée afin d'obtenir des signaux mieux définis et des pics de diffractions plus intenses

Equipement utilisé et conditions d'analyse

Le diffractomètre utilisé pour les mesures in-plane présentées dans cette thèse est un Rigaku SmartLab équipé d'une source cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha}=1,5418 \text{ \AA}$). Des mesures θ - 2θ de 5 à 40° pour 2θ ont été réalisées avec une divergence ainsi qu'une ouverture angulaire du détecteur de 0,5°.

Annexe 3 : FT-IR

Principe

La spectroscopie infrarouge permet de caractériser les liaisons chimiques d'un composé qu'il soit sous forme de film, poudre, liquide ou gaz. Elle repose sur l'interaction entre une onde électromagnétique dont la fréquence est comprise dans le domaine de l'infrarouge et les modes de vibrations des liaisons présentes du matériau analysé. Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. Plus une molécule est asymétrique et complexe et plus les modes de vibrations seront nombreux. Différents types de vibrations sont possibles : les vibrations d'élongation (symétrique et asymétrique) et les vibrations de déformation (cisaillement, balancement, torsion et rotation). Un spectre infrarouge représente la variation de l'intensité du faisceau transmis ou absorbé par le composé en fonction du nombre d'onde du faisceau incident. A une fréquence donnée correspond un mode de vibration qui est fonction de la nature chimique des constituants et de leur environnement proche. L'aire de chaque bande de vibration étant proportionnelle au nombre de liaisons présentes, il est possible d'établir une quantification. Si l'on prend l'exemple des molécules organiques, les masses des atomes étudiés (C, N, O,...) étant proches, les énergies des liaisons sont relativement semblables, ce qui conduit à dégager différentes zones du spectre en fonction de l'absorption observée^{2,3}.

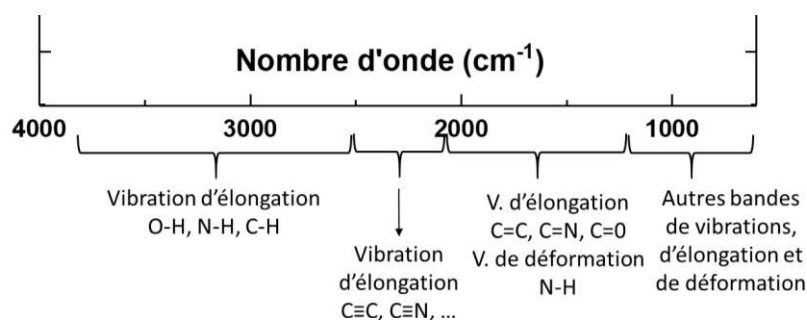


Figure A-2 : Différentes zones du spectre infrarouge et les modes de vibrations associées pour les molécules organiques.

La *figure A-2* montre les modes de vibrations prédominants dans les différentes zones. Les vibrations d'élongation de liaisons simples sont présentes de 3800 à 2500 cm^{-1} ; puis de 2500 à 2100 cm^{-1} l'élongation des liaisons triples tels que C \equiv N et C \equiv C ; de 2100 à 1400 cm^{-1} on trouve les vibrations d'élongation des doubles liaisons C=C et C=N ainsi que la vibration de déformation N-H. Pour les faibles nombre d'onde du spectre (1400-800 cm^{-1}), se concentrent les autres bandes de vibrations, d'élongation et de déformation²⁻⁴.

Equipement utilisé et conditions d'analyse

Plus particulièrement, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR pour Fourier transformed Infrared spectroscopy) repose sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson. Lors de l'acquisition du spectre, un miroir mobile coulisse régulièrement conduisant à une figure d'interférence qui est enregistrée par le détecteur en fonction de la différence de chemin optique. A partir de l'interférogramme, la transformée de Fourier permet une conversion en un signal résolu en fréquence. Lors de l'utilisation de cette technique, le substrat doit être mesuré préalablement de sorte à pouvoir extraire uniquement le signal de la couche d'intérêt et de soustraire les contributions du substrat (dans notre cas le ZnO sur Silicium) et des molécules de l'atmosphère ambiante. De cette manière, seule la signature infrarouge du matériau produit après réaction est obtenue. Les mesures FTIR en transmission ont été réalisées sur un spectromètre IFS 55 de la marque Bruker équipé d'un détecteur au tellure de cadmium-mercure (MCT) refroidi à 77K. Afin d'obtenir un signal plus intense et pour limiter les interférences, les échantillons ont été mesurés à l'incidence de Brewster en polarisation P dans la gamme de longueur d'onde 5000-600 cm^{-1} . Les résultats ont été obtenus en moyennant 200 scans avec une résolution de 4 cm^{-1} . Le traitement des données (division du signal du substrat, ligne de base) a été effectué à l'aide du logiciel OPUS.

Annexe

Pour l'analyse de la poudre de 2-méthylimidazole et de la poudre de ZIF-8 Basolite Z1200™ de Sigma-Aldrich. Celles-ci ont été dissoute dans de l'éthanol, déposées sur un substrat de Silicium puis laissée sécher jusqu'à évaporation complète du solvant avant analyse. Un détecteur DTGS (Deuterated Triglycine Sulfate) a cette fois-ci été utilisé pour récolter le signal transmis.

Annexe 4 : AFM

Principe

L'AFM est un profilomètre mécanique à l'échelle nanométrique, permettant de mesurer la topographie d'une surface pour en extraire sa rugosité. Il est basé sur la mesure continue, par un système laser/photodiode, de la position dans l'espace (axe Z) d'une pointe à l'extrémité d'un levier souple durant le balayage (X, Y) de l'échantillon par la pointe.

Le mode d'imagerie utilisé dans ces travaux est le mode de contact intermittent ou TappingMode™. Il consiste à ajuster la position en Z de la pointe durant le balayage pour maintenir constante l'amplitude de vibration du levier mesurée à son extrémité, à l'aplomb de la pointe. Pour obtenir la topographie de l'échantillon, on se place dans un mode d'interaction où les forces entre l'extrémité de la pointe et la surface sont répulsives.

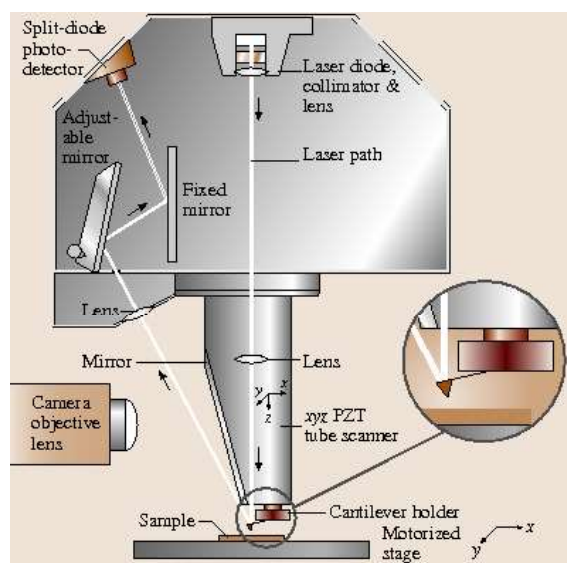


Figure A-3 : Schéma descriptif d'une tête BRUKER Dimension ICON⁵

Equipement utilisé et conditions d'analyse

Les images de mesure de la topographie par AFM figurant dans cette thèse ont été enregistrées à l'aide d'un Dimension Fastscan de la marque Bruker en utilisant le mode contact intermittent en modulation d'amplitude (ou TappingMode™). Des images de $(5\ \mu\text{m})^2$ et $(512\ \text{px})^2$ ont été réalisées avec des pointes en silicium (FASTSCAN-A). Avant calcul de la rugosité RMS, une remise à plat des données par soustraction ligne à ligne d'un polynôme d'ordre 2 (flatten) a été effectuée avec le logiciel Nanoscope Analysis de Bruker.

Annexe 5 : Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

Les mesures XPS ont été effectuées au moyen d'un spectromètre VersaProbe II (ULVAC-PHI®). L'émission de photoélectrons est obtenue par l'irradiation de l'échantillon par la raie $K\alpha_{1,2}$ de l'aluminium ($h\nu = 1486,6\ \text{eV}$). La totalité des spectres présentés dans ce travail ont été enregistrés avec un diamètre de tâche de $100\ \mu\text{m}$ (bon compromis entre résolution et intensité) et une pression résiduelle dans la chambre d'analyse d'environ $7 \times 10^{-8}\ \text{Pa}$.

Dans cette étude, la fonction représentative de chaque composante correspond à une combinaison de fonctions à caractère gaussienne à 80 % et 20 % lorentzienne. Afin de réaliser des analyses en profondeur, un canon d'abrasion ionique Ar^+ a été utilisé. L'énergie du faisceau est de $1\ \text{keV}$ et un spectre est enregistré chaque minute. Le programme utilisé pour effectuer le traitement des spectres et notamment les déconvolutions en plusieurs composantes est le logiciel MultiPak développé par ULVAC-PHI.

Annexe 6 : ToFSIMS

La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) est une technique basée sur la mesure par spectrométrie de masse de la composition de la matière pulvérisée par un faisceau d'ions, d'amas ionisés ou de particules d'énergie modérée (inférieure à 20 keV)⁶.

Dans ces travaux de thèse, la source qui est utilisée pour l'abrasion est une source au Cs⁺ à 500 eV générant un cratère de pulvérisation d'environ 300 µm². La source d'analyse est quant à elle constituée de clusters d'ions Bismuth Bi³⁺ pulvérisées toutes les 100 µs pendant une durée de quelques nanosecondes. L'aire de balayage (zone d'analyse) est de 100 µm² et les ions sondés sont les ions négatifs.

Une fois synthétisés, les échantillons ont été stockés sous balayage d'azote puis analysés sous 48h afin de limiter la contamination extérieure. Les spectres ont été normalisés avec l'intensité de l'ion ⁶⁷ZnO⁻ dans la couche de ZnO.

Annexe 7 : Suivi des analyses d'adsorption sur microbalance à quartz par chromatographie en phase gazeuse

Dans le cadre des mesures d'adsorption de gaz sur les microbalances à quartz (QCM) le suivi en temps réel de la concentration est réalisé à l'aide d'un micro chromatographe Micro-GC 3000 de la marque Agilent. Cet instrument permet de prélever une partie du gaz en sortie du montage, d'en séparer les constituants dans une colonne et de les détecter à l'aide d'un détecteur à conductibilité thermique (TCD). Plus un constituant aura de l'affinité avec la colonne de chromatographie et plus le temps de rétention dans celle-ci sera important. Une fois le temps de rétention de l'analyte identifié, une quantification de la concentration peut être faite en mesurant l'aire du pic moyennant une calibration de l'appareil avec une concentration connue.

Le moyen utilisé pour la calibration du micro-chromatographe dans ces travaux dépend du gaz. Pour le méthanol une bouteille de gaz commerciale à 0,5% (5000 ppm) dans

Annexe

l'azote a été utilisée. Pour l'eau une sonde d'humidité, thermohygromètre DOSTMANN P330, placée en sortie du montage a été employée. Pour l'acétone, la concentration a été calculée par mesure de la différence de masse du bulleur avant et après un créneau en connaissant le flux ayant traversé le bulleur et la dilution appliquée.

Les conditions analytiques utilisées pour l'échantillonnage et la détection à l'aide du micro-chromatographe dépendent du gaz. Ces conditions sont répertoriées dans le *tableau A1*.

Tableau A1 : Tableau récapitulatifs des conditions expérimentales utilisées pour la détection des différents gaz à l'aide de micro-GC 3000.

Analyte	Méthanol et eau	Acétone
Température d'injecteur (°C)	90	90
Température de colonne (°C)	140	90
Pression colonne (Psi)	25	20
Gaz porteur	Hélium	Hélium
Phase stationnaire	PLOT-U	OV1
Durée d'injection (ms)	50	50
Durée d'analyse (s)	100	60

Exemple de créneaux obtenues et suivie de la concentration par micro-chromatographe :

La *figure A4* représente la réponse en fréquence du QCM et le suivi en concentration de méthanol donné par le micro-chromatographe en fonction du temps pour l'expérience du *chapitre 4 figure 16 (v. 4.2.3.2.1)*.

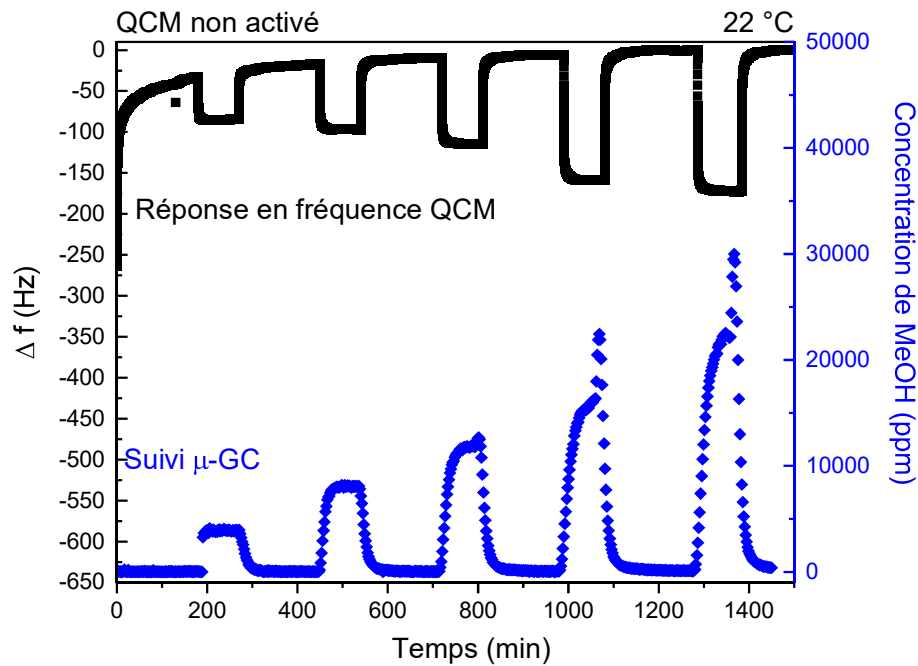


Figure A4 : Suivi en fréquence et en concentration d'un QCM fonctionnalisé avec du ZIF-8 (10 cycles) soumis à 5 créneaux de méthanol sans activation préalable. Les concentrations appliquées sont comprises entre 3920 et 22234 ppm.

Si l'on se concentre sur le signal du chromatographe (v. 4.2.3.2.1 pour le commentaire sur la réponse en fréquence du QCM), pour des concentrations de méthanol supérieures à 10 000 ppm, c'est-à-dire pour le 3^{ème} et surtout 4^{ème} et 5^{ème} créneaux, la concentration étant assez élevée, celle-ci semble mettre plus de temps à se stabiliser en sortie de la chambre contrairement aux concentrations plus faibles. Un artéfact est également observé à la fin de ces créneaux. Ceux-ci sont probablement dus à la sensibilité du chromatographe qui détecte plus difficilement les concentrations plus élevées de méthanol (supérieures à 12000 ppm) ou alors à la méthode d'intégration des pics. La réponse en fréquence est quant à elle stable et aucun artéfact n'est observé.

RÉFÉRENCES

1. Tanner, B. K., Hase, T. P. A., Lafford, T. A. & Goorsky, M. S. Grazing incidence in-plane X-ray diffraction in the laboratory. *Powder Diffr.* **19**, 45–48 (2004).
2. Hesse, M., Meier, H. & Zeeh, B. *Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique*. (Masson, 1997).
3. Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., Bryce, D. L. & Lafond, V. *Identification spectrométrique de composés organiques*. (2016).
4. Nakanishi, K. & Solomon, P. H. *Infrared absorption spectroscopy*. (Holden-Day, 1977).
5. Bhushan, B. & Marti, O. Scanning Probe Microscopy – Principle of Operation, Instrumentation, and Probes. in *Springer Handbook of Nanotechnology* (ed. Bhushan, B.) 573–617 (Springer Berlin Heidelberg, 2010). doi:10.1007/978-3-642-02525-9_21.
6. Van der Heide, P. *Secondary ion mass spectrometry: an introduction to principles and practices*. (Wiley, 2014).

Innovative method for the growth of MOF thin films for gas detection

On-site and real-time measurement of gas concentrations are crucial for both the understanding and the monitoring of industrial and environmental processes. In recent years, there is an increasing need to develop portable multi-gas analysis tools allowing in situ detection of complex gas mixtures mainly due to safety, process and environmental considerations. A promising approach is based on the integration of the different parts of the analytical system (i.e. pre-concentrator, gas chromatography column, gravimetric sensors) in a silicon die by using standard microelectronic technologies. Each of these devices need to be coated by an appropriate functional layer. Metal Organic Frameworks (MOF), hybrid microporous crystalline materials with tuneable properties, are attractive for this type of application regarding their high specific surface area and chemical stability. However, these materials are usually synthesized via solvothermal techniques, which complicates the growth of continuous thin films and their integration in micro-devices. This work focuses on the development of a vapor phase-based route to produce Zeolitic Imidazolate Framework 8 (ZIF-8) thin films, a MOF of particular interest. The growth method is based on the deposition of ZnO layers by atomic layer deposition (ALD) on a substrate followed by ZIF-8 formation using cyclic exposure to water vapour and organic ligand in the gas phase. This approach allowed formation of thin films with tunable thickness between 5 and 200 nm, independently of the initial ZnO thickness. The impact of the process parameters (temperature of the substrate, water vapor pressure...) on the MOF growth was studied. The composition, morphology and crystallinity were examined using a wide range of characterization techniques (AFM, SEM, XRD and FTIR). Moreover, the growth mechanism was investigated by XPS and ToF-SIMS to understand the role of water during the reaction and several hypotheses were given. Finally, the as-synthesized films were thermally activated and the porosity was assessed using ellipsometric-porosimetry. Pore volume represents 30 % of the volume of the films in some cases. The adsorption properties of the films were also investigated using gravimetric gas sensors. Indeed, ZIF-8 films were grown on quartz crystal microbalance to study the interactions between the layer and several gases (methanol, acetone and water) in order to determine the benefit of ZIF-8 thin films in sensors. This work shows that the sensors coated with the ZIF-8 enable the detection of all the gases independently in the range of concentration tested. However, the sensitivity of the methanol detection is highly impacted by the addition of relative humidity.

Keywords: CVD, Metal-Organic-Framework (MOF), thin films, porosity, adsorption, QCM, gas sensors

Résumé

La mesure sur site et en temps réel des concentrations de gaz est cruciale pour la compréhension et la surveillance des procédés industriels et environnementaux. Ces dernières années, il devient de plus en plus nécessaire de développer des outils d'analyse multigaz portatifs permettant la détection in situ de mélanges gazeux complexes, principalement pour des raisons de sécurité, de suivi de procédé et d'environnement. Une approche prometteuse est basée sur l'intégration de différentes parties de systèmes analytiques de détection (par exemple pré-concentrateur, colonne de chromatographie en phase gazeuse ou encore capteurs gravimétriques) dans une puce en silicium en utilisant les technologies de microélectronique. Toutefois, chacun de ces dispositifs doit être fonctionnalisé avec une couche sensible appropriée. Les Metal-Organic-Framework (MOF), des matériaux hybrides cristallins microporeux aux propriétés modulables, sont intéressants pour ce type d'application en raison de leur surface spécifique élevée et de leur stabilité chimique. Cependant, ces matériaux sont généralement synthétisés par des procédés en solution (synthèse solvothermale), ce qui complique la croissance de couches minces continues et leur intégration dans des micro-dispositifs. Ce travail a pour objectif le développement d'un procédé de synthèse en phase vapeur pour produire des films minces de Zeolitic Imidazolate Framework 8 (ZIF-8), un MOF particulièrement intéressant. La méthode de croissance est basée sur le dépôt de couches de ZnO par Atomic Layer Deposition (ALD) sur un substrat, suivi de sa conversion et de la formation de ZIF-8 par exposition cyclique à la vapeur d'eau et au ligand organique en phase vapeur. Cette approche a permis la formation de films minces d'épaisseur comprise entre 5 et 200 nm, indépendamment de l'épaisseur de ZnO initiale. L'impact des paramètres du procédé (température du substrat, pression de vapeur d'eau...) sur la croissance du MOF a été étudié. La composition, la morphologie et la cristallinité ont été examinées à l'aide d'un large panel de techniques de caractérisation (AFM, DRX, MEB, FTIR). De plus, les mécanismes de croissance ont été étudiés par XPS et ToF-SIMS pour comprendre le rôle de l'eau pendant la réaction et plusieurs hypothèses ont été émises. Enfin, les films ont été activés thermiquement et la porosité a été évaluée par ellipsométrie-porosimétrie. Le volume des pores représente 30 % du volume des films dans certains cas. Les propriétés d'adsorption des films ont également été étudiées à l'aide de capteurs de gaz gravimétriques. En effet, des films de ZIF-8 ont été déposés sur des microbalances à quartz (QCM) pour étudier les interactions entre la couche et plusieurs gaz (méthanol, acétone et eau) afin de déterminer l'intérêt des films minces de ZIF-8 dans des capteurs de ce type. Ce travail montre que les capteurs fonctionnalisés avec du ZIF-8 permettent la détection de tous les gaz individuellement dans les gammes de concentration testées. Cependant, la sensibilité de la détection du méthanol est fortement impactée par l'ajout d'humidité relative.

Mots clés : CVD, Metal-Organic-Framework (MOF), couches minces, porosité, adsorption, QCM, capteurs gaz