



HAL
open science

Etude des propriétés structurales et électriques de réseaux aléatoires de nanofils de silicium. Application à la détection d'ADN.

Pauline Serre

► **To cite this version:**

Pauline Serre. Etude des propriétés structurales et électriques de réseaux aléatoires de nanofils de silicium. Application à la détection d'ADN.. Physique [physics]. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT: . tel-01162345

HAL Id: tel-01162345

<https://theses.hal.science/tel-01162345>

Submitted on 10 Jun 2015

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Nano Electronique Nano Technologies (NENT)**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Pauline SERRE

Thèse dirigée par **Mr Thierry BARON** et
codirigée par **Mme Céline TERNON**

préparée au sein du **LTM** et **LMGP**
dans l'**École Doctorale Electronique, Electrotechnique,**
automatique, traitement du signal (EEATS)

Etude des propriétés structurales et électriques de réseaux aléatoires de nanofils de silicium. Application à la détection d'ADN.

Thèse soutenue publiquement le **24 novembre 2014**,
devant le jury composé de :

Mr Laurent PICHON

Professeur à l'université de Rennes 1, Rennes, Président et Rapporteur

Mr Jean-Pierre CLOAREC

Professeur à l'ECL, Lyon, Rapporteur

Mr Jérémie GRISOLIA

Maître de Conférences à l'INSA, Toulouse, Examineur

Mr Jean-Pierre SIMONATO

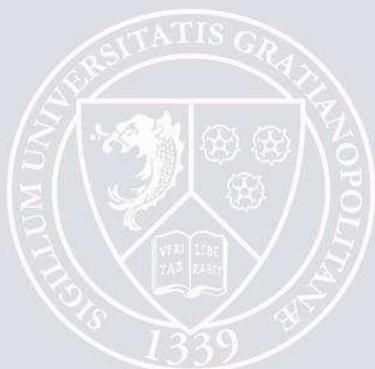
Ingénieur de recherche, LITEN CEA, Grenoble, Examineur

Mr Thierry BARON

Directeur de recherche au CNRS, Grenoble, Directeur de thèse

Mme Céline TERNON

Maître de Conférences à Grenoble INP, Grenoble, Co-encadrante de
thèse



Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier les directeurs des différents laboratoires dans lesquels j'ai effectué ma thèse : Olivier Joubert et Jumana Boussef du LTM et Bernard Chenevier et Franz Bruckert du LMGP. Merci pour m'avoir chaleureusement accueillie au sein de vos laboratoires.

Mes remerciements vont aussi aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail de thèse, et en particulier les rapporteurs Laurent Pichon et Jean Pierre Cloarec pour leurs remarques pertinentes qui ont permis d'améliorer ce manuscrit. Merci aussi à Jean Pierre Simonato et Jérémie Grisolia pour les discussions constructives suivant ma soutenance et les remarques judicieuses qu'ils ont apportées sur ce travail.

Je voudrais bien sûr remercier les personnes qui m'ont encadrée pendant cette thèse et sans qui ce manuscrit n'existerait pas, à commencer par Céline Ternon. Je te remercie pour nos nombreuses discussions scientifiques qui ont permis de faire avancer ce projet et cela toujours dans la bonne humeur. Merci de m'avoir guidée lors de cette thèse tout en me faisant confiance et merci de m'avoir permis d'encadrer des étudiants niveau master, ce qui a été une expérience très enrichissante. Outre le côté scientifique, je te remercie grandement pour tous les conseils, l'écoute et l'aide que tu m'as apportés tout au long de cette thèse.

Je souhaite également remercier Thierry Baron, mon directeur de thèse. Merci pour ton encadrement, pour m'avoir dirigée vers les personnes compétentes en fonction de mes demandes et pour toutes les discussions scientifiques que nous avons partagées. Merci pour ton dynamisme, tes idées et aussi tes blagues.

Plus que de l'encadrement, vous m'avez apporté une méthode de travail et j'ai vraiment apprécié travailler avec vous. Et merci également à tous les deux de m'avoir permis de voyager à Annecy, en Pologne et surtout en Australie !

Ayant travaillé dans plusieurs laboratoires, j'ai eu la chance de rencontrer de nombreuses personnes qui m'ont aidé dans mon projet de thèse et je tiens donc à tous les remercier. Tout

d'abord, je souhaite remercier l'ensemble des membres permanents du LTM et notamment ceux de l'équipe matériaux : merci en particulier à Mika pour la croissance des nanofils gravés, Titi pour les nombreux traitements HF et ceux parfois très tôt le matin, Bassem et Patrice pour les discussions scientifiques enrichissantes, Sylvain pour l'élaboration des lames minces par FIB et Malou, Sylvaine et Céline pour la gestion administrative. Je voudrais aussi dire un grand merci à Priyanka pour m'avoir fourni en nanofils tout au long de ma thèse et m'avoir permis de travailler mon anglais et merci énormément à Vivi pour avoir passé des heures en salle blanche afin de faire mes dispositifs à nanofil unique et pour nos longues discussions à la passerelle.

Je voudrais remercier chaleureusement Valérie et Marianne du LMGP qui m'ont transmis leur savoir sur la biologie et en particulier sur la fonctionnalisation de surface et sur les propriétés de l'ADN. Merci pour votre patience et votre excellente pédagogie car expliquer la biologie à une physicienne, ce n'est pas toujours évident. Merci à Thomas pour les très belles images de fluorescence que tu m'as obtenues au confocal, à Raph et Fab alias les Dupond et Dupont pour votre aide dans le laboratoire de fonctionnalisation et à Catherine, Franz et Didier pour vos conseils et connaissances concernant la détection de l'ADN et la détection par électrochimie. Je tiens également à remercier Michel et David avec qui j'ai passé de très bons moments au laboratoire et aussi autour de bons BBQ. Merci Michel de m'avoir appris le 6^{ème} degré ! Merci aussi à Josiane et Michèle pour la gestion de la partie administrative, côté LMGP et merci à Arnaud et Hervé pour avoir résolu mes problèmes informatiques.

Je souhaite également remercier Xavier Mescot et Massimo Mongillo de l'IMEP-LAHC pour leur grande aide sur les mesures électriques et Antoine Gachon pour la réalisation du masque dur.

J'en profite aussi pour remercier Jérémie Grisolia pour la collaboration avec le LPCNO à Toulouse qui a été très fructueuse et qui j'en suis sûre donnera des résultats très intéressants sur le transport électrique des nanonets de silicium.

J'en viens maintenant aux doctorants et postdocs qui m'ont permis de passer d'excellents moments au laboratoire et en dehors. Je commence par remercier mes collègues de bureau au LMGP et amis du loft : merci aux filles de la tea team, Sophie et Mel pour leur gentillesse, avec qui j'ai pu passer des très bons moments, avec qui j'ai eu des fous rires et sur qui je pouvais compter en situation de doutes ; merci à Louis, mon partenaire de manip avec qui j'ai eu le plaisir de passer des journées entières derrière la paillasse et également mon ami à l'écoute de mes problèmes de thèse ; merci à Yun Ji qui me déposait souvent sur le coin de mon bureau un petit quelque chose à manger ou un petit souvenir de ces voyages à l'étranger ; merci à Rominou, mon voisin de bureau avec qui j'ai passé une super dernière année de thèse, très sportif mais à qui je donnerai volontiers des cours de billard et de badminton ; merci à Renaud pour sa superbe chevelure, à Dan et Shanting pour leurs

nombreuses discussions en français, à Thomas, Thibaut, Karim, Benoit, Lu, Stéphane et Amandine arrivés au fur et à mesure dans le loft.

Je voudrais remercier également mes partenaires de thèse avec qui j'ai passé 3 années au LMGP et avec qui j'ai lutté pendant la période de rédaction : Flora, Lijie, Nikos, Marie, Jérôme, Ionela, Kanapari, Laurent. Merci également aux jeunes de l'équipe bio et cristallographie, toujours motivés pour aller boire un coup après une bonne journée de travail : Anne, Claire, Quentin et Lucile.

Je souhaite remercier les anciens du LMGP qui nous ont accueillis au sein du laboratoire et qui nous ont initiés aux us du laboratoire : Seb, Clairette, Mamy Laure, Varvara, Sofia, Martin, Min Hai, Lolo, Gaël et merci les nouveaux thésards, en particulier merci à Claire à qui je souhaite bonne chance pour la suite de sa thèse et Maxime qui a le privilège de poursuivre mes travaux de thèse.

Je tiens à remercier tous les thésards du LTM avec qui j'ai passé de très bons moments surtout en dehors du laboratoire : un grand merci à Guillaume, Manuela, Romain (les deux), John, Salomé, Cédric, Maelig et Mathilde pour votre bonne humeur communicative.

Cette page de remerciement ne serait pas complète si je ne remerciais pas ma famille et mes amis de longues dates. Merci donc à vous tous de m'avoir soutenue, je vous en suis très reconnaissante. En particulier un énorme merci à mes parents qui ont toujours été là pour moi, qui m'ont remotivée dans les moments de faiblesse et sur qui je pouvais compter à tout moment. Merci pour les doggy bags que je récupérais les we, cela m'a permis d'avoir des très bons plats pendant la rédaction. Je tiens à remercier également ma mamy qui m'a transmis sa passion pour la recherche et qui a lu et corrigé les petites coquilles de mon manuscrit. Enfin, je souhaite remercier mes sœurs, mes grands-parents, mes futures témouines ainsi que tous ceux qui ont fait le déplacement pour me soutenir lors de la dernière ligne droite, ma soutenance de thèse. Vous êtes venus des 4 coins de la France (Reims, Paris, Bretagne, Rouen, Lyon, Grenoble, le bureau d'à côté) et même du Luxembourg ! Ce fut un réel plaisir de partager ce moment avec vous tous. Merci à tous !

Pour finir, je ne saurais suffisamment remercier Pierre, mon fiancé, pour ton soutien, tes conseils et ton aide au quotidien lors de cette thèse et cela depuis huit ans. Je te remercie d'avoir toujours été à mes côtés, de m'avoir soutenue surtout pendant la période de rédaction qui n'a pas été évidente et d'avoir fait de moi la femme la plus heureuse lors de ta demande en mariage à Sydney qui restera un moment inoubliable. Merci.

Toutes les vérités sont faciles à comprendre
une fois découvertes, à nous de les découvrir.

Galilée

Liste des acronymes

1D : unidimensionnel, 2D : bidimensionnel, 3D : tridimensionnel
ADN : Acide DésoxyriboNucléique avec 4 bases azotés (T : thymine, A : adénine, C : cytosine, G : guanine)
AFM : Atomic Force Microscope – Microscope à Force Atomique
bm : Base Mismatch – Désaccord de base
CBD : Chemical Bath Deposition – Dépôt Chimique en Bain
CMOS : Complementary Metal Oxide Semiconductor – Semiconducteur Métal Oxyde Complémentaire
CNT : Carbon NanoTube – NanoTube de carbone
Ct : Complémentaire
CVD : Chemical Vapor Deposition – Dépôt Chimique en phase Vapeur
EDI : Eau Déionisée
EBL : Electron Beam Lithography – Lithographie par faisceau d'électrons
FET : Field Effect Transistor – Transistor à Effet de Champ
FIB : Focus Ion Beam – Sonde ionique focalisée
FMNT : Fédération des Micro et Nano Technologies
IMEP-LACH : Institut de Microélectronique Electromagnétisme et Photonique
LMGP : Laboratoire des Matériaux et Génie Physique
LTM : Laboratoire des Technologies de la Microélectronique
MBE : Molecular Beam Epitaxy – Epitaxie par jet moléculaire
MEB : Microscopie Electronique à Balayage
MET : Microscopie Electronique à Transmission
Nanonet : NANOstructured NETwork – Réseau nanostructuré
NF : Nanofil
NP : Nanoparticule
OAG : Oxide Assisted Growth – Croissance assistée par un oxyde
OLED : Organic Light-Emitting Diode – Diode ElectroLuminescente Organique
RIE : Reactive Ion Etching – Gravure ionique réactive
RF : Radio Frequency – Onde radio
RP-CVD : Reduced Pressure Chemical Vapor Deposition – Dépôt Chimique en phase Vapeur sous pression réduite
RTP : Rapid Thermal Processing – Procédé de recuit rapide
STEM : Scanning Transmission Electron Microscopy – Microscopie Electronique à Balayage par Transmission
 T_m : Melting Temperature – Température de fusion
u.a. : Unité Arbitraire
VLS : Vapor Liquid Solid – Solide Liquide Vapeur
XPS : Spectroscopie à rayons X

Sommaire

Remerciements	i
Liste des acronymes	vii
Sommaire	ix
Introduction générale	1
Chapitre I : Des nanofils au capteur d'ADN à base de nanonets de silicium	5
I.1 Introduction sur les nanomatériaux.....	6
I.1.1 Définition et enjeux.....	6
I.1.2 Classes et propriétés des nanomatériaux	6
I.1.3 Les nanostructures 1D.....	7
I.1.4 Elaboration des nanostructures 1D.....	8
I.1.4.1 Approche ascendante.....	8
I.1.4.2 Approche descendante	9
I.2 Les nanonets : structure innovante.....	10
I.2.1 Définition des nanonets	10
I.2.2 Propriétés des nanonets 2D	11
I.2.3 Domaines applicatifs des nanonets.....	13
I.2.3.1 Matériaux conducteurs et transparents.....	13
I.2.3.2 Matériaux pour la photodétection.....	14
I.2.3.3 Matériaux sensibles pour la détection chimique ou biologique	14
I.2.4 Méthodes d'assemblage des nanonets.....	15
I.2.4.1 Méthodes par auto-assemblage des nanostructures à partir d'une solution.....	16
I.2.4.2 Assemblage par filtration sous vide	17
I.3 Des capteurs d'ADN aux puces à ADN.....	18
I.3.1 Contexte et enjeux	18
I.3.2 Structure de l'ADN.....	19
I.3.3 Capteur d'ADN.....	20

I.3.3.1	Composition d'un capteur d'ADN.....	20
I.3.3.2	Hybridation et dénaturation de l'ADN	21
(i)	Définitions	21
(ii)	Facteurs influençant l'hybridation de l'ADN	22
I.3.3.3	Détection de l'hybridation de l'ADN	24
I.3.3.4	Caractéristiques des capteurs d'ADN	24
I.3.4	Types de capteurs.....	25
I.3.4.1	Biocapteurs électrochimiques.....	25
I.3.4.2	Biocapteurs mécaniques	25
I.3.4.3	Biocapteurs optiques.....	26
I.3.4.4	Biocapteurs électriques à effet de champ.....	27
I.3.4.5	Bilan comparatif	28
I.3.5	Vers les puces à ADN	29
I.4	Intérêts des nanonets de silicium pour la détection biologique.....	30
I.4.1	Avantages du silicium	30
I.4.2	Avantages des nanofils de silicium	31
I.4.3	Avantages des nanonets.....	33
I.5	Conclusions.....	33
Chapitre II	: Elaboration et caractérisations structurales des nanonets de silicium	43
II.1	Elaboration des nanonets de silicium.....	44
II.1.1	Nanofils de silicium.....	44
II.1.1.1	Croissance des nanofils	44
II.1.1.2	Morphologie des nanofils.....	47
II.1.2	Réalisation des nanonets de silicium	48
II.1.2.1	Dispersion des nanofils.....	48
II.1.2.2	Analyse de la solution de nanofils.....	49
II.1.2.3	Assemblage des nanofils en nanonet.....	50
II.1.2.4	Transfert du nanonet sur un substrat	51
II.2	Propriétés morphologiques des nanonets de silicium	52
II.2.1	Structure générales des nanonets.....	52
II.2.2	Morphologie des nanonets en fonction de la densité de nanofils de silicium.....	54
II.2.2.1	Etudes préliminaires.....	54
-	Définition du recouvrement de surface	54

-	Calcul de la densité de nanofils	55
II.2.2.2	Nanonets à base de nanofils VLS.....	56
II.2.2.3	Nanonets à base de nanofils gravés	58
II.2.3	Morphologie des nanonets en fonction de la longueur des nanofils.....	59
II.2.4	Discussion	60
II.3	Propriétés structurales des jonctions NF-NF.....	62
II.3.1	Elaboration de lames minces au niveau des jonctions NF-NF.....	63
II.3.2	Cas d'un nanonet non recuit	64
II.3.3	Cas d'un nanonet recuit	65
II.4	Conclusions.....	68

Chapitre III : Réalisation et caractérisations de capteurs d'ADN optiques à base de nanonets de silicium 73

III.1	Intégration des nanonets de silicium au sein de capteurs d'ADN.....	74
III.1.1	Fonctionnalisation des nanonets de silicium	75
III.1.1.1	Hydroxylation	76
III.1.1.2	Silanisation.....	76
III.1.1.3	Greffage du liant.....	77
III.1.2	Greffage et hybridation de l'ADN	78
III.1.2.1	Les séquences d'ADN.....	78
III.1.2.2	Greffage de l'ADN sonde	80
(i)	Mode opératoire	80
(ii)	Validation du procédé d'immobilisation de l'ADN sonde	80
III.1.2.3	Hybridation de l'ADN.....	81
III.1.2.4	Dénaturation de l'ADN	81
III.2	Avantages et inconvénients des nanonets de silicium pour la détection de l'ADN par fluorescence	82
III.2.1	Fluorescence discrète exacerbée par les nanofils.....	82
III.2.2	Amélioration de la limite de détection.....	84
III.2.3	Complexité du recyclage	85
III.3	Mécanismes à l'origine de l'exacerbation du signal de fluorescence sur les nanonets de silicium.....	87
III.3.1	Effet de la surface spécifique des nanonets.....	88
III.3.2	Rôle des interférences optiques.....	89

III.3.2.1	Théorie.....	89
(i)	Cas d'un système plan sans nanonet	90
(ii)	Cas d'un système en présence de nanonets	92
III.3.2.2	Influence du substrat miroir.....	93
(i)	Cas d'un système plan sans nanonet	93
(ii)	Cas d'un système en présence de nanonets	94
III.3.2.3	Influence du substrat non miroir.....	96
III.3.3	Conclusions.....	97
III.4	Caractéristiques des capteurs d'ADN à base de nanonets de silicium.....	97
III.4.1	Rôle de la densité de nanofils.....	98
III.4.2	Capteurs d'ADN à base de nanonets à faible densité de nanofils de silicium	100
III.4.2.1	Sensibilité	101
III.4.2.2	Sélectivité	101
III.4.2.3	Recyclage	102
III.4.3	Capteurs d'ADN à base de nanonets à forte densité de nanofils de silicium	103
III.4.3.1	Sélectivité	103
III.4.3.2	Recyclage	104
III.4.4	Quelle densité pour des meilleures performances?	105
III.5	Puces à ADN	105
III.5.1	Elaboration des puces à ADN à base de nanonets de silicium	105
III.5.1.1	Résultats sur les puces à ADN	106
III.6	Conclusions et perspectives	107
Chapitre IV	: Propriétés électriques des nanonets de silicium	113
IV.1	Fabrication et comportement électrique de dispositifs à base de nanonets de silicium ...	114
IV.1.1	Fabrication des dispositifs à base de nanonets de silicium.....	114
IV.1.1.1	Choix des nanofils de type n dégénérés.....	114
IV.1.1.2	Choix du métal de contact.....	115
IV.1.1.3	Filière d'intégration	115
IV.1.1.4	Recuit des contacts métalliques.....	116
IV.1.1.5	Structures de test électrique	117
IV.1.2	Comportement électrique des nanonets de silicium	118
IV.1.2.1	Caractéristiques I(V) des réseaux de nanofils dégénérés.....	118
IV.1.2.2	Reproductibilité du comportement électrique des nanonets.....	119

IV.2	Mécanismes de conduction électrique dans les nanonets de silicium	120
IV.2.1	Mécanismes de conduction potentiels	121
IV.2.2	Conduction de surface par l'or	122
IV.2.3	Propriétés des nanofils de silicium.....	123
IV.2.3.1	Comportement électrique de dispositifs à base de nanofil unique de silicium ..	123
IV.2.3.2	Reproductibilité des dispositifs à base de nanofil unique de silicium.....	124
IV.2.4	Nature des contacts.....	125
IV.2.4.1	Schottky ou ohmique ?.....	125
IV.2.4.2	Apport de la siliciuration	127
IV.2.5	Etude des jonctions nanofil-nanofil.....	129
IV.2.5.1	Dispositifs à quelques jonctions NF-NF	129
IV.2.5.2	Rôle de l'oxyde présent aux jonctions entre nanofils	130
IV.2.6	Stabilisation des jonctions NF-NF.....	133
IV.2.6.1	Passivation de la surface des nanofils	133
IV.2.6.2	Recuit des nanonets de silicium	134
IV.2.7	Optimisation des propriétés électriques des nanonets de silicium	135
IV.2.7.1	Procédés d'optimisation.....	136
IV.2.7.2	Résistivité des dispositifs à base de nanonets de silicium optimisés.....	137
IV.2.8	Conclusions.....	138
IV.3	Les nanonets de silicium, un matériau percolant	138
IV.3.1	Généralités sur la percolation électrique	139
IV.3.2	Rôle de la densité de nanofils.....	141
IV.3.3	Effet de la longueur des nanofils sur le seuil de percolation	144
IV.3.4	Effet de la distance interélectrode sur le comportement électrique des nanonets ...	145
IV.3.5	Conclusions.....	146
IV.4	Conclusions générales du chapitre.....	148
Conclusion générale		153
Annexes - Techniques expérimentales		157
V.1	Etapas technologiques	158
V.1.1	Synthèse des nanofils de silicium	158
V.1.1.1	Elaboration des nanofils VLS	158
V.1.1.2	Elaboration des nanofils gravés.....	159

V.1.2	Fonctionnalisation de surface des nanonets de silicium.....	160
V.1.2.1	Hydroxylation	160
V.1.2.2	Silanisation en phase vapeur	160
V.1.3	Dépôt des électrodes métalliques par évaporation à canon d'électrons	161
V.1.4	Intégration d'un nanofil unique de silicium dans un dispositif électrique.....	162
V.1.5	Recuit thermique.....	163
V.2	Techniques de caractérisation	163
V.2.1	Analyse morphologique et structurale.....	163
V.2.1.1	Microscope électronique à balayage (MEB).....	163
V.2.1.2	Microscopie électronique à transmission (MET).....	164
-	Protocole de préparation d'une lame mince par FIB-SEM.....	164
-	Microscope électronique à transmission (MET).....	167
V.2.1.3	Profilométrie	168
V.2.2	Caractérisations optiques.....	169
V.2.2.1	Spectroscopie d'absorbance	169
V.2.2.2	Ellipsométrie.....	170
V.2.2.3	Microscopie à fluorescence.....	170
-	Microscopie à épifluorescence.....	170
-	Microscopie confocal.....	171
	Liste des communications	173
	Résumé / Abstract	

Introduction

Au cours du XX^{ème} siècle, des avancées techniques et scientifiques spectaculaires ont eu lieu dans le domaine des nanotechnologies, permettant désormais de voir et d'agir à l'échelle de l'atome. Aujourd'hui, le développement de nanomatériaux et nanoobjets représentent une part active de la recherche scientifique dans des domaines variés tels que l'électronique, l'informatique, l'énergie, l'environnement ou la médecine. Parmi ces nanoobjets, les nanostructures unidimensionnelles et notamment les nanofils de silicium, ont attiré un grand intérêt grâce à leur fort facteur de forme et leur surface spécifique élevée qui leur confèrent des propriétés uniques. A ce jour, la plupart des dispositifs à base de nanofils de silicium sont réalisés à partir de nanofils uniques. Ce concept nécessite qu'un nanofil individuel soit positionné à un emplacement spécifique sur un substrat impliquant ainsi des techniques technologiques complexes, longues et coûteuses, ce qui limite le développement de tels dispositifs sur de grandes échelles.

Dans ce projet, nous nous sommes intéressés à l'étude de réseaux de nanofils de silicium aléatoirement orientés sur un substrat. Ces réseaux, appelées nanonet pour « *NANOstructured NETWORK* », sont des matériaux attractifs car ils possèdent des caractéristiques remarquables provenant des constituants individuels, les nanofils, mais également de leur structure en réseau offrant la possibilité de les manipuler simplement et à bas coût à l'échelle macroscopique. Les nanonets ont donc suscité un intérêt récent pour différentes applications et, parmi les nombreuses applications potentielles, la détection d'espèces biologiques a attiré notre attention. En effet, les rapprochements récents entre les nanotechnologies, la microélectronique, la chimie et la biologie permettent d'envisager le développement de nouveaux capteurs de plus en plus performants. Les capteurs biologiques suscitent un grand intérêt pour un large domaine d'utilisation : des diagnostics cliniques jusqu'à la sécurité nationale en passant par l'agroalimentaire ou l'environnement. Cependant, la plupart des outils de détection actuels sont limités par des seuils de détection trop élevés ou des temps de diagnostic trop longs. Une priorité est ainsi de développer des systèmes d'identification compacts, rapides, fiables, et ayant une grande sensibilité et une bonne sélectivité.

L'objectif principal de ce travail de doctorat est d'exploiter les propriétés uniques des nanofils de silicium dans des dispositifs à base de nanonets et d'étudier morphologiquement et électriquement ces structures en réseaux en vue d'une intégration dans des dispositifs fonctionnels tels que les capteurs d'ADN (Acide DésoxyriboNucléique). A ce jour, il n'existe dans la littérature aucune étude de ce type, ce qui prouve toute l'originalité et le potentiel d'innovation de ce projet, mais aussi les risques associés.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM) dans l'équipe nanomatériaux. Ce groupe est spécialisé dans l'élaboration de nanomatériaux (nanofils semi-conducteurs) et la miniaturisation de dispositifs électroniques. Il s'agit de la première étude au sein de ce laboratoire visant à concevoir, fabriquer, caractériser et intégrer des réseaux de nanofils de silicium aléatoirement orientés. Ce projet pluridisciplinaire a permis d'aborder différents domaines de la science et a été réalisé en collaboration étroite avec les équipes des laboratoires suivants :

- le Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) à Grenoble qui possède un savoir-faire important dans la synthèse de matériaux par voie liquide et la fonctionnalisation des matériaux pour la détection d'espèces biologiques.
- l'Institut de Microélectronique Electromagnétisme et Photonique (IMEP-LACH) à Grenoble, réputé pour son savoir-faire dans les caractérisations électriques de dispositifs électroniques.

Le LTM forme, avec le LMGP et l'IMEP-LACH, la Fédération des Micro et Nano Technologies (FMNT). Ces trois laboratoires participent à de nombreux projets en commun et notamment le projet européen Nanofunction (Beyond CMOS Nanodevices for Adding Functionalities to CMOS) dans lequel ces travaux de thèses ont été intégrés. Ce réseau d'excellence (2008-2013) rassemble 15 partenaires dans 10 pays européens dans le domaine des nanomatériaux innovants et des dispositifs novateurs pour la nanoélectronique (capteurs, stockage d'énergie, systèmes de refroidissement, dispositifs RF). Dans ce projet, les membres de la FMNT se sont concentrés sur la réalisation de capteurs biologiques de taille nanométrique à base de nanofils de silicium et la simulation du comportement de ces capteurs.

Le présent manuscrit est organisé en quatre chapitres dont le contenu est décrit brièvement dans les paragraphes suivants.

Ce travail s'est tout d'abord appuyé sur une recherche bibliographique présentant les différents types de nanomatériaux et se concentrant principalement sur les nanofils de silicium, leurs propriétés et les méthodes de synthèses de ces nanostructures 1D. Les méthodes d'assemblage de nanofils au sein de réseaux sont ensuite décrites et les applications de ces assemblées de nanofils sont présentées. L'étude bibliographique donne également une description succincte des différentes familles de capteurs biologiques classées selon leur mode de transduction. Le fonctionnement du capteur d'ADN est détaillé ainsi que les facteurs influençant l'hybridation et la dénaturation de l'ADN. Enfin, les avantages des réseaux de nanofils de silicium pour la détection biologique sont décrits. L'ensemble de cette étude bibliographique est présenté dans le **chapitre I**.

Le chapitre II se concentre sur la mise en forme et la morphologie des nanonets de silicium. Pour cela, il présente les techniques expérimentales utilisées en vue de l'élaboration des réseaux de nanofils et montre les résultats obtenus concernant les propriétés structurales de ces nanonets. Dans un premier temps, nous décrivons la synthèse des nanofils de silicium par voie ascendante et par voie descendante puis nous détaillons les étapes de réalisation des réseaux de nanofils de silicium par la méthode de filtration sous vide. Ensuite, nous décrivons la morphologie des réseaux de nanofils de silicium obtenus en fonction du type de nanofils utilisé, de la longueur des nanofils, et de leur densité dans les réseaux. Enfin, une étude structurale des jonctions entre nanofils au sein des réseaux est présentée dans ce chapitre. La morphologie maîtrisée des nanonets ainsi que leur géométrie spécifique les rendent très attractifs pour la détection de molécules biologiques par fluorescence. La démonstration de cet intérêt est faite au chapitre III pour le cas particulier de la détection de l'hybridation de l'ADN.

Le chapitre III présente donc l'ensemble des résultats obtenus sur les réseaux de nanofils de silicium en tant que couche sensible pour les capteurs d'ADN. Nous présentons tout d'abord les traitements de surface effectués menant au greffage de l'ADN sur les réseaux de nanofils de silicium, puis nous détaillons les avantages et inconvénients des nanonets pour la détection de l'hybridation de l'ADN par fluorescence. Enfin, les caractéristiques (sensibilité, sélectivité, recyclage) des biocapteurs ainsi élaborés sont présentées en fonction de la densité de nanofils dans les réseaux. Un des objectifs à long terme de ce travail de recherche est la détection de molécules sans marquage telle que la détection électrique par variation de la conduction de la couche active des capteurs. Un préambule nécessaire est donc la compréhension du comportement électrique des nanonets de silicium.

Ainsi, **le chapitre IV** est centré sur l'étude des propriétés électriques des réseaux de nanofils de silicium. Les dispositifs électriques fabriqués à base de ces réseaux sont présentés et nous proposons une étude systématique en termes de reproductibilité et stabilité du comportement électrique des nanonets. Ensuite, une analyse des différents mécanismes de conduction au sein des

nanonets a été réalisée et a permis d'optimiser le matériau afin d'obtenir les meilleures propriétés électriques possible. Enfin, une attention particulière est donnée à l'étude des propriétés de percolation des réseaux de nanofils de silicium et l'importance de la densité de nanofils sur les propriétés électriques des nanonets est ainsi mise en évidence.

Enfin, les principes des différentes techniques expérimentales utilisées dans ce travail de thèse ainsi que les principes fondamentaux des outils d'analyse et de caractérisation employés pour étudier les propriétés des nanonets de silicium sont décrits en annexe.

Chapitre I

Des nanofils au capteur d'ADN à base de nanonets de silicium

De nos jours, les nanotechnologies et donc les nanomatériaux ou nanoobjets représentent une part active de la recherche scientifique. Ces nouvelles technologies ont connu un essor majeur notamment en raison de nouvelles techniques permettant d'élaborer des nanomatériaux et de les visualiser, grâce à de nouveaux dispositifs tel que le microscope électronique et aussi grâce à des équipements innovants permettant d'agir à l'échelle nanométrique tel que le microscope à force atomique. Ces nanotechnologies font l'objet d'intenses études et deviennent de plus en plus présentes dans notre vie quotidienne principalement dans les télécommunications et l'informatique.

Dans ce premier chapitre, nous donnons une vue d'ensemble du contexte de recherche concernant les nanostructures et plus particulièrement les nanofils de silicium. Nous présentons les différentes méthodes d'assemblage des nanofils présentes dans la littérature permettant de fabriquer des réseaux de nanofils et nous montrons les nombreux domaines d'utilisation de ces structures innovantes. Parmi toutes ces applications, nous nous concentrons sur la détection d'espèces biologiques, application visée dans cette thèse, et nous décrivons les différentes classes de capteurs biologiques que l'on trouve dans la littérature. Enfin, à la fin de ce chapitre, nous exposons les avantages des réseaux de nanofils de silicium pour la détection biologique et nous énonçons nos motivations pour utiliser cette structure comme couche active de capteurs biologiques.

I.1 Introduction sur les nanomatériaux

I.1.1 Définition et enjeux

De nombreuses définitions des nanoobjets ou nanomatériaux existent et nous avons choisi de citer celle donnée par la Commission Européenne (Recommandation 2011/696/CE de la Commission, JO L 275 du 20 octobre 2011) qui est générale mais qui apporte tout de même un premier cadre aux nanomatériaux, notamment en termes de dimension : « On entend par nanomatériau un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50% des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm ».

Au cours du XX^{ème} siècle, des avancées techniques et scientifiques spectaculaires ont eu lieu intensifiant les études sur les nanomatériaux. De nombreuses perspectives sont alors envisageables dans de nombreux secteurs de notre société tels que :

- (i) *Le traitement des informations et la communication.* Les nanomatériaux s'inscrivent dans la course vers la miniaturisation pour augmenter la densité d'intégration de transistors dans les circuits intégrés et ainsi augmenter les performances des dispositifs.
- (ii) *La santé.* En interfaçant des nanomatériaux avec le vivant, il est possible de concevoir des méthodes de diagnostic portables et plus sensibles, et de nouvelles thérapies moins intrusives.
- (iii) *Le développement durable.* Les nanotechnologies peuvent permettre d'améliorer les rendements énergétiques tout en consommant moins de matières premières.

Ces enjeux sociétaux démontrent l'intérêt grandissant pour les nanotechnologies, leur élaboration, la compréhension de leurs propriétés et leur intégration dans des dispositifs fonctionnels. Aujourd'hui, il existe de nombreux nanomatériaux manufacturés que l'on peut regrouper dans différentes catégories.

I.1.2 Classes et propriétés des nanomatériaux

Plusieurs classifications des nanomatériaux manufacturés ont été proposées et la plus utilisée est fondée sur la dimension des nanostructures et notamment sur le nombre de dimensions macroscopiques :

- (i) *Dimension 0 (0D)* pour des matériaux contenant des amas ou agrégats nanométriques et dont les trois dimensions de l'espace sont nanométriques.
- (ii) *Dimension 1 (1D)* pour ceux incorporant des nanotubes ou des nanofils.
- (iii) *Dimension 2 (2D)* pour des couches minces dont l'épaisseur est à l'échelle nanométrique.

Les propriétés physiques des matériaux à l'échelle submicronique sont différentes de celles du matériau massif et certains phénomènes physiques n'ont été observés qu'à l'échelle nanométrique (ouverture de la bande interdite, changements dans les distances interatomiques, variation du module de Young ...). En effet, à cette échelle les propriétés physico-chimiques des matériaux sont dominées par les effets de surface et non plus par le volume du corps du matériau. La propriété majeure liée aux nanomatériaux est donc leur rapport de surface sur volume qui devient très important pour des nanostructures de 100 nm de diamètre ou moins. Les propriétés des nano-objets diffèrent alors des propriétés du matériau massif.

Parmi les nombreux nano-objets, les nanostructures 1D telles que les nanotubes et nanofils suscitent actuellement un grand intérêt pour leurs propriétés induites par leur structure unidimensionnelle.

I.1.3 Les nanostructures 1D

On appelle nano-objet à une dimension, ou nanostructure 1D, tout objet tridimensionnel dont au moins deux dimensions sont inférieures ou égales à 100 nm. Ces nanostructures 1D possèdent une surface spécifique élevée, un fort rapport surface sur volume et un grand facteur de forme (rapport longueur sur diamètre des nanostructures). On retrouve dans cette catégorie de matériau, les nanotubes constitués de parois entourant un vide (Figure I-1a), les nanorubans dont la section est rectangulaire (Figure I-1b) et les nanofils dont la section est principalement circulaire et qui feront l'objet d'étude de cette thèse (Figure I-1c).

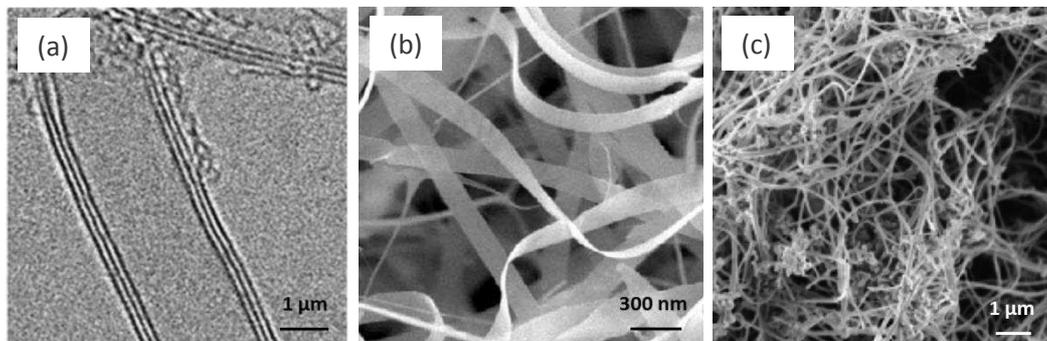


Figure I-1 : (a) Image MET de (a) nanotubes de carbone [1] et (b, c) images MEB de (b) nanorubans de ZnO [2] et (c) nanofils de Si [3].

Il est possible de créer des nanofils à base de matériaux très divers : des métaux [4], des oxydes métalliques [5] et surtout des semiconducteurs tels que le Si [6], le Ge [7], le GaN [8] ou le GaAs [9]. Des nanofils cœur/coquille peuvent également être synthétisés tels que des nanofils Si-SiO₂ [10]. Néanmoins, ce sont les nanofils de silicium qui ont été et qui sont les plus étudiés en raison de la compatibilité avec la microélectronique et la maîtrise de la technologie sur silicium. En effet, plus de 3000 articles sur les nanofils de silicium ont été publiés depuis 2010. Ces nanofils de silicium ont montré des caractéristiques avantageuses pour de nombreuses applications telles que le photovoltaïque [11], l'électronique [6], la détection chimique et biologique [12,13], les batteries [3], les photodétecteurs [14], les dispositifs thermoélectriques [15].

I.1.4 Elaboration des nanostructures 1D

La synthèse des nanostructures 1D peut être effectuée par de nombreuses méthodes qui sont en général regroupées en deux catégories : (i) l'approche ascendante (dite « *bottom up* ») qui profite de l'auto-organisation de la matière atome par atome pour former des nanostructures 1D et (ii) l'approche descendante (dite « *top down* ») où des systèmes massifs sont réduits par des techniques de lithographies et de gravures de manière à obtenir des nanomatériaux 1D. La très grande variété de nanostructures 1D rend illusoire toute description exhaustive des méthodes de synthèse. Nous nous concentrerons donc dans ce chapitre sur les principales méthodes d'élaboration des nanofils de silicium, brique de base de ce travail de doctorat.

I.1.4.1 Approche ascendante

Il existe de nombreuses méthodes de synthèse de nanofils de silicium par voie ascendante telles que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) par le mécanisme Vapeur Liquide Solide (VLS) [16], la croissance en solution [3], la croissance assistée par un oxyde (« *Oxide Assisted Growth* », OAG) [17], l'épitaxie par jet moléculaire (« *Molecular Beam Epitaxy* », MBE) [18] ou l'ablation par faisceau laser [19]. La première méthode de croissance de nanofils de silicium développée qui est aujourd'hui la plus connue et la plus utilisée est la méthode VLS, mise en place par Wagner et Ellis en 1964 [16] et dont le principe est détaillée en annexe V.1.1.1 p162. Plusieurs métaux ont été utilisés comme catalyseur métallique lors de la croissance VLS tels que le palladium [20], le platine [21], et l'aluminium [22] mais le métal le plus employé reste l'or [23,24]. Concernant le précurseur gazeux du silicium, le silane SiH₄ [25,26] et le tetrachlorosilane SiCl₄ [27] sont généralement utilisés.

Les nanofils de silicium ainsi obtenus par VLS (Figure I-2a) possèdent une excellente qualité cristalline. De plus, il est possible de faire varier un grand nombre de paramètres permettant par exemple de doper le silicium en ajoutant un gaz pendant la croissance [28], de contrôler le facteur de forme des nanofils [29] ou de changer de matériau en cours de croissance pour obtenir des hétérojonctions [30]. Les nanofils de silicium obtenus sont également recouverts d'une fine couche d'oxyde natif de 1-2 nm [31] qui a une importance particulière dans de nombreuses applications.

I.1.4.2 Approche descendante

L'approche descendante est compatible avec la technologie CMOS (« *complementary metal oxide semiconductor* ») consistant en plusieurs étapes de dépôts, gravure et lithographie. La réduction du silicium massif en nanofils peut être réalisée par des techniques de lithographie par faisceau d'électrons (« *Electron Beam Lithography* », EBL) [32], lithographie par nanoimpression [33], photolithographie [34], suivies de techniques de gravure telles que la gravure ionique réactive (« *Reactive Ion Etching* », RIE) [35] ou la gravure par plasma [33,36].

L'avantage de cette méthode est d'obtenir des nanofils denses, reproductibles, de géométrie et dimensions contrôlées et avec une grande qualité cristalline qui est celle du cristal massif de silicium initial. De plus, il est possible avec cette méthode de localiser les nanofils bien alignés verticalement à des positions souhaitées. Les nanofils obtenus (Figure I-2b) sont recouverts par une fine couche d'oxyde natif et leur longueur dépend du temps de gravure. Cependant, la production de masse n'est pas réalisable par cette méthode pour laquelle le coût reste élevé en raison de l'utilisation d'outils lithographiques sophistiqués. De plus, les diamètres accessibles par ces méthodes sont généralement limités par la maîtrise des procédés de lithographie électronique et il est difficile d'atteindre des nanofils dont le diamètre est inférieur à 10 nm.

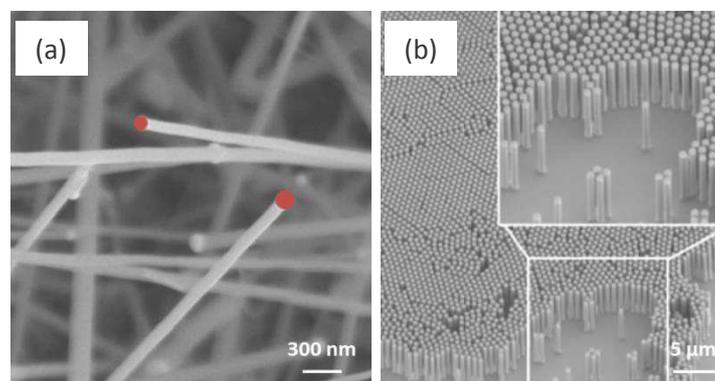


Figure I-2 : Nanofils de silicium synthétisés (a) par VLS, les points rouges représentant les catalyseurs d'or utilisés lors de la croissance des nanofils et (b) par voie descendante en utilisant la gravure ionique réactive [37].

Dans la plupart des études, les nanofils de silicium sont utilisés et étudiés en tant que nanofil unique ce qui nécessite un processus d'intégration complexe. Plusieurs groupes commencent depuis les années 2000 à étudier les nanostructures 1D assemblées en réseaux, ce qui permettrait de réduire les coûts d'intégration par rapport au nanofil unique. Un état de l'art de ces structures en réseaux appelées nanonets est présenté dans la partie suivante.

I.2 Les nanonets : structure innovante

Nous avons vu dans la partie précédente que les nanostructures 1D, en particulier les nanofils de silicium, ont attiré un fort intérêt ces dernières décennies grâce à leur fort facteur de forme, leur grand rapport surface sur volume et bien sûr grâce à leur taille nanométrique. Cependant, l'industrialisation de dispositifs à base de nanofil unique de silicium est limitée à cause d'une intégration qui se compose d'étapes technologiques complexes et qui souffre parfois d'un manque de reproductibilité. Au contraire, les réseaux de nanofils (ou nanonets) présentent les mêmes avantages que les nanostructures 1D tout en évitant les limitations liées à l'intégration des nanofils uniques au sein de dispositifs fonctionnels. Nous définissons dans cette partie le terme « nanonet » qui constitue le matériau d'étude de cette thèse et nous présentons différentes méthodes d'assemblage de nanostructures 1D pour former des réseaux en insistant sur la méthode utilisée dans ce projet, la filtration sous vide. Enfin, nous présentons différentes applications mettant en jeu des dispositifs à base de réseaux de nanostructures 1D que l'on trouve dans la littérature.

I.2.1 Définition des nanonets

« Nanonet » est un acronyme pour « NANOstructured NETwork » et est utilisé pour définir un réseau de nanostructures unidimensionnelles à fort facteur de forme aléatoirement orientées sur un substrat [38]. Ces nanostructures peuvent être des nanofils métalliques (Ag, Cu), des nanofils semi-conducteurs (Si, ZnO) ou des nanotubes de carbone (CNT). Il existe deux types de nanonets :

- (i) *Les nanonets 3D* dont l'épaisseur est égale ou légèrement inférieure à la longueur des nanostructures (Figure I-3a).
- (ii) *Les nanonets 2D* dont l'épaisseur est très inférieure aux longueurs des nanostructures (Figure I-3b).

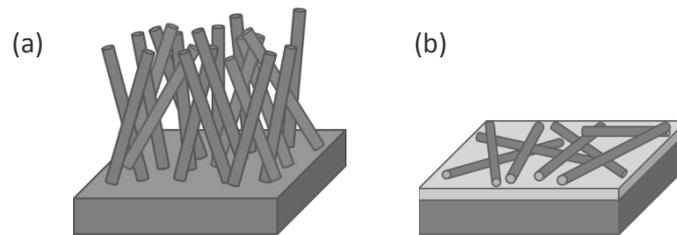


Figure I-3 : Représentations schématiques de nanonets (a) 3D et (b) 2D.

Lorsque les nanostructures 1D sont interconnectées les unes aux autres, les nanonets forment des chemins de percolation (Figure I-4a), le nanonet est alors dit percolant [39]. Dans le cas où les nanostructures sont isolées (Figure I-4b), le système est dit non percolant. La limite entre ces deux états est définie comme le seuil de percolation, aussi appelé densité critique de nanostructures 1D. Le phénomène de percolation est souvent utilisé pour décrire la transition isolant (non percolant)-conducteur (percolant) dans une structure en réseau.

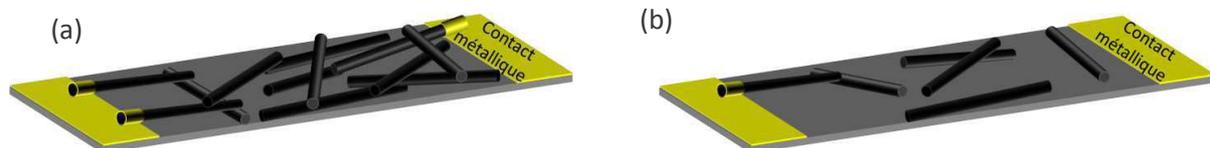


Figure I-4 : Schémas d'un nanonet (a) percolant et (b) non percolant.

I.2.2 Propriétés des nanonets 2D

Dans cette thèse, nous nous sommes concentrés sur l'étude des nanonets 2D qui présentent des propriétés émergentes des nanostructures unidimensionnelles les composant, mais également de la manière dont ces nanostructures sont organisées au sein du nanonet. Ces propriétés incluent :

- (i) *Surface spécifique élevée* : grâce à la géométrie des nanostructures 1D composant les nanonets, la surface spécifique des nanonets est plus élevée que celle des films minces. Le groupe de C.M. Lieber a démontré depuis une dizaine d'années les avantages des nanofils de silicium liés à leur surface spécifique élevée pour la détection chimique et biologique atteignant des limites de détection de protéines de l'ordre du picomolaire, pM (10^{-12} M) [40].
- (ii) *Porosité élevée* : en raison de la géométrie des nanonets 2D, de nombreux espaces vides sont présents dans les nanonets permettant l'insertion de matériaux fonctionnels [41].
- (iii) *Conductivité électrique* : pour des nanostructures conductrices, les porteurs de charge peuvent circuler à travers la structure en réseau au-dessus du seuil de percolation. Plus la conductivité des nanostructures 1D est importante, plus celle du nanonet sera élevée.
- (iv) *Transparence optique* : les nanonets à base de nanostructures à fort facteur de forme possèdent une transparence élevée qui approche 100% pour des facteurs de formes

tendant vers l'infini. Le groupe de J.N. Coleman a montré que les nanonets à base de nanotubes de carbone et de nanofils métalliques sont des candidats prometteurs pour remplacer les oxydes métalliques pour former des électrodes conductrices et transparentes (Figure I-5a) [42].

- (v) *Résistance mécanique et flexibilité* : un nanonet composé de nanostructures 1D bien entrelacées est très flexible par rapport aux films minces. Ces structures en réseau sont capables de s'adapter à la morphologie des substrats sans cassure comme le montre l'image MEB d'un nanonet de ZnO sur une marche de 500 nm d'oxyde de silicium (Figure I-5b) [43] et peuvent également être suspendues [44].
- (vi) *Reproductibilité et tolérance à la faute* : à l'échelle macroscopique, les nanonets sont composés de millions de nanostructures 1D. Les propriétés des nanonets observées résultent donc d'une statistique moyennant les propriétés des nanostructures individuelles. Par conséquent, les propriétés des nanonets sont plus reproductibles que celles des nanostructures individuelles. De plus, même si l'une des nanostructures est défectueuse, cassant ainsi un chemin de percolation dans les nanonets, de nombreux autres chemins demeurent et empêchent la détérioration de leurs propriétés.
- (vii) *Composants de haute qualité* : il est relativement facile de synthétiser des nanostructures 1D sans défaut et sur de grandes zones permettant ainsi d'améliorer les propriétés électriques et optiques des nanonets.
- (viii) *Fonctionnalisation possible* : en attachant des espèces chimiques ou des matériaux nanométriques tels que des nanoparticules, il est possible d'ajouter des propriétés aux nanonets grâce à la synergie entre les nanoparticules et les nanostructures 1D (Figure I-5c) [41].

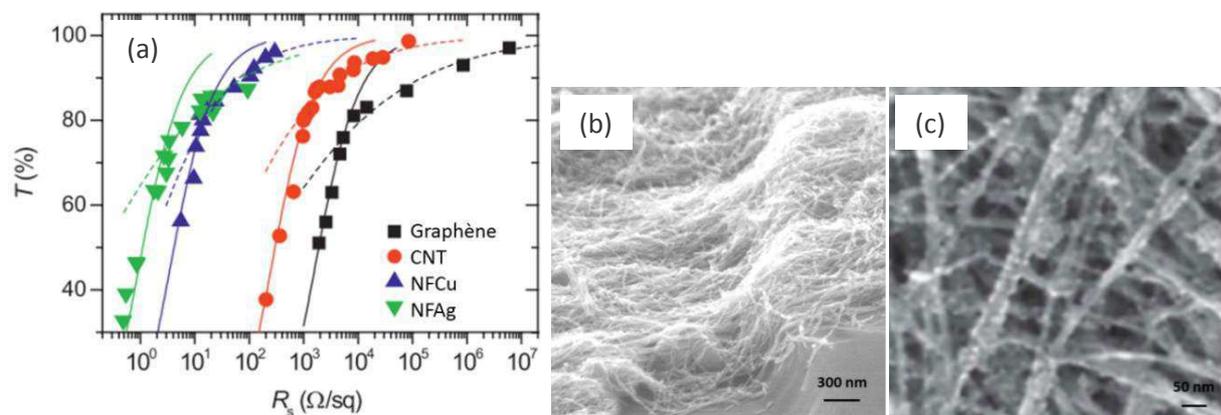


Figure I-5 : Quelques caractéristiques des nanonets 2D. (a) Propriétés optoélectroniques (transmittance, T , et résistance de feuille, R_s) de graphène et de nanonets à base de nanotubes de carbone (CNT), de nanofils de cuivre (NFCu) ou de nanofils d'argent (NFAG), adapté de [42], (b) nanonet à base de nanofils de ZnO très flexible et capable de s'adapter à la morphologie du substrat (SiO_2) sans cassure (marche de 500 nm) [43] et (c) nanonet à base de nanotubes de carbone fonctionnalisé par des groupements thiols avec des clusters de Fe attachés [41].

Au vu des caractéristiques morphologiques et physiques des nanonets, ces réseaux de nanostructures aléatoirement orientées ont été l'objet de nombreuses études et ont été intégrés dans de nombreux dispositifs fonctionnels pour des applications variées.

1.2.3 Domaines applicatifs des nanonets

1.2.3.1 Matériaux conducteurs et transparents

Les premiers réseaux aléatoires de nanostructures unidimensionnelles ont été réalisés à base de nanotubes de carbone (« *Carbon Nanotubes* », CNT). Dans les années 2000, les réseaux de nanotubes de carbone ont été largement étudiés dans le but de réaliser des électrodes flexibles, conductrices et transparentes pour diverses applications telles que le photovoltaïque [45] ou l'éclairage par OLED [46]. Ces réseaux de nanotubes devraient remplacer les films d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), couramment utilisés comme électrodes conductrices et transparentes depuis quatre décennies. En effet, ces électrodes en ITO présentent une faible résistance à la cassure lors de cycles de flexion, limitant ainsi leur utilisation dans les dispositifs d'optoélectronique flexibles. De plus, la quantité limitée d'indium sur Terre a suscité de nombreuses études afin de remplacer les électrodes en ITO. Cependant, les performances obtenues avec les nanonets à base de CNT se trouvent elles-mêmes limitées en termes de conductivité et transparence du fait que les CNT sont pour 2/3 semiconducteurs et 1/3 métalliques.

Récemment, ce sont les réseaux aléatoires de nanofils d'argent qui ont été intensivement développés dans le but de remplacer les électrodes d'ITO dans des dispositifs optoélectroniques. En effet, ces réseaux constitués de nanofils métalliques présentent une meilleure conductivité que les films de nanotubes de carbone à transparence équivalente et des performances rivalisant avec celles de l'ITO [47]. La Figure I-6 compare les propriétés optoélectroniques de nanonets à base de nanotubes de carbone (CNT) et de nanofils d'argent (NFAg) avec celles de l'ITO.

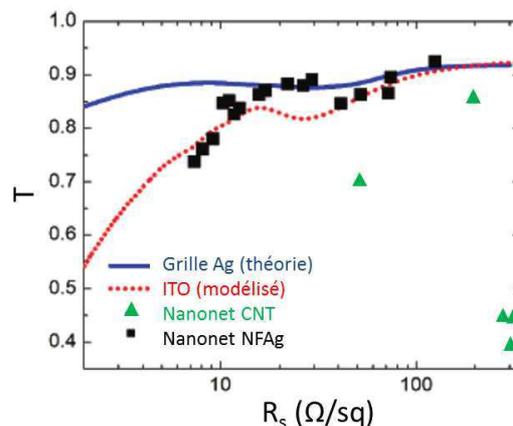


Figure I-6 : Comparaison des propriétés optoélectroniques de nanonet à base de CNT, de NFAg avec celles de l'ITO, adaptée de [48].

1.2.3.2 Matériaux pour la photodétection

Le groupe de H.E Unalan a récemment réalisé des nanonets semiconducteurs et transparents à base de nanofils de silicium [49] et de nanofils de germanium [50] pour des photodétecteurs. Pour ces deux types de nanonets semiconducteurs, les mesures électriques sous éclairage et dans l'obscurité affichent un comportement de commutation complètement réversible et dépendant de la densité de nanofils dans les nanonets. Une courbe $I(V)$ de réseaux de nanofils de silicium est présentée sur la Figure I-7 [49]. Cependant, il n'est pas certain que le courant qui circule dans le dispositif passe au travers du nanonet. En effet, les nanofils de silicium utilisés présentent une longueur d'environ $40\ \mu\text{m}$ tandis que la distance interélectrode est également de $40\ \mu\text{m}$, ce qui signifie que, potentiellement, les électrodes peuvent être directement reliées par un nanofil unique sans qu'il y ait transfert d'électron d'un nanofil à l'autre.

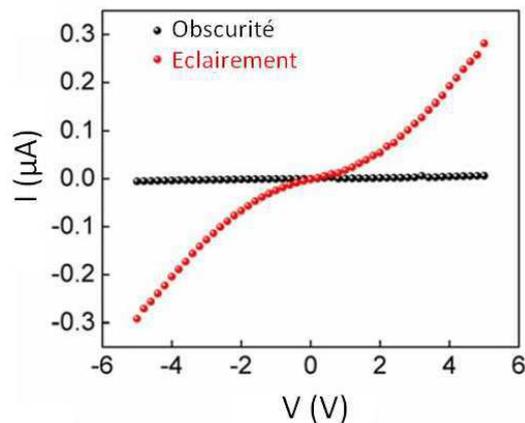


Figure I-7 : Caractéristique $I(V)$ de nanonets à base de nanofils de silicium de type p, long de $40\ \mu\text{m}$, de résistivité $5\text{-}10\ \Omega\cdot\text{cm}$ et de densité $1,87\ \text{NFs}\cdot\mu\text{m}^{-2}$, avec une distance interélectrode de $40\ \mu\text{m}$, sous éclairage et dans l'obscurité pour des applications de photodétection, adapté de [49].

1.2.3.3 Matériaux sensibles pour la détection chimique ou biologique

Les nanonets à base de nanotubes de carbone ont également été étudiés et intégrés dans des capteurs chimiques affichant une grande sensibilité aux molécules cibles à détecter telles que l'ammoniac NH_3 [51], le dioxyde d'azote NO_2 [51,52] (Figure I-8) ou le dichlore Cl_2 [52] atteignant des limites de détection de l'ordre de quelques ppm (parties-par-million). P.G Collins *et al.* ont réalisé des nanonets pour la détection d'oxygène [53] et ont prouvé que la résistance des réseaux de nanotubes de carbone diminue lors de leur exposition à l' O_2 . Cette propriété électrique est totalement réversible. H.R. Byon *et al.* ont, quant à eux, montré le fort potentiel de réseaux de nanotubes de carbone pour la détection de protéines avec une limite de détection de $1\ \text{pM}$ [54]. Mais à notre connaissance, aucun nanonet à base de nanofils de silicium n'a pour le moment été utilisé pour la détection d'espèces biologiques.

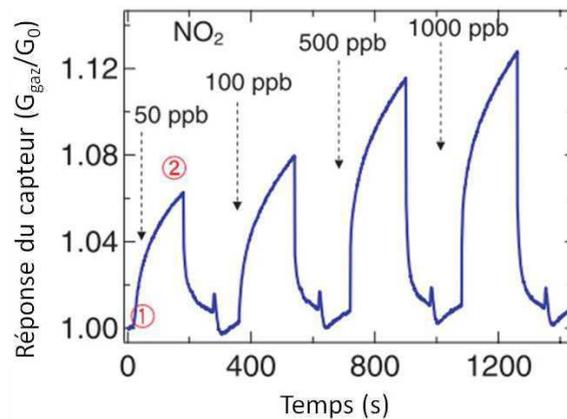


Figure I-8 : Détection de gaz NO₂ par des dispositifs à base de réseaux de nanotubes de carbone, adapté de [52]. Après introduction de NO₂ au point 1, la conductance, G , du capteur à base de nanonets de CNT augmente puis diminue immédiatement après l'arrêt de NO₂ au point 2 jusqu'à revenir à sa conductance initiale, avant introduction de gaz. La réponse de ce capteur est d'autant plus élevée que la concentration de NO₂ introduite est importante.

A notre connaissance, peu d'études ont été réalisées sur des nanonets 2D à base de nanofils semiconducteurs malgré le grand potentiel de ces nanomatériaux. Le groupe de Lieber a réalisé en 2003 des réseaux organisés de nanofils de silicium mais les propriétés électriques présentées sont celles de nanofils uniques et non celles des réseaux [55]. En 2008, le groupe de Hong, a élaboré des réseaux aléatoires de nanofils de silicium mais lors de l'intégration au sein de dispositifs électriques, la distance interélectrode est inférieure à la longueur des nanofils, empêchant ainsi le courant de passer au travers du réseau [56]. Par ailleurs, ils pensent impossible de stabiliser les jonctions NF-NF à cause de l'oxyde natif qui entoure les nanofils de silicium. C'est probablement la raison essentielle pour laquelle peu d'études existent sur le sujet.

Dans la partie suivante, différentes méthodes d'assemblage de nanostructures 1D en réseau sont décrites et en particulier, la méthode de filtration, technique utilisée dans ce projet pour élaborer des réseaux de nanofils de silicium.

I.2.4 Méthodes d'assemblage des nanonets

L'assemblage des nanostructures 1D en nanonet est une étape critique pour contrôler les propriétés des réseaux obtenus. Par conséquent, il est nécessaire de développer des techniques de fabrication fiables, simples et à bas coût. Il existe différentes méthodes pour préparer des nanonets telles que (i) la croissance directe des réseaux réalisée généralement par CVD [57], (ii) l'inclusion de nanostructures dans une matrice polymère [58] et (iii) l'auto-assemblage des nanostructures à partir d'une solution de nanostructures [59].

La croissance directe mène le plus souvent à des nanonets 3D dont l'intégration à grande échelle est limitée par des étapes technologiques complexes et coûteuses. L'inclusion des nanostructures dans des matrices polymères est faite par un dépôt en films minces grâce à des techniques d'impression standards telles que l'enduction centrifuge, l'impression à jet d'encre, la flexographie ou l'héliographie. L'inconvénient majeur de cette technique est l'agglomération des nanostructures dans la matrice polymère au lieu de leur dispersion homogène, ce qui restreint le taux de nanostructures au sein de la matrice [60]. Par ailleurs, la stratégie par auto-assemblage des nanostructures à partir d'une solution regroupe des techniques réalisées à température ambiante et à faible coût. Elle est la plus souvent utilisée depuis plusieurs années et c'est sur ce type d'assemblage que nous avons insisté dans cette partie.

1.2.4.1 Méthodes par auto-assemblage des nanostructures à partir d'une solution

Les nanonets composés de nanofils aléatoirement orientés sur un substrat peuvent être obtenus de manière rapide par des techniques en solution telles que le dépôt par projection (spray coating) [61], le dépôt de goutte (drop casting) [48], le dépôt par enduction centrifuge (spin coating) [62], l'auto-assemblage des nanostructures sur un substrat modifié chimiquement [56], la technique de Langmuir-Blodgett [63] ou le dépôt par filtration sous vide [49,59,64,65].

Madaria *et al.* [61] ont obtenu des nanonets à base de nanofils d'argent conducteurs, transparents et uniformes sur de grandes zones. Les nanofils dispersés en solution ont été déposés sur un substrat par la méthode de spray puis transférés par contact sur un substrat ayant des motifs (Figure I-9a). Heo *et al.* [56] ont réalisé des nanonets à base de nanofils de silicium qui ont été assemblés et déposés sur un substrat par force électrostatique (Figure I-9b). Pour cela, la surface des nanofils a été modifiée chimiquement par une espèce chargée positivement alors que celle du substrat a été modifiée par une espèce chimique négative permettant ainsi l'auto-assemblage des nanofils sur le substrat. Malheureusement, cette méthode permet de réaliser uniquement des nanonets de faible densité.

L'assemblage par la méthode de filtration a été développé par Wu *et al.* en 2001 [59]. Elle est utilisée par de nombreuses équipes car elle est très versatile et peut être employée pour tout matériau et tout type de nanostructures. En effet, des nanonets à base de nanofils d'argent [64], de nanotubes de carbone [46], de nanofils d'oxyde de zinc [65] ou plus récemment de nanofils de silicium [49] et de nanofils de germanium [50] ont été réalisés grâce à la filtration. Dans ce projet de recherche, nous avons choisi d'utiliser cette méthode dont la mise en œuvre est très simple.

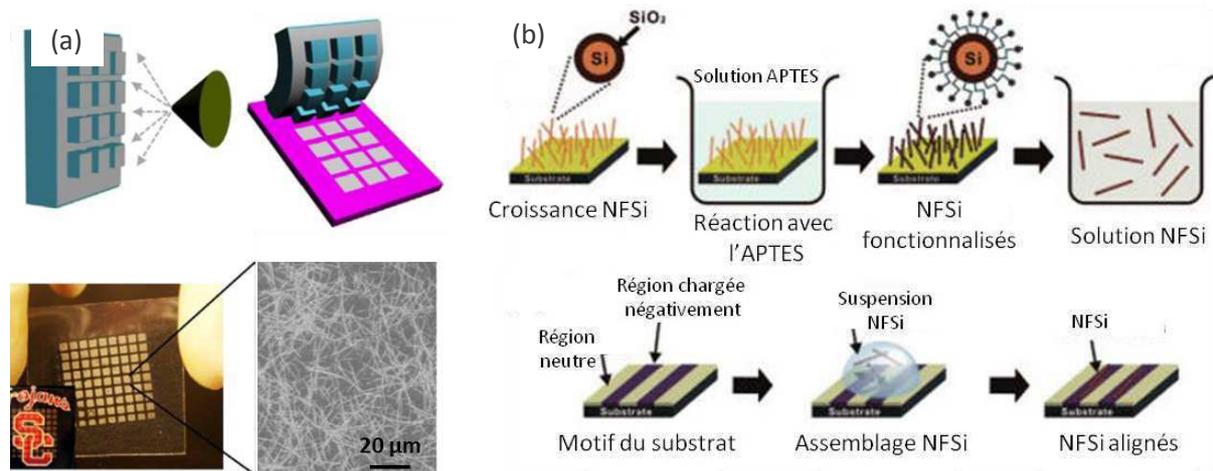


Figure I-9 : Méthode d'élaboration des nanonets. (a) Assemblage par spray de nanonets à base de nanofils d'argent et transfert sur un substrat de verre par contact avec un matériau tampon, adapté de [61]. (b) Auto-assemblage de nanofils de silicium (NFSi) par forces électrostatiques après modification chimique de la surface des nanofils avec un aminosilane (APTES) et du substrat, adapté de [56].

I.2.4.2 Assemblage par filtration sous vide

Cette technique consiste à filtrer une solution de nanostructures à travers une membrane poreuse. Lors de l'écoulement de la solution à travers les pores du filtre, les nanostructures sont piégées sur cette membrane et s'orientent de manière aléatoire à sa surface ce qui forme un nanonet. La superficie du nanonet ainsi fabriqué ne dépend que de la dimension du filtre et peut donc se former sur des zones étendues. Ces nanonets sont ensuite transférés sur le substrat désiré soit par un transfert en voie humide (dissolution de la membrane dans un solvant approprié) [59] soit par un transfert en voie sèche (tampon par contact) [46]. Zhang *et al.* ont formé des nanonets à base de nanotubes de carbone par la méthode de filtration puis les ont transférés par un transfert en voie sèche grâce à un tampon en PDMS (Figure I-10a) [46]. Plus récemment, en 2013, le groupe de H. E. Unalan a réalisé des nanonets à base de nanofils de silicium par filtration d'une solution de nanofils et les a transférés sur du verre par un transfert en voie sèche (Figure I-10b) [49].

Cette méthode standard et à faible coût permet de réaliser des nanonets avec une gamme d'épaisseur très large allant de la monocouche à plusieurs micromètres d'épaisseur. Cette épaisseur est précisément contrôlée lors du processus d'élaboration et dépend de deux paramètres : (i) la concentration des nanostructures en solution et (ii) le volume de solution de nanostructures filtré.

De plus, la filtration permet d'obtenir des nanonets uniformes sur toute la surface du filtre. Cette homogénéité est due au phénomène d'autorégulation se produisant lors de la filtration sous vide : si une zone du filtre devient trop épaisse avec une forte accumulation de nanostructures, le débit de filtration ralentit dans cette zone et augmente dans une zone plus fine avec moins de nanostructures.

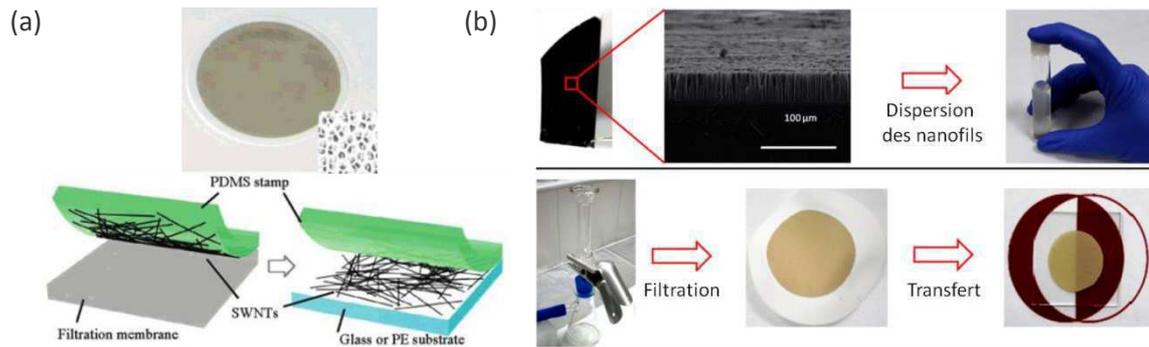


Figure I-10 : Elaboration de nanonets, par la méthode de filtration et transfert sur substrat par contact, (a) nanonets à base de nanotubes de carbone, adapté de [46] et (b) nanonets à base de nanofils de silicium, adapté de [49].

Par ailleurs, les nanostructures assemblées par cette méthode peuvent être déposées sur différents types de substrats : transparents ou opaques, conducteurs ou isolants, flexibles ou rigides. La Figure I-11 présente des images MEB de nanonets uniformes dont les nanostructures 1D ont été assemblées par filtration.

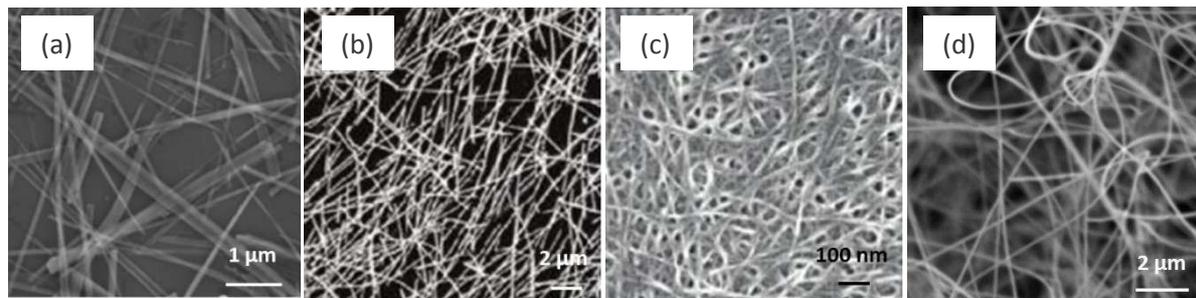


Figure I-11 : Nanonets obtenus par filtration sous vide à base de (a) nanofils de silicium [49], (b) nanofils d'argent [64], (c) nanotubes de carbone [46] et (d) nanofils de germanium [50].

Dans cette étude, des nanonets à base de nanofils de silicium ont été élaborés par la méthode de filtration dans le but de détecter l'hybridation de l'ADN. Dans la suite de ce chapitre, un état de l'art sur les différents types de capteurs d'ADN est présenté.

I.3 Des capteurs d'ADN aux puces à ADN

Dans cette partie, nous définissons et présentons les caractéristiques principales des capteurs d'ADN et nous décrivons les différentes méthodes de détection de l'ADN.

I.3.1 Contexte et enjeux

Un capteur biologique est un système analytique permettant de traduire une information biologique en un signal physique quantifiable (électrique, optique, thermique...). Les capteurs biologiques permettent donc la détection de nombreuses espèces biologiques et interviennent en

bout de chaîne dans un protocole biologique. En effet, l'étape de détection est précédée par une étape de collection des entités biologiques d'un milieu initial gazeux, liquide ou solide dans une solution tamponnée adaptée. Cette collecte est ensuite suivie d'une étape de préparation des échantillons à analyser qui consiste à séparer l'espèce cible et parfois à l'amplifier ou la marquer.

Les capteurs biologiques sont utilisés dans de nombreux domaines tels que le diagnostic médical, le contrôle de la qualité alimentaire, le contrôle de l'eau des stations d'épuration ou la détection de pesticides. Cependant les applications dans le domaine médical restent très majoritaires. Malgré une recherche intense et une très grande quantité de publications sur les biocapteurs à base de nanomatériaux (plus de 800 depuis 2013), seul un nombre réduit de systèmes de détection est disponible dans le commerce. Les raisons principales de cette faible industrialisation des biocapteurs sont les difficultés à surmonter en termes de fiabilité, sélectivité, de durée de vie et de production à grande échelle. Le développement de capteurs portables, peu encombrants et fiables, ayant un fonctionnement rapide, est un enjeu réel dans de nombreux domaines.

Parmi tous les capteurs biologiques étudiés, les capteurs d'ADN sont ceux qui suscitent le plus d'intérêt dans la recherche. En effet, l'ADN, ou Acide DésoxyriboNucléique, est une macromolécule présente chez tous les organismes vivants et qui constitue le génome des êtres vivants. Cette molécule est transmise en partie ou en totalité de génération en génération et est donc le support de l'hérédité. Une altération de l'ADN et donc de l'information génétique peut entraîner de graves conséquences sur la santé des humains. Il est donc essentiel de bien connaître la séquence de l'ADN et de détecter, de manière fiable et rapide, ces éventuelles modifications.

I.3.2 Structure de l'ADN

La découverte en 1953 de la structure de l'ADN par Watson et Crick est le point de départ du développement constant des techniques de synthèse, d'analyse et de manipulation de l'ADN. Les acides désoxyribonucléiques sont des structures polymériques constituées d'un enchaînement d'unités de bases appelées nucléotides. Ces nucléotides sont composés de trois éléments dont la structure chimique est présentée sur la Figure I-12a : (i) un sucre (le désoxy-2-D ribose, de formule $C_5H_{10}O_4$), (ii) un groupement phosphate (constitué de trois fonctions acide) et (iii) une base azotée (adénine (A), guanine (G), cytosine (C) ou thymine (T)).

L'ADN est naturellement sous forme de double hélice (Figure I-12b), composé de deux brins (ou deux séquences) reliés par des liaisons hydrogène. Ces brins sont antiparallèles de telle sorte que chaque base soit strictement appariée à sa base complémentaire sur l'autre brin : A et T sont liées par 2 liaisons hydrogène et G et C par 3 liaisons hydrogène (Figure I-12a). Il a été démontré que l'ADN en solution fait entre 22 et 26 Å de large et qu'un nucléotide mesure 3,3 Å de long [66].

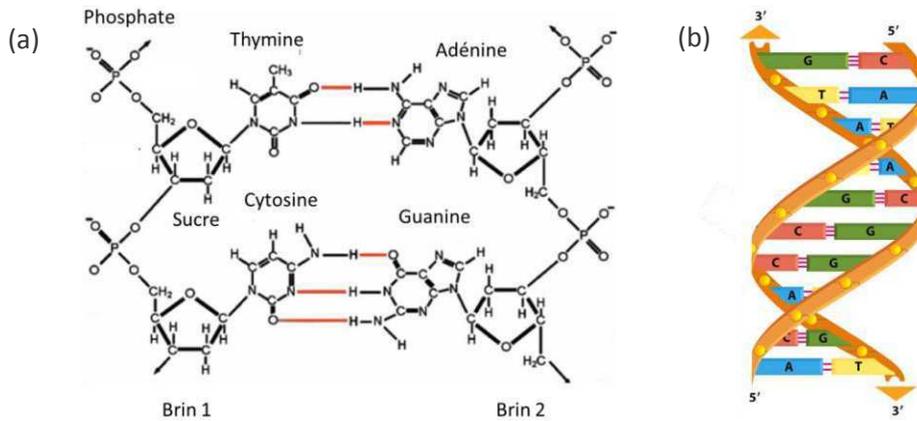


Figure I-12 : (a) Schéma de la structure et des composants de l'ADN. Afin de représenter l'ensemble des bases, deux nucléotides sont représentées pour chaque brin d'ADN. Chaque nucléotide est constituée d'un phosphate, d'un sucre et d'une base (thymine, adénine, cytosine ou guanine). Les brins se lient par paire grâce aux bases complémentaires qui s'apparient au moyen de liaisons hydrogènes (en rouge). Il en résulte une structure en double hélice (b), [67].

I.3.3 Capteur d'ADN

I.3.3.1 Composition d'un capteur d'ADN

D'une manière générale, un capteur biologique a pour but de détecter une espèce cible, dite analyte, et est composé de trois éléments (Figure I-13) :

- (i) *Le récepteur* qui interagit avec les espèces cibles à analyser en vue d'une reconnaissance biochimique.
- (ii) *La couche sensible* qui est la surface sur laquelle le récepteur est immobilisé et dont les caractéristiques sont modifiées lors de l'interaction avec les espèces biologiques.
- (iii) *Le transducteur* qui est l'élément de conversion permettant de traduire l'information issue du récepteur suite à une reconnaissance avec l'espèce cible en un signal physique aisément exploitable.

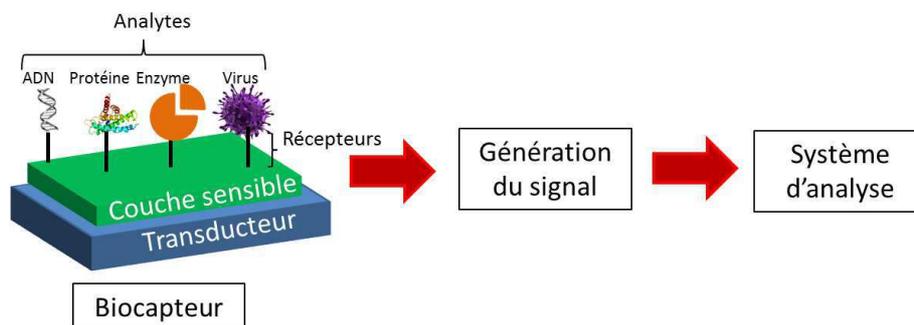


Figure I-13 : Représentation schématique d'un capteur biologique.

Dans le cas d'un capteur à ADN, l'espèce cible que l'on souhaite détecter est un brin d'oligonucléotide appelé brin cible (ou ADN cible). Le récepteur, qui détermine la spécificité du capteur, est un autre brin d'oligonucléotide appelé brin sonde (ou ADN sonde) complémentaire de la

cible visée. Généralement, des mutations de bases sont volontairement introduites dans le brin sonde d'ADN afin d'imiter l'ADN du patient porteur d'une maladie et ainsi de pouvoir détecter sélectivement cette maladie. La couche sensible peut être constituée de différents matériaux comme des oxydes, du nitrure de silicium, du verre ou par un empilement de plusieurs couches. Au sein du LMGP, l'ADN a déjà été détecté sur des films minces de SiO_2 [68], de SnO_2 dopé Sb [69], de CdIn_2O_4 [70], de SnO_2 nanoporeux [71] ou plus récemment sur des nanopiliers de SiC [72].

1.3.3.2 Hybridation et dénaturation de l'ADN

(i) Définitions

Le capteur d'ADN est basé sur l'hybridation de l'ADN qui est définie comme la reconnaissance entre un brin sonde d'ADN et son brin cible complémentaire (schéma Figure I-14a). Ainsi, l'hybridation mène à l'appariement des deux brins d'ADN formant une double hélice dans laquelle les deux brins sont liés par des liaisons hydrogène. Ces liaisons sont non-covalentes et peuvent être rompues dans certaines conditions physico-chimiques. La dissociation de deux brins complémentaires d'ADN en simples brins est appelée dénaturation de l'ADN (Figure I-14a) et peut être réalisée en soumettant l'ADN à tout agent capable de déstabiliser les liaisons hydrogène, tels qu'un pH basique (dans une solution de soude, NaOH, par exemple) [73], une haute température [74] ou des concentrations ioniques faibles [75]. Ce processus est complètement réversible et les cycles hybridation/dénaturation de l'ADN peuvent se poursuivre indéfiniment.

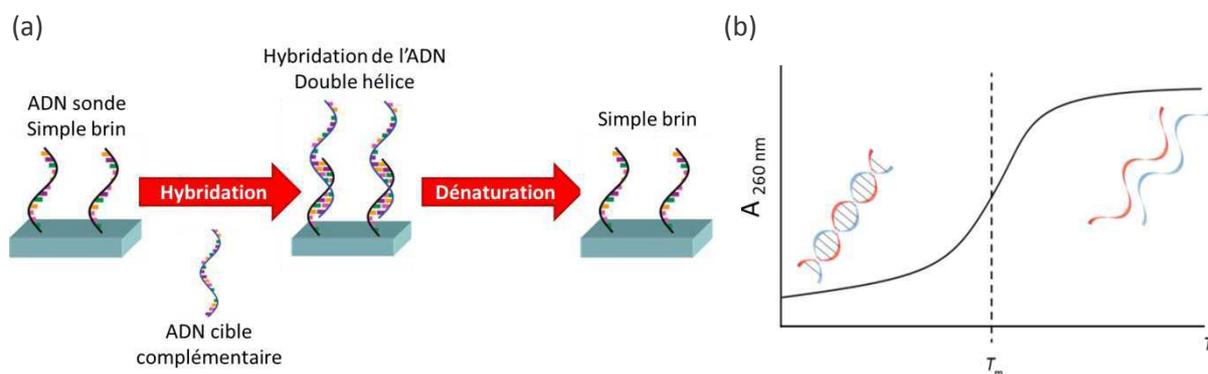


Figure I-14 : (a) Principe de fonctionnement d'un capteur à ADN montrant un cycle d'hybridation et de dénaturation, adapté de [76]. (b) Absorption UV d'un acide nucléique en fonction de la température. La température de fusion, T_m , définit la transition entre l'état simple (hyperchrome) et l'état double brin (hypochrome) de l'ADN.

L'hybridation et la dénaturation de l'ADN peuvent être facilement suivies par spectroscopie d'absorption UV à 260 nm grâce aux propriétés d'hyperchromicité de l'ADN. En effet, lorsque les brins d'ADN sont dissociés (état hyperchrome), les bases sont exposées au solvant aqueux et leur absorption augmente d'environ 40% par rapport à l'état hybridé (état hypochrome) (Figure I-14b).

(ii) Facteurs influençant l'hybridation de l'ADN

L'association entre deux brins d'ADN dans une solution aqueuse résulte d'un équilibre entre les liaisons hydrogène qui favorisent l'hybridation de l'ADN et les charges négatives des groupements phosphate qui freinent cette association. Si un nombre conséquent de bases sont complémentaires, alors l'hybridation a lieu. Cependant, un simple brin d'ADN peut également se lier avec un brin non complémentaire si une majorité de bases correspondent ; le double brin résultant n'est alors pas parfaitement mais seulement partiellement complémentaire. Le nombre de bases non concordantes est appelé « *base mismatch* » (ou « *désaccord de base* »).

L'hybridation de l'ADN est également un processus dynamique régi par les lois des équilibres chimiques. Ainsi en solution, le taux d'hybridation est dépendant des concentrations des espèces et des conditions expérimentales et peut varier par un changement de température, de pH, de concentration ionique... .

La température joue un rôle primordial dans l'équilibre de l'association de l'ADN. La transition entre l'état double et l'état simple brin de l'ADN se réalise à une température dite température de fusion (« *melting temperature* », T_m). Elle est définie comme la température à laquelle 50% des oligonucléotides sont dissociés en simples brins et dépend de la longueur des brins d'ADN et de leur séquence. En effet, la paire C-G nécessite pour sa dénaturation une énergie plus élevée que la paire A-T car elle est liée par une liaison hydrogène de plus que la paire A-T. La Figure I-14b illustre l'évolution de l'absorption d'une solution d'ADN en fonction de la température. A faible température ($T \ll T_m$), l'hybridation est totale alors qu'à forte température ($T \gg T_m$), l'ADN est totalement dénaturé.

La température de fusion, T_m , est définie par Bolton et MacCarthy en 1962 [77] par l'Equation I-1 :

$$T_m = 81,5 + 16,6 \log[Na^+] + 0,41[\% G + C] - \frac{600}{N} - 0,65 [formamide] - \alpha(mismatches) \quad (I-1)$$

avec $[Na^+]$ la concentration molaire de sodium dans le tampon d'hybridation, $[\% G+C]$ le pourcentage de paires G-C dans la séquence de l'ADN, N le nombre de nucléotides hybridés, $[formamide]$ la concentration de formamide (de formule CH_3NO) dans l'environnement où l'hybridation se produit et (*mismatches*), un paramètre dépendant de la position des bases mismatch.

Ainsi, si le capteur est utilisé à la température de fusion, en cas de complémentarité, seul 50% de l'ADN cible présent en solution s'hybridera au capteur.

Outre la température, le taux d'hybridation de l'ADN dépend de nombreux autres paramètres :

- *le pH de la solution d'hybridation* : dans des conditions alcalines, les groupes phosphate des brins d'ADN sont chargés, ce qui entraîne la séparation des brins d'ADN [69]. Généralement, l'hybridation de l'ADN est réalisée à pH neutre (pH = 7).
- *la force ionique du tampon d'hybridation* : la concentration de contre-ions dans la solution permet de moduler la répulsion électrostatique entre les brins d'ADN [75]. Généralement du chlorure de sodium (NaCl) est ajouté dans la solution d'hybridation.
- *les interactions hydrophobes* : lors de l'association des bases de l'ADN, une énergie de liaison est créée par le biais de l'interaction hydrophobe entre les cycles aromatiques des bases azotées. L'ajout de détergents affaiblit la composante hydrophobe de l'énergie de liaison de l'ADN réduisant ainsi le taux d'hybridation.
- *la présence d'agents dénaturants* : afin de favoriser la dénaturation, la formamide est souvent utilisée car elle crée des liaisons hydrogène avec les bases azotées et permet d'abaisser la température d'hybridation sans perdre de la spécificité.
- *la concentration d'ADN* : les brins d'ADN sonde sont immobilisés à la surface d'un substrat et la concentration d'ADN cible peut être variable.
- *le temps de rinçage post hybridation* : après l'hybridation de l'ADN, des rinçages sont effectués rapidement, à température ambiante ou plus élevée, afin d'éliminer les molécules d'ADN non hybridées tout en gardant autant que possible les interactions entre les ADN cible et sonde intactes. De longs temps de rinçage permettent d'augmenter la spécificité de l'hybridation mais entraîne également une diminution du signal d'hybridation.
- *la présence de bases mismatch dans la séquence de l'ADN* : en présence d'une ou deux bases mismatch, l'hybridation de l'ADN est toujours possible mais requiert une température moins élevée. L'hybridation de l'ADN à la température de fusion permet de discriminer plus facilement entre un brin cible totalement complémentaire du brin sonde, ou un avec une base mismatch (1bm), ou encore un autre avec deux bases mismatch (2bm) (Figure I-15).

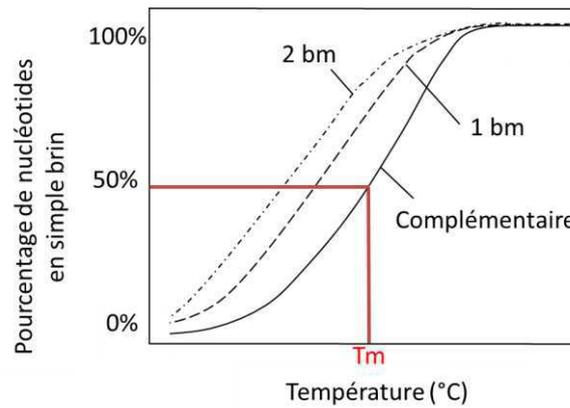


Figure I-15 : Pourcentage de nucléotides en simple brin en fonction de la température pour différentes séquences d'ADN cible : une complémentaire à la sonde, une avec un une base mismatch (1bm) et une avec deux bases mismatch (2bm).

1.3.3.3 Détection de l'hybridation de l'ADN

De nombreuses méthodes existent pour détecter le processus de reconnaissance sonde/cible. Pour la majorité de ces méthodes, les molécules cibles sont marquées avant le test de reconnaissance (fluorophores [69], groupe redox [78], billes magnétiques [79], nanoparticules [68]...). Dans tous les cas, le marquage est un processus long et onéreux qui peut changer les propriétés de liaisons des molécules biologiques. Afin d'éviter les étapes de marquage, d'autres méthodes sont basées sur les propriétés intrinsèques de la molécule cible comme la charge électrique [80,81]. Cela permet d'éviter l'étape de marquage de la molécule cible qui est très critique et permet également de réaliser une détection de la reconnaissance sonde/cible en temps réel. Cependant, la détection sans marquage reste actuellement moins efficace, et c'est pourquoi de nombreuses méthodes sans marquage sont intensivement étudiées depuis plusieurs années. Les différents types de capteur avec ou sans marquage seront brièvement présentés dans la partie 1.3.4.

1.3.3.4 Caractéristiques des capteurs d'ADN

Les performances des capteurs d'ADN sont caractérisées par les paramètres suivants :

- (i) *La sensibilité* montre un lien entre les variations de signal du capteur et la concentration en ADN cible.
- (ii) *La limite de sensibilité ou seuil de détection* est défini comme la concentration minimale de brins d'ADN cible détectable.
- (iii) *La sélectivité ou la spécificité* traduit l'aptitude du capteur à détecter l'ADN cible en présence d'autres espèces. La sélectivité d'un capteur dépend de l'espèce cible à analyser, de la couche sensible du capteur et de la solution d'hybridation.

- (iv) *Le recyclage* du capteur, c'est-à-dire le nombre de cycles d'hybridation/dénaturation que le capteur d'ADN peut subir sans perte de ses propriétés.
- (v) *La rapidité de la détection*.
- (vi) *La fiabilité* du capteur est démontrée par la reproductibilité des mesures.

I.3.4 Types de capteurs

En fonction de la technique de détection choisie, le capteur adopte une géométrie différente. Nous présentons dans cette partie les méthodes les plus couramment utilisées : électrochimiques, mécaniques, optiques et électriques.

I.3.4.1 Biocapteurs électrochimiques

Le premier capteur biologique, mis au point en 1962 par L.C. Clark *et al.* était électrochimique et permettait de mesurer la concentration en glucose [82]. Le principe de ces capteurs repose sur l'immobilisation de l'espèce cible sur une électrode qui est sensible aux charges électriques créées lors de la réaction entre l'espèce biologique et le récepteur du capteur. La réponse à cette réaction est ensuite transformée en signal électrique quantifiable. La détection électrochimique peut être réalisée soit par une méthode indirecte, par un marquage approprié de l'espèce cible [83], soit par une technique directe, grâce à l'électroactivité propre de certaines cibles [84]. Ces capteurs peuvent être ampérométriques quand ils sont basés sur la variation du courant électrique généré par une réaction de type oxydoréduction, ou alors potentiométriques lorsqu'ils sont basés sur la variation de potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence, suite à une réaction chimique.

De nos jours, l'intérêt pour les biocapteurs électrochimiques s'intensifie dans diverses applications telles que le diagnostic médical [85], l'analyse de l'environnement [86] ou l'agro-alimentaire [87]. Ces biocapteurs électrochimiques sont relativement simples et à bas coût mais ils peuvent cependant manquer de sélectivité dans le cas où l'échantillon à analyser contient des substances chargées contaminantes ou des protéines qui vont avoir tendance à s'agglomérer sur l'électrode de travail.

I.3.4.2 Biocapteurs mécaniques

Les biocapteurs mécaniques ont été utilisés pour la première fois pour la détection de l'ADN en 2000 par J. Fritz *et al.* [88]. Il en existe plusieurs types et les deux les plus utilisés sont les capteurs à microbalance à quartz et les microleviers. Les capteurs à microbalance à quartz sont basés sur la mesure de l'oscillation d'un cristal de quartz, matériau piézoélectrique, sur lequel est immobilisée

l'espèce biologique. La présence d'analytes à la surface du cristal entraîne un changement de masse qui mène à un changement quantifiable de la fréquence de résonance du quartz [89]. Cette technique de détection a l'avantage d'être peu chère et facilement intégrable. Cependant, ce mode de transduction présente une faible sensibilité à l'ADN [90] et une sélectivité médiocre.

Concernant les microleviers, la présence de molécules sur la surface du levier entraîne une déformation de ce dernier. La déflexion du microlevier est alors mesurée à l'aide d'un laser et dépend de plusieurs paramètres tels que la densité de molécules cibles ou la taille de ces espèces chimiques. Cependant, ces techniques souffrent d'une limite de détection qui reste trop élevée (supérieure au picomolaire) et c'est pourquoi de nombreuses recherches s'effectuent pour la réalisation de nanoleviers qui seront plus sensibles aux molécules biologiques [91].

1.3.4.3 Biocapteurs optiques

Les méthodes de détection optique sont apparues au début des années 1980 [92] et sont de nos jours les méthodes les plus employées pour la détection de molécules biologiques. La revue de S.M. Borisov et de O.S. Wolfbeis [93] donne un bon aperçu des nombreux capteurs optiques utilisés pour la détection biologique. Les principales méthodes optiques sont la fluorescence [94], la colorimétrie [95], la chimiluminescence [96] et la résonance des plasmons de surface [97]. Ces capteurs constituent la plus grande famille de biocapteurs et il est illusoire de tous les passer en revue. Nous nous contenterons ici d'exposer la méthode optique par fluorescence qui est celle utilisée dans ce projet.

Durant ces 30 dernières années, l'utilisation de la fluorescence en biologie s'est considérablement intensifiée. Cette méthode est employée dans de nombreux domaines tels que les biotechnologies, les diagnostics médicaux ou encore les séquençages d'ADN. La détection par fluorescence consiste à marquer l'élément biologique à détecter par une molécule fluorescente, appelée fluorophore, qui est capable d'absorber une énergie lumineuse émise et de réémettre un signal de fluorescence en retournant à son état fondamental. Le processus se produisant entre l'absorption et l'émission de lumière est souvent illustré par le diagramme de Jablonski dont un schéma simplifié est présenté sur la Figure I-16. Chaque état électronique est composé de plusieurs niveaux d'énergie (S_1 , S_2 , S_n). Après excitation des fluorophores, ces derniers réémettent un signal de fluorescence qui est ensuite détecté grâce à un système d'analyse par imagerie. Les molécules fluorescentes les plus utilisées pour le marquage de l'ADN sont la fluorescéine isothiocyanate (FITC, $\lambda_{\text{excitation}} = 494 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{émission}} = 521 \text{ nm}$) [98], l'indocarbocyanine (Cy3, $\lambda_{\text{excitation}} = 550 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{émission}} = 570 \text{ nm}$) [99] et l'indodicarbocyanine (Cy5, $\lambda_{\text{excitation}} = 649 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{émission}} = 670 \text{ nm}$) [100].

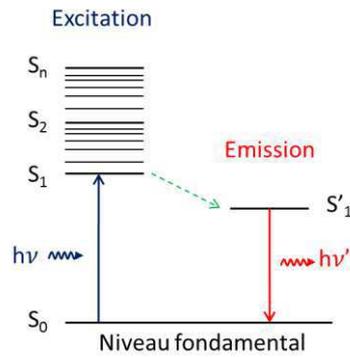


Figure I-16 : Diagramme de Jablonski simplifié décrivant le phénomène de fluorescence dans les matériaux avec en bleu l'excitation du matériau par un photon, en vert une transition non radiative et en rouge l'émission d'un photon par le matériau lors du retour à son état fondamental.

La technique de microscopie à fluorescence est la plus couramment utilisée pour la détection biologique car c'est actuellement la plus sensible et la plus fiable. Elle présente tout de même quelques inconvénients comme l'emploi de molécules fluorescentes coûteuses, fragiles et sujettes au photo-blanchiment dû à un transfert d'énergie entre les molécules fluorescentes [101]. De plus, les biocapteurs optiques nécessitent des équipements externes encombrants et complexes pour la lecture du signal ce qui limite la portabilité de tels dispositifs. Il est à noter également que le substrat joue un rôle fondamental dans la détection de l'hybridation par fluorescence. En effet, suivant si ce dernier est réfléchissant ou non, des effets optiques tels que des interférences peuvent venir perturber l'excitation ou l'émission du fluorophore. En effet, il peut exister des géométries pour lesquelles aucun signal de fluorescence n'est mesuré alors que l'hybridation s'est bien produite et que le fluorophore est bien présent à la surface de l'échantillon. Par exemple, aucun signal de fluorescence ne pourra être obtenu à partir de fluorophores immédiatement situés en surface d'un miroir en raison d'interférences destructives [102]. Par conséquent, la géométrie et l'environnement est un aspect fondamental des biocapteurs optiques.

1.3.4.4 Biocapteurs électriques à effet de champ

Un transistor à effet de champ (FET pour « *Field Effect Transistor* ») standard est un composant à trois terminaux : la source et le drain entre lesquels circule du courant électrique, et la grille sur laquelle une tension est appliquée afin de moduler le courant. En 1972, P. Bergveld [103] introduit le premier transistor à effet de champ pour la détection d'ions et montre que la conductance du canal du FET peut être modulée par le changement de charge à l'interface entre la solution et le matériau actif. En effet, lorsque la molécule biologique cible réagit avec le capteur FET, une charge de surface est introduite entre la molécule cible et le capteur, ce qui est analogue à l'application d'une tension de grille à travers l'interface molécule-capteur. Par conséquent, la

reconnaissance de la molécule cible induit une variation de la conductivité de la couche sensible du capteur FET.

Par la suite, plusieurs groupes ont rapporté le contrôle de réactions biologiques par modification de la grille transistor et la première adaptation de ce type de structure pour détecter des brins d'ADN a été publiée par E. Souteyrand *et al.* en 1997 [104]. Plus récemment, les biocapteurs électriques FET ont connu un nouvel essor avec l'apparition de transistors à base de nanostructures qui permettent d'obtenir des limites de détection très basse, de l'ordre du femtomolaire, fM (10^{-15} M). Les transistors à base de nanofils de silicium ont fortement été développés pour la détection d'espèces biologiques telles que des protéines [105], des virus [106] ou de l'ADN [80]. Les performances de ces capteurs dépendent du diamètre des nanofils, de leur dopage et de leur densité dans les capteurs FET [107]. Cependant, bien que les biocapteurs FET soient attractifs en termes de portabilité et sensibilité, ce type de capteurs souffre actuellement d'un manque de reproductibilité et de fiabilité.

1.3.4.5 Bilan comparatif

La Figure I-17 résume les caractéristiques des différents types de capteurs évoqués précédemment en termes de limite de détection et d'intégration possible du système.

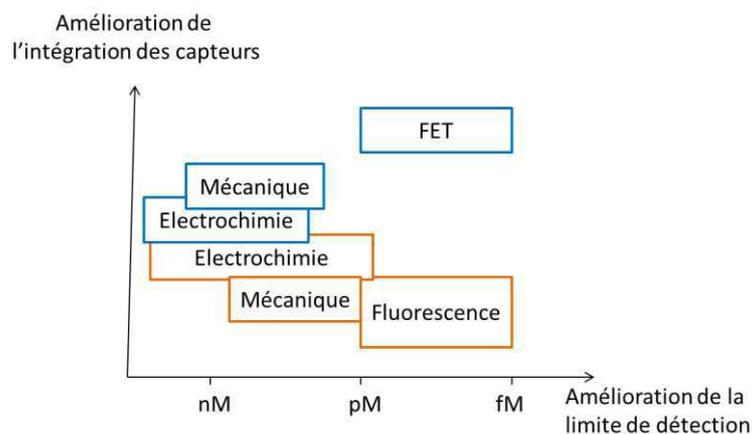


Figure I-17 : Comparaison des différents types de capteurs avec en orange les méthodes directes et en bleu celles indirectes.

Les limites de détection figurant sur la Figure I-17 ont été prises de la littérature [76,107]. Cependant, une comparaison rigoureuse entre ces différents types de capteurs est quasiment impossible car le modèle biologique et les équipements de mesures utilisés diffèrent en fonction des études, ce qui peut fortement influencer les résultats obtenus. Néanmoins plusieurs éléments peuvent se dégager :

- (i) Les méthodes indirectes, nécessitant un marquage préalable de l'espèce cible, sont généralement plus sensibles.
- (ii) La méthode la plus prometteuse en termes d'intégration possible et de limite de détection basse est la méthode de détection électrique par effet de champ qui permet d'atteindre des limites de détection de l'ordre du femtomolaire tout en évitant les techniques complexe de marquage. C'est pourquoi ces capteurs se sont intensément développés (plus de 60 publications depuis 2013 sur les capteurs biologiques FET).

Dans cette thèse, nous avons réalisé et caractérisé des capteurs d'ADN optique dont la détection de l'hybridation a été effectuée par fluorescence. Néanmoins, un projet à plus long terme est d'étudier des biocapteurs FET à base de nanonets.

I.3.5 Vers les puces à ADN

La reconnaissance de l'ADN est un enjeu primordial dans de nombreux domaines tels que la médecine (détection de maladies infectieuses, virus, mutation génétique), l'agroalimentaire (détection de maladies chez les animaux et les plantes, détection de bactéries) et l'environnement (recherche de contaminants, analyse de l'eau). L'accès à l'information génétique est limité par la capacité à décrypter l'ADN et c'est pourquoi un intérêt grandissant est porté sur le développement de nouvelles technologies permettant l'analyse de séquences d'ADN rapidement et à bon marché. Les puces à ADN ont révolutionné le domaine de l'analyse génétique en permettant l'analyse simultanée de centaines, voire de milliers, de séquences d'oligonucléotides en un minimum de temps. C'est une évolution technique pluridisciplinaire mettant en jeu des compétences dans les domaines de la biologie, chimie de surface, microélectronique ou microfluidique. Actuellement, les seules puces à ADN commercialisées reposent sur une détection optique de l'hybridation de l'ADN. La technique des puces à ADN se compose de trois grandes étapes (Figure I-18) [108] :

- (i) *l'immobilisation des brins sondes d'ADN* sur un substrat (généralement en polymère, verre ou silicium)
- (ii) *l'hybridation spécifique* entre deux brins d'ADN complémentaires lors de l'exposition de la puce à un milieu à analyser
- (iii) *la détection de l'hybridation d'ADN* le plus souvent par des méthodes de microscopie à fluorescence quand l'ADN cible est marqué par un fluorophore

L'ADN ayant une nature complexe, il est nécessaire de développer des capteurs de grande sensibilité, capables de détecter une seule mutation dans la séquence d'ADN. A notre connaissance, aucun nanonet à base de nanofils de silicium n'a pour le moment été utilisé pour la détection d'espèces biologiques, ce qui constitue un challenge majeur de cette thèse.

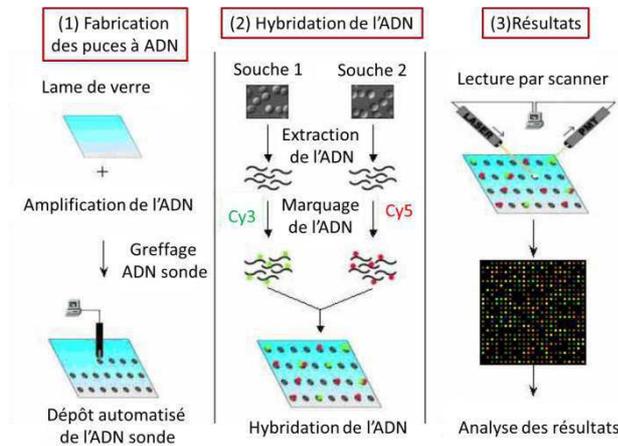


Figure I-18 : (1) Fabrication des puces à ADN après modification chimique du substrat et dépôt des ADN sondes, (2) hybridation de l'ADN marqué par des fluorophores (Cy3 et Cy5) et (3) détection par microscopie à fluorescence de l'hybridation de l'ADN, adapté de [108].

I.4 Intérêts des nanonets de silicium pour la détection biologique

L'étude bibliographique réalisée précédemment montre, d'une part, que les nanonets de silicium sont très peu étudiés et d'autre part, que la détection de l'ADN est un réel enjeu dans de nombreux domaines de la société. Dans cette partie, nous exposons les raisons qui nous ont convaincu du fort potentiel des nanonets de silicium pour la détection biologique, que ce soit par des méthodes optique ou électrique.

I.4.1 Avantages du silicium

Le silicium est l'élément chimique le plus abondant de la croûte terrestre après l'oxygène, et représente 25,7% de sa masse. Cet élément IV peut se trouver sous forme cristalline en une structure de type « diamant ». Sa maille élémentaire, représentée sur la Figure I-19a est cubique à faces centrées avec la moitié des sites tétraédriques occupés et le paramètre de maille du cristal de silicium est de 357,1 Å [109]. Le silicium est un semiconducteur à bande interdite indirecte de 1,11 eV et à bande interdite directe de 3,11 eV à 300 K (Figure I-19b) [110].

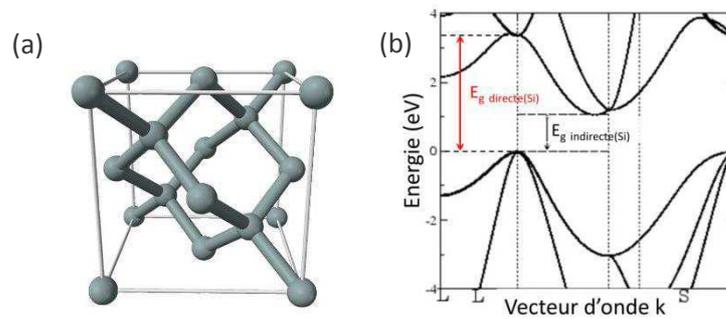


Figure I-19 : (a) Structure cristalline du silicium de type diamant et (b) diagramme de bande du silicium, semiconducteur à bande interdite indirecte de 1,11 eV et directe de 3,11 eV à 300 K.

L'ensemble des propriétés du silicium ainsi que son abondance quasi-illimitée lui confèrent une position particulière d'un point de vue applicatif. La plus importante application du silicium reste sans conteste le transistor, élément de base de la microélectronique actuelle. Le premier transistor à base de silicium fut réalisé en 1954, suivi par le premier circuit intégré en 1958, ouvrant l'ère de la microélectronique que l'on connaît. Le silicium se retrouve également comme matériau de base dans les premières générations de cellules solaires et est largement intégré au sein de détecteurs et dans de nombreux dispositifs photoniques. Si le silicium est déjà largement utilisé dans de nombreux domaines, la recherche de dispositifs plus performants et à plus faible coût nécessite une diminution des dimensions des objets. C'est pourquoi un intérêt majeur s'est développé autour des nanofils de silicium.

I.4.2 Avantages des nanofils de silicium

Depuis plusieurs années, les capteurs biologiques constitués de nanofils de silicium se sont beaucoup développés comme plateforme ultra-sensible pour la détection d'espèces biologiques ou chimiques. Comme tous nanomatériaux, l'utilisation de nanofils permet de créer des capteurs de plus en plus petits et ainsi d'augmenter la densité de capteurs sur une puce de taille donnée. Par ailleurs, les nanofils ont des diamètres dont l'ordre de grandeur est similaire aux molécules biologiques, ils sont donc un pont naturel entre la biologie et les nanosystèmes.

De nombreux progrès ont eu lieu en ce qui concerne les méthodes d'élaboration des nanofils de silicium ayant un diamètre, une longueur et des propriétés électroniques bien contrôlés pendant la croissance, caractéristiques essentielles pour intégrer ces nanostructures dans des dispositifs fonctionnels [111,112]. Les nanofils de silicium sont souvent utilisés pour la réalisation de capteurs biologiques notamment en raison de leur grande surface spécifique qui leur procure une meilleure sensibilité pour la détection de molécules biologiques [40,113]. En effet, les phénomènes d'adsorption ou désorption de molécules se produisent en surface des matériaux. De plus, lors d'une détection électrique, la variation de la conductivité, due à la présence de molécules biologiques, est

observée dans tout le nanofil, contrairement au film mince où le changement de conductivité a lieu seulement en surface. Ceci augmente donc la sensibilité des capteurs basés sur des nanofils [80]. Par ailleurs, la possibilité de modifier chimiquement l'oxyde natif recouvrant la surface des nanofils de silicium favorise la mise en œuvre de ces capteurs en permettant l'immobilisation d'espèces biologiques à leur surface [100,114]. L'utilisation de nanofils de silicium offre également la possibilité d'utiliser des méthodes standard de microélectronique, bien connues et maîtrisées pour leur intégration dans des dispositifs fonctionnels.

Ainsi, les chercheurs portent un grand intérêt aux nanofils de silicium comme matériau actif de capteurs biologiques pour la détection de protéines [115], de brins d'ADN [80,116], de virus [81], de marqueurs de cancer [105] ou pour l'enregistrement de signaux intracellulaires [13]. Les premiers résultats obtenus pour la détection de molécules biologiques à l'aide de nanofils de silicium ont été présentés dans le groupe de Lieber en 2001 [40]. Le capteur a été réalisé à partir d'un nanofil unique de silicium dopé p, synthétisé par la méthode VLS. Il permet la détection de la protéine streptavidine à une concentration de l'ordre du pM par variation de la conductance du nanofil de silicium. Le groupe de Lieber a également présenté en 2001 le premier capteur à base de nanofils de silicium pour la détection de l'hybridation de l'ADN (Figure I-20) [80]. Ce capteur est basé sur les propriétés de l'ADN qui est chargé négativement en raison de groupements phosphate et qui modifie la conduction dans les nanofils. Pour des nanofils de type p, la conduction augmente lors de l'hybridation de l'ADN alors que pour des nanofils de type n, elle diminue.

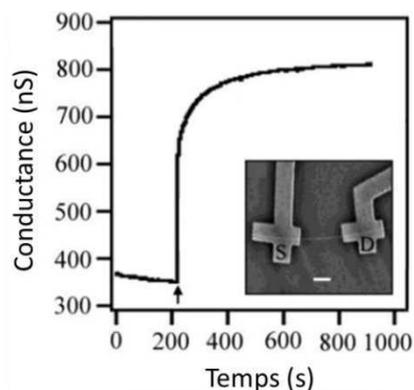


Figure I-20 : Premier capteur d'ADN à base de NFSi unique permettant de détecter en temps réel les variations de conductance du capteur. La flèche indique le moment où 60 fM d'ADN ont été introduits et l'inset montre une image MEB du capteur à base de nanofil unique avec la source S, le drain D. La barre d'échelle est de 1 µm, adapté de [80].

Les nanofils de silicium apparaissent donc comme un matériau idéal pour la couche sensible de capteurs biologiques. De nombreux travaux de recherche ont porté sur le potentiel de nanofils de silicium uniques comme matériau actif pour la détection de molécules biologiques [80,106,113,117]. En revanche, aucune étude à notre connaissance ne concerne l'utilisation de nanonets de silicium pour des applications biologiques malgré le grand potentiel de cette structure.

I.4.3 Avantages des nanonets de silicium

Les nanonets de silicium devraient posséder les mêmes avantages que les nanofils de silicium unique pour des applications biologiques, à savoir un fort rapport surface sur volume, une surface spécifique élevée et un oxyde natif pouvant être modifié chimiquement pour l'immobilisation d'espèces biologiques. En outre, les nanonets possèdent une structure en réseaux tolérant plus facilement la présence de défauts par rapport à un nanofil unique. En effet, si un nanofil est défectueux, cela ne détériorera pas forcément les propriétés des nanonets. D'autre part, les propriétés des nanonets résultent d'une statistique moyennant les propriétés des nanostructures individuelles. Par conséquent, les propriétés des nanonets devraient être plus reproductibles que celles des nanostructures individuelles. Par ailleurs, contrairement à un nanofil individuel, les réseaux de nanofils permettent d'améliorer la limite de détection d'espèces biologiques due à une exposition aux analytes sur de nombreux nanofils simultanément. L'amélioration de la sensibilité a déjà été démontrée avec des réseaux de nanotubes de carbone par rapport à un nanotube individuel [118]. Enfin, l'intégration des nanonets au sein de dispositifs fonctionnels est possible à grande échelle et est relativement facile et à moindre coût.

I.5 Conclusions

Au vu de cette étude bibliographique, les nanonets apparaissent comme des structures de matériaux attirantes pour de nombreuses applications et en particulier pour la détection biologique, application choisie dans le cadre de cette thèse. Ces nanonets, composés de nanofils aléatoirement orientés sur un substrat, possèdent des propriétés particulièrement attractives pour cette application. En effet, l'usage de nanofils avec une surface spécifique élevée permet d'envisager une meilleure sensibilité pour la détection d'espèces biologiques. A l'heure actuelle, très peu de capteurs à base de nanomatériaux sont commercialisés pour toutes les raisons évoquées précédemment dans ce chapitre. Cependant, l'implémentation de nanonets comme couche active améliorerait la sensibilité des capteurs tout en permettant le développement de tels dispositifs à bas coût et sur de grandes échelles.

Dans ce projet, notre choix s'est porté sur l'étude de nanonets de silicium. En effet, le silicium offre de nombreux avantages et notamment la possibilité d'être modifié chimiquement afin d'immobiliser des molécules biologiques ou chimiques à sa surface. Par ailleurs, l'étude bibliographique a montré que les nanofils de silicium ont déjà été largement étudiés, caractérisés et intégrés dans des dispositifs fonctionnels à base de nanofil individuel, y compris pour la détection d'espèces biologiques. Par conséquent, les nanonets de silicium devraient combiner les avantages de

la structure en réseau avec ceux des nanofils de silicium. Cependant, cette valeur ajoutée des nanonets de silicium reste à prouver car il n'existe aucune étude expérimentale dans la littérature permettant de confirmer cette hypothèse. C'est pourquoi, tout au long de ce manuscrit nous nous attacherons à démontrer tout le potentiel des nanonets de silicium dans le cadre de la détection d'espèces biologiques, en nous reposant, d'une part, sur l'expertise détenue par le LTM sur les nanofils de silicium et, d'autre part, sur les solides compétences du LMGP concernant la fonctionnalisation de surface et la détection de l'hybridation de l'ADN.

Pour atteindre cet objectif, il est tout d'abord essentiel de démontrer la maîtrise de la fabrication de ces structures et le contrôle de leur morphologie. Ainsi, la première étape de cette thèse, développée au chapitre II, a consisté en l'étude systématique et approfondie des propriétés morphologiques et structurales des nanonets de silicium en lien avec les paramètres d'élaboration par la méthode de filtration dans le but d'obtenir des nanonets uniformes, bien interconnectés et de densité de nanofils bien contrôlée. Ensuite, il ressort de l'étude bibliographique que la détection optique par fluorescence est la plus utilisée actuellement car elle est la plus fiable et la plus sensible actuellement. Un axe de travail envisagé, qui fait l'objet du chapitre III, a donc été de démontrer que la géométrie des nanonets de silicium est très avantageuse pour la détection optique par fluorescence de l'hybridation de l'ADN. Cependant, la détection électrique sans marquage présente également de nombreux avantages, avec notamment une meilleure limite de détection. L'objectif à long terme de ce travail de recherche est de détecter l'hybridation de l'ADN par variation de la conduction des nanonets de silicium. Afin d'atteindre ce but, un préambule nécessaire est la compréhension du comportement électrique des nanonets de silicium. Ainsi, notre dernier axe de travail, développé dans le chapitre IV de ce manuscrit, est d'apporter une analyse détaillée des phénomènes physiques mis en jeu lors du transport de charges au travers du nanonet en fonction de ses caractéristiques propres et de celles du dispositif. Cette compréhension est la clé essentielle pour pouvoir imaginer un système le plus sensible possible à la détection biologique.

Ainsi, tout au long de ce travail, nous nous attacherons à démontrer expérimentalement les avantages attendus des nanonets de silicium mais qui n'ont jusqu'à présent jamais été explorés par une étude approfondie.

Références bibliographiques

- [1] Cambaz Z G, Yushin G, Osswald S, Mochalin A and Gogotsi Y 2008 Noncatalytic synthesis of carbon nanotubes, graphene and graphite on SiC. *Carbon* **46** 841–9
- [2] Wen J G, Lao J Y, Wang D Z, Kyaw T M, Foo Y L and Ren Z F 2003 Self-assembly of semiconducting oxide nanowires, nanorods, and nanoribbons. *Chemical Physics Letters* **372** 717–22
- [3] Chan C K, Patel R N, O'Connell M J, Korgel B a and Cui Y 2010 Solution-grown silicon nanowires for lithium-ion battery anodes. *ACS nano* **4** 1443–50
- [4] Sellmyer D J, Zheng M and Skomski R 2001 Magnetism of Fe, Co and Ni nanowires in self-assembled arrays. *Journal of physics: Condensed matter* **13** 433–60
- [5] Huang H, Liang B, Liu Z, Wang X, Chen D and Shen G 2012 Metal oxide nanowire transistors. *Journal of Materials Chemistry* **22** 13428
- [6] Schmidt V, Wittemann J V and Gösele U 2010 Growth, thermodynamics, and electrical properties of silicon nanowires. *Chemical reviews* **110** 361–88
- [7] Wang D, Chang Y-L, Wang Q, Cao J, Farmer D B, Gordon R G and Dai H 2004 Surface Chemistry and Electrical Properties of Germanium Nanowires. *Journal of the American Chemical Society* **126** 11602–11
- [8] Hersee S D, Xinyu S and Wang X 2006 The Controlled Growth of GaN Nanowires. *Nano letters* **6** 1808–11
- [9] Cirilin G E, Dubrovskii V G, Samsonenko Y B, Bouravleuv A D, Durose K, Proskuryakov Y Y, Mendes B, Bowen L, Kaliteevski M A, Abram R A and Zeze D 2010 Self-catalyzed, pure zincblende GaAs nanowires grown on Si(111) by molecular beam epitaxy. *Physical Review B* **82** 035302
- [10] Lauhon L J, Gudiksen M S, Wang D and Lieber C M 2002 Epitaxial core–shell and core–multishell nanowire heterostructures. *Nature* **420** 57–61
- [11] Stelzner T, Pietsch M, Andrä G, Falk F, Ose E and Christiansen S 2008 Silicon nanowire-based solar cells. *Nanotechnology* **19** 295203
- [12] Zhou X T, Hu J Q, Li C P, Ma D D D, Lee C S and Lee S T 2003 Silicon nanowires as chemical sensors. *Chemical Physics Letters* **369** 220–4
- [13] Chen K-I, Li B-R and Chen Y-T 2011 Silicon nanowire field-effect transistor-based biosensors for biomedical diagnosis and cellular recording investigation. *Nano Today* **6** 131–54
- [14] Bae J, Kim H, Zhang X-M, Dang C H, Zhang Y, Choi Y J, Nurmikko A and Wang Z L 2010 Si nanowire metal-insulator-semiconductor photodetectors as efficient light harvesters. *Nanotechnology* **21** 095502
- [15] Boukai A I, Bunimovich Y, Tahir-Kheli J, Yu J-K, Goddard W a and Heath J R 2008 Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. *Nature* **451** 168–71

- [16] Wagner R S and Ellis W C 1964 Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth. *Applied Physics Letters* **4** 89
- [17] Shao M, Cheng L, Zhang M, Ma D D D, Zapien J A, Lee S-T and Zhang X 2009 Nitrogen-doped silicon nanowires: Synthesis and their blue cathodoluminescence and photoluminescence. *Applied Physics Letters* **95** 143110
- [18] Fuhrmann B, Leipner H S, Höche H-R, Schubert L, Werner P and Gösele U 2005 Ordered arrays of silicon nanowires produced by nanosphere lithography and molecular beam epitaxy. *Nano letters* **5** 2524–7
- [19] Zhang Y F, Tang Y H, Wang N, Yu D P, Lee C S, Bello I and Lee S T 1998 Silicon nanowires prepared by laser ablation at high temperature. *Applied Physics Letters* **72** 1835
- [20] Wittemann J V., Kipke A, Pippel E, Senz S, Vogel a. T, de Boor J, Kim D S, Hyeon T and Schmidt V 2010 Citrate-stabilized palladium nanoparticles as catalysts for sub-20 nm epitaxial silicon nanowires. *Applied Physics Letters* **97** 023105
- [21] Baron T, Gordon M, Dhalluin F, Ternon C, Ferret P and Gentile P 2006 Si nanowire growth and characterization using a microelectronics-compatible catalyst: PtSi. *Applied Physics Letters* **89** 233111
- [22] Wang Y, Bauer J, Senz S, Breitenstein O and Gösele U 2010 Aluminum-enhanced sharpening of silicon nanocones. *Applied Physics A* **99** 705–9
- [23] Hofmann S, Ducati C, Neill R J, Piscanec S, Ferrari a. C, Geng J, Dunin-Borkowski R E and Robertson J 2003 Gold catalyzed growth of silicon nanowires by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics* **94** 6005
- [24] Oehler F, Gentile P, Baron T and Ferret P 2009 The effects of HCl on silicon nanowire growth: surface chlorination and existence of a “diffusion-limited minimum diameter”. *Nanotechnology* **20** 475307
- [25] Westwater J, Gosain D P, Tomiya S and Usui S 1997 Growth of silicon nanowires via gold / silane vapor – liquid – solid reaction. *J. Vac. Sci. Technol. B* **15** 554–7
- [26] Den Hertog M I, Rouviere J-L, Dhalluin F, Desré P J, Gentile P, Ferret P, Oehler F and Baron T 2008 Control of gold surface diffusion on si nanowires. *Nano letters* **8** 1544–50
- [27] Wang N, Zhang Y and Zhu J 2001 Growth of silicon nanowires via nickel / SiCl₄ vapor-liquid-solid reaction. *Materials Science* **89** – 91
- [28] Cui Y, Duan X, Hu J and Lieber C M 2000 Doping and Electrical Transport in Silicon Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry B* **104** 5213–6
- [29] Cui Y, Lauhon L J, Gudixsen M S, Wang J and Lieber C M 2001 Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires. *Applied Physics Letters* **78** 2214
- [30] Periwal P, Baron T, Latu-Romain L, Salem B, Bassani F, Patriarche G and Gentile P 2014 Control of the interfacial abruptness of Au-catalyzed Si-Si_{1-x}Ge_x heterostructured nanowires grown

- by vapor–liquid–solid. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **32** 031101
- [31] Bashouti M Y, Sardashti K, Ristein J and Christiansen S 2013 Kinetic study of H-terminated silicon nanowires oxidation in very first stages. *Nanoscale research letters* **8** 41
- [32] Elfström N, Juhasz R, Sychugov I, Engfeldt T, Karlström A E and Linnros J 2007 Surface charge sensitivity of silicon nanowires: size dependence. *Nano letters* **7** 2608–12
- [33] Gorisse T, Dupré L, Gentile P, Martin M, Zelsmann M and Buttard D 2013 Highly organised and dense vertical silicon nanowire arrays grown in porous alumina template on <100> silicon wafers. *Nanoscale research letters* **8** 287
- [34] Ulbricht R, Kurstjens R and Bonn M 2012 Assessing charge carrier trapping in silicon nanowires using picosecond conductivity measurements. *Nano letters* **12** 3821–7
- [35] Koo S-M, Edelstein M D, Li Q, Richter C a and Vogel E M 2005 Silicon nanowires as enhancement-mode Schottky barrier field-effect transistors. *Nanotechnology* **16** 1482–5
- [36] Martin M, Avertin S, Chevolleau T, Dhalluin F, Ollivier M, Baron T, Joubert O and Hartmann J M 2013 Fabrication of high-density Si and SixGe1–x nanowire arrays based on the single step plasma etching process. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **31** 041806
- [37] Bashouti M Y, Sardashti K, Schmitt S W, Pietsch M, Ristein J, Haick H and Christiansen S H 2013 Oxide-free hybrid silicon nanowires: From fundamentals to applied nanotechnology. *Progress in Surface Science* **88** 39–60
- [38] Zhao Y and Grüner G 2012 Nanonet as a scaffold with targeted functionalities. *Journal of Materials Chemistry* **22** 24983–91
- [39] Stauffer D and Aharony A 1992 *Introduction to Percolation Theory*.
- [40] Cui Y, Wei Q, Park H and Lieber C M 2001 Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science* **293** 1289–92
- [41] Hu L, Hecht D S and Grüner G 2010 Carbon nanotube thin films: fabrication, properties, and applications. *Chemical reviews* **110** 5790–844
- [42] De S and Coleman J N 2011 The effects of percolation in nanostructured transparent conductors. *MRS Bulletin* **36** 774–81
- [43] Ternon C, Serre P, Rey G, Holtzinger C, Periwal P, Martin M, Baron T, Stambouli V and Langlet M 2013 High aspect ratio semiconducting nanostructure random networks: highly versatile materials for multiple applications. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* **7** 919–23
- [44] Ternon C, Dupas F, Stein S, Aguirre C, Dhalluin F and Baron T 2015 Carbon Nanotube Sheet as Top Contact Electrode for Nanowires: Highly Versatile and Simple Process. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **15** 1669–73

- [45] Kymakisa E and Amaratunga G A J 2002 Single-wall carbon nanotube /conjugated polymer photovoltaic devices. *Applied Physics Letters* **80** 112–4
- [46] Zhang D, Ryu K, Liu X, Polikarpov E, Ly J, Tompson M E and Zhou C 2006 Transparent, Conductive, and Flexible CNT films and their Application in Organic Light-Emitting Diodes. *Nano letters* **6** 1880–6
- [47] Langley D, Giusti G, Mayousse C, Celle C, Bellet D and Simonato J-P 2013 Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks: a review. *Nanotechnology* **24** 452001
- [48] Lee J-Y, Connor S T, Cui Y and Peumans P 2008 Solution-Processed Metal Nanowire Mesh Transparent Electrodes. *Nano letters* **8** 689–92
- [49] Mulazimoglu E, Coskun S, Gunoven M, Butun B, Ozbay E, Turan R and Unalan H E 2013 Silicon nanowire network metal-semiconductor-metal photodetectors. *Applied Physics Letters* **103** 083114
- [50] Aksoy B, Coskun S, Kucukyildiz S and Unalan H E 2012 Transparent, highly flexible, all nanowire network germanium photodetectors. *Nanotechnology* **23** 325202
- [51] Pengfei Qi, Vermesh O, Grecu M, Javey A, Wang Q and Dai H 2003 Toward Large Arrays of Multiplex Functionalized Carbon Nanotube Sensors for Highly Sensitive and Selective Molecular Detection. *Nano letters* **3** 347–51
- [52] Wongwiriyan W, Honda S, Konishi H, Mizuta T, Ikuno T, Ito T, Maekawa T, Suzuki K, Ishikawa H, Oura K and Katayama M 2005 Single-Walled Carbon Nanotube Thin-Film Sensor for Ultrasensitive Gas Detection. *JJAP* **44** 482–4
- [53] Collins P G, Bradley K, Ishigami M and Zettl A 2012 Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes. *Science* **287** 1801–4
- [54] Byon H R and Choi H C 2006 Network single-walled carbon nanotube-field effect transistors (SWNT-FETs) with increased Schottky contact area for highly sensitive biosensor applications. *Journal of the American Chemical Society* **128** 2188–9
- [55] Whang D, Jin S, Wu Y and Lieber C M 2003 Large-Scale Hierarchical Organization of Nanowire Arrays for Integrated Nanosystems. *Nano Letters* **3** 1255–9
- [56] Heo K, Cho E, Yang J-E, Kim M-H, Lee M, Yang Lee B, Gu Kwon S, Lee M-S, Jo M-H, Choi H-J, Hyeon T and Hong S 2008 Large scale assembly of silicon nanowire network-based devices using conventional microfabrication facilities. *Nano Letters* **8** 4523–7
- [57] Kocabas C, Pimparkar N, Yesilyurt O, Kang S J, Alam M A and Rogers J A 2007 Experimental and Theoretical Studies of Transport through Large Scale, Partially Aligned Arrays of Single-Walled Carbon Nanotubes in Thin Film Type Transistors. *Nano letters* **7** 1195–202
- [58] Bauhofer W and Kovacs J Z 2009 A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites Science and Technology* **69** 1486–98

- [59] Wu Z, Chen Z, Du X, Logan J M, Sippel J, Nikolou M, Kamaras K, Reynolds J R, Tanner D B, Hebard A F and Rinzler A G 2004 Transparent, conductive carbon nanotube films. *Science* **305** 1273–6
- [60] Breuer O and Sundararaj U 2004 Big Returns From Small Fibers: A Review of Polymer/Carbon Nanotube Composites. *Polymer Composites* **25** 630–45
- [61] Madaria A R, Kumar A and Zhou C 2011 Large scale, highly conductive and patterned transparent films of silver nanowires on arbitrary substrates and their application in touch screens. *Nanotechnology* **22** 245201
- [62] Meitl M A, Zhou Y, Gaur A, Jeon S, Usrey M L, Strano M S and Rogers J A 2004 Solution Casting and Transfer Printing Single-Walled Carbon Nanotube Films. *Nano Letters* **4** 1643–7
- [63] Acharya S, Panda A B, Belman N, Efrima S and Golan Y 2006 A Semiconductor-Nanowire Assembly of Ultrahigh Junction Density by the Langmuir–Blodgett Technique. *Advanced Materials* **18** 210–3
- [64] De S, Higgins T M, Lyons P E, Doherty E M, Nirmalraj P N, Blau W J, Boland J J and Coleman J N 2009 Silver Nanowire Networks as Flexible, Transparent, Conducting Films: Extremely High DC to Optical Conductivity Ratios. *ACS nano* **3** 1767–74
- [65] Dalal S H, Unalan H E, Zhang Y, Hiralal P, Gangloff L, Flewitt A J, Amaratunga G A and Milne W I 2008 Synthesis of ZnO nanowires for Thin Film Network Transistors. *Proc. of SPIE* **7037**
- [66] Mandelkern M, Elias J G, Eden D and Crothers D M 1981 The Dimensions of DNA in Solution. *Journal of Molecular Biology* **152** 153–61
- [67] Alberts B, Johnson A, Lewis J, Raff M, Roberts K and Walter P 2008 *Molecular Biology of the Cell*.
- [68] Lavalley V, Laurent A, Zebda A, Mendez J E and Stambouli V 2007 Hybridization of DNA hairpin probes monolabelled with gold nanoparticles grafted on different oxide films: A fluorescence microscopy study. *Sensors and Actuators B: Chemical* **124** 564–71
- [69] Stambouli V, Labeau M, Matko I, Chenevier B, Renault O, Guiducci C, Chaudouët P, Roussel H, Nibkin D and Dupuis E 2006 Development and functionalisation of Sb doped SnO₂ thin films for DNA biochip applications. *Sensors and Actuators B: Chemical* **113** 1025–33
- [70] Stambouli V, Zebda A, Appert E, Guiducci C, Labeau M, Diard J-P, Le Gorrec B, Brack N and Pigram P J 2006 Semiconductor oxide based electrodes for the label-free electrical detection of DNA hybridization: Comparison between Sb doped SnO₂ and CdIn₂O₄. *Electrochimica Acta* **51** 5206–14
- [71] Le M . 2013 *Electrodeposition of SnO₂ nanostructures for label free detection by electrochemical impedance spectroscopy*. (Grenoble)
- [72] Fradet L, Stambouli V, Bano E, Pelissier B, Wierzbowska K, Choi J H and Latu-Romain L 2013 First Experimental Functionalization Results of SiC Nanopillars for Biosensing Applications. *Materials Science Forum* **740-742** 821–4

- [73] Sakaino K, Kawabata Y and Adachi S 2000 Etching Characteristics of Si(100) Surfaces in an Aqueous NaOH Solution. *Journal of the Electrochemical Society* **147** 1530–4
- [74] Furuhashi M, Okamoto Y, Onoshima D, Ohshiro T, Ryuzaki S, Yokota K, Tsutsui M, Taniguchi M, Nakatani K, Baba Y and Kawai T 2013 High speed DNA denaturation using microheating devices. *Applied Physics Letters* **103** 023112
- [75] Lee L, Cavalieri F, Johnston A P R and Caruso F 2010 Influence of salt concentration on the assembly of DNA multilayer films. *Langmuir* **26** 3415–22
- [76] Sassolas A, Leca-Bouvier B D and Blum L J 2008 DNA biosensors and microarrays. *Chemical reviews* **108** 109–39
- [77] Bolton E T and McCarthy B J 1962 A general method for the isolation of RNA complementary to DNA. *PNAS* **48** 1390–7
- [78] Xu J, Zhu J ., Huang Q and Chen H . 2011 A novel DNA-modified indium tin oxide electrode. *Electrochemistry Communications* **3** 665–9
- [79] Chen X, Zhang X E, Chai Y Q, Hu W P, Zhang Z P, Zhang X M and Cass a E 1998 DNA optical sensor: a rapid method for the detection of DNA hybridization. *Biosensors & bioelectronics* **13** 451–8
- [80] Hahm J and Lieber C M 2004 Direct Ultrasensitive Electrical Detection of DNA and DNA Sequence Variations Using Nanowire Nanosensors. *Nano Letters* **4** 51–4
- [81] Lin C-H, Hung C-H, Hsiao C-Y, Lin H-C, Ko F-H and Yang Y-S 2009 Poly-silicon nanowire field-effect transistor for ultrasensitive and label-free detection of pathogenic avian influenza DNA. *Biosensors & bioelectronics* **24** 3019–24
- [82] Clark L C J and Lyons C 1962 Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery. *Annals of the New York Academy of Sciences* **102** 29–45
- [83] Gao Z Q, Rafea S and Lim L H 2007 Detection of nucleic acids using enzymecatalyzed template-guided deposition of polyaniline *Advanced Materials* **19** 602
- [84] Palecek E 1960 Oscillographic Polarography of Highly Polymerized Deoxyribonucleic Acid. *Nature* **188** 656–7
- [85] Wang J 2006 Electrochemical biosensors: Towards point-of-care cancer diagnostics. *Biosensors & bioelectronics* **21** 1887–92
- [86] Rogers K R 2006 Recent advances in biosensor techniques for environmental monitoring. *Analytica Chimica Acta* **568** 222–31
- [87] Ricci F, Volpe G, Micheli L and Palleschi G 2007 A review on novel developments and applications of immunosensors in food analysis. *Analytica Chimica Acta* **605** 111–29
- [88] Fritz J, Baller M K, Lang H P, Rothuizen H, Vettiger P, Meyer E, Guntherodt H-J, Gerber C and Gimzewski J K 2000 Translating Biomolecular Recognition into Nanomechanics. *Science* **288** 316–8

- [89] Fawcett N C, Evans J A, Chien L C and Flowers N 1988 Nucleic-Acid Hybridization Detected by Piezoelectric Resonance. *Analytical Letters* **21** 1099–114
- [90] Wang J and Jiang M 1998 Biosensors, Dendritic Nucleic Acid Probes for DNA. *JACS* **120** 8281–2
- [91] Ekinci K L, Huang X M H and Roukes M L 2004 Ultrasensitive nanoelectromechanical mass detection. *Applied Physics Letters* **84** 4469–71
- [92] Lubbers D W and Opitz N 1983 Optical fluorescence sensors for continuous measurement of chemical concentrations in biological systems. *Sensors and Actuators A: Physical* **4** 641–54
- [93] Borisov S M and Wolfbeis O S 2008 Optical Biosensors. *Chemical reviews* **108** 423–61
- [94] Oillic C, P.Mur, Blanquet E, Delapierre G, Vinet F and Billon T 2007 DNA microarrays on silicon nanostructures, Optimization of the multilayer stack for fluorescence detection. *Biosensors & bioelectronics* **22** 2086–92
- [95] Cao Y C, Jin R C, Thaxton S and Mirkin C A 2005 A two-color-change, nanoparticle-based method for DNA detection. *Talanta* **67** 449–55
- [96] Pavlov V, Xiao Y, Gill R, Dishon A, Kotler M and Willner I 2004 Amplified chemiluminescence surface detection of DNA and telomerase activity using catalytic nucleic acid labels. *Analytical chemistry* **76** 2152–3
- [97] Homola J 2008 Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species. *Chemical reviews* **108** 462–93
- [98] Healey B G, Matson R S and Walt D R 1997 Fiberoptic DNA Sensor Array Capable of Detecting Point Mutations. *Analytical Biochemistry* **251** 270–9
- [99] Bowden M, Song L and Walt D R 2005 Development of a Microfluidic Platform with an Optical Imaging Microarray Capable of Attomolar Target DNA Detection. *Analytical chemistry* **77** 5583–8
- [100] Chazalviel J-N, Allongue P, Gouget-Laemmel a. C, de Villeneuve C H, Moraillon A and Ozanam F 2011 Covalent Functionalizations of Silicon Surfaces and Their Application to Biosensors. *Science of Advanced Materials* **3** 332–53
- [101] Stryer L and Haugland R P 1967 Energy transfer: a spectroscopic ruler. *PNAS* **58** 719–26
- [102] Bras M, Cloarec J-P, Bessueille F, Souteyrand E, Martin J-R and Chauvet J-P 2000 Control of Immobilization and Hybridization on DNA Chips by Fluorescence Spectroscopy. *Journal of Fluorescence* **10** 247–53
- [103] BERGVELD P 1972 Development, Operation, and Application of the Ion-Sensitive Field-Effect Transistor as a Tool for Electrophysiology. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering* **19** 342–51
- [104] Souteyrand E, Cloarec J P, Martin J R, Wilson C, Lawrence I, Mikkelsen S and Lawrence M F 1997 Direct Detection of the Hybridization of Synthetic Homo-Oligomer DNA Sequences by Field Effect. *Journal of Physical Chemistry B* **101** 2980–5

- [105] Zheng G, Patolsky F, Cui Y, Wang W U and Lieber C M 2005 Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays. *Nature biotechnology* **23** 1294–301
- [106] Patolsky F, Zheng G, Hayden O, Lakadamyali M, Zhuang X and Lieber C M 2004 Electrical detection of single viruses. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **101** 14017–22
- [107] Noor M O and Krull U J 2014 Silicon nanowires as field-effect transducers for biosensor development: A review. *Analytica chimica acta* **825C** 1–25
- [108] Mailley P 2003 Détecter l'ADN : conception et principe des biopuces à ADN. *Ecole Thématique Biopuces, CMC2*
- [109] Weber J 1999 *Properties of crystalline silicon*.
- [110] Streetman B G and Banerjee S 2000 *Solid State electronic Devices*
- [111] Cui Y and Lieber C M 2001 Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks. *Science (New York, N.Y.)* **291** 851–3
- [112] Duan X, Niu C, Sahi V, Chen J, Parce J W, Empedocles S and Goldman J L 2003 High-performance thin-film transistors using semiconductor nanowires and nanoribbons. *Nature* **425** 274–8
- [113] Patolsky F, Zheng G and Lieber C M 2006 Fabrication of silicon nanowire devices for ultrasensitive, label-free, real-time detection of biological and chemical species. *Nature protocols* **1** 1711–24
- [114] Voicu R, Boukherroub R, Bartzoka V, Ward T, Wojtyk J T C and Wayner D D M 2004 Formation, characterization, and chemistry of undecanoic acid-terminated silicon surfaces: patterning and immobilization of DNA. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **20** 11713–20
- [115] Stern E, Klemic J F, Routenberg D a, Wyrembak P N, Turner-Evans D B, Hamilton A D, LaVan D a, Fahmy T M and Reed M a 2007 Label-free immunodetection with CMOS-compatible semiconducting nanowires. *Nature* **445** 519–22
- [116] Zhang G-J, Chua J H, Chee R-E, Agarwal A, Wong S M, Buddharaju K D and Balasubramanian N 2008 Highly sensitive measurements of PNA-DNA hybridization using oxide-etched silicon nanowire biosensors. *Biosensors & bioelectronics* **23** 1701–7
- [117] Li Z, Rajendran B, Kamins T I, Li X, Chen Y and Williams R S 2005 Silicon nanowires for sequence-specific DNA sensing: device fabrication and simulation. *Applied Physics A* **80** 1257–63
- [118] Snow E S, Novak J P, Lay M D and Perkins F K 2004 1/f noise in single-walled carbon nanotube devices. *Applied Physics Letters* **85** 4172–4

Chapitre II

Elaboration, morphologie et structure des nanonets de silicium

Les nanonets ou réseaux de nanostructures 1D sont des matériaux attractifs possédant des caractéristiques remarquables. Ces propriétés proviennent des constituants individuels, les nanostructures 1D à surface spécifique élevée, mais également de leur structure en réseaux aléatoires offrant la possibilité de les manipuler simplement à l'échelle macroscopique. Les réseaux de nanostructures 1D ont donc suscité un intérêt récent pour différentes applications. Le but de ce chapitre est d'étudier les nanonets de silicium, de présenter leur méthode de fabrication et leur morphologie en insistant sur la structure des nanonets au niveau des jonctions entre nanofils. Nous proposons une méthode permettant de contrôler la densité de nanofils au sein des réseaux, caractéristique essentielle pour de nombreuses propriétés.

Dans ce chapitre, nous introduisons tout d'abord les deux méthodes de synthèse des nanofils de silicium : la technique VLS (« *Vapeur Liquide Solide* ») et la gravure plasma, puis nous détaillons la méthode de filtration qui nous a permis de réaliser les nanonets de silicium. Nous présentons également les techniques développées afin d'obtenir des nanonets uniformes et de densité de nanofils contrôlée. Nous décrivons ensuite la morphologie des réseaux de nanofils élaborés pour différentes densités et longueurs de nanofils puis nous clôturons ce chapitre par une étude structurale des nanonets au niveau des jonctions entre nanofils et montrons l'influence d'un recuit thermique sur la structure des réseaux de nanofils.

II.1 Elaboration des nanonets de silicium

II.1.1 Nanofils de silicium

La première étape de l'élaboration des nanonets de silicium est la synthèse du matériau source, les nanofils de silicium. Deux approches de synthèse différentes ont été envisagées : une approche ascendante et une approche descendante. Dans cette étude, les nanofils de silicium élaborés par l'approche ascendante ont été synthétisés en collaboration avec Priyanka Periwal, en thèse au LTM et Thierry Luciani, technicien de recherche au LTM. Cette croissance a été réalisée par un dépôt chimique en phase vapeur sous pression réduite (« *Reduced Pressure Chemical Vapor Deposition* », RP-CVD) grâce au mécanisme de Vapeur Liquide Solide (VLS) [1] dont le principe est détaillé en Annexe V.1.1.1, p162. Les nanofils de silicium élaborés par l'approche descendante ont, quant à eux, été élaborés par gravure plasma d'un substrat massif de silicium utilisant des techniques standard de lithographie par Mickaël Martin, ingénieur au LTM [2].

II.1.1.1 Croissance des nanofils

Dans le cas de l'approche ascendante, les nanofils de silicium ont été synthétisés grâce au mécanisme VLS (schéma Figure II-1a) sur un substrat de silicium $\langle 111 \rangle$ à partir d'un catalyseur d'or dans un réacteur CVD. Ce catalyseur a été déposé par évaporation par faisceau d'électrons sous forme d'un film mince de 2 nm d'épaisseur, homogène sur toute la surface du substrat (étape 1, Figure II-1a). Après démouillage du film d'or à 800°C pendant 20 minutes, la croissance des nanofils de silicium a été réalisée à 650°C sous une pression de 3 Torr en présence de 40 sccm de silane, SiH_4 , utilisé comme précurseur du silicium. A 650°C, le précurseur gazeux diffuse dans l'or et forme ainsi un alliage liquide composée d'or et de silicium (étape 2, Figure II-1a). Lorsque celui-ci atteint la saturation, l'excès de silicium cristallise à l'interface entre la gouttelette et le substrat (étape 3, Figure II-1a). Ce processus continue tant que le système est alimenté en précurseurs gazeux et forme ainsi les nanofils de silicium (étape 4, Figure II-1a).

Les nanofils de silicium peuvent être dopés pendant la croissance grâce à un apport de bore (dopage p) ou de phosphore (dopage n) sous forme gazeuse. De la phosphine, PH_3 , a été utilisée pour le dopage de type n et du diborane, B_2H_6 , pour le dopage de type p. La concentration de dopants dans les nanofils est directement liée au rapport entre la concentration de gaz dopant et celle du silane [3], ce qui permet de contrôler le dopage des nanofils avec une grande précision pendant la croissance. Deux autres gaz sont également présents lors de la synthèse des nanofils : l'hydrogène, H_2 , qui sert de gaz porteur et le chlorure d'hydrogène, HCl , qui a pour rôle d'empêcher la diffusion de

l'or à la surface des nanofils et donc d'inhiber la croissance latérale et en branche des structures [3,4]. Les nanofils de silicium élaborés par VLS sont de bonne qualité cristalline et peuvent avoir une très grande longueur à de faibles coûts. La longueur des nanofils est contrôlée par le temps de croissance et le diamètre des nanofils dépend de la taille des nanoparticules d'or [5].

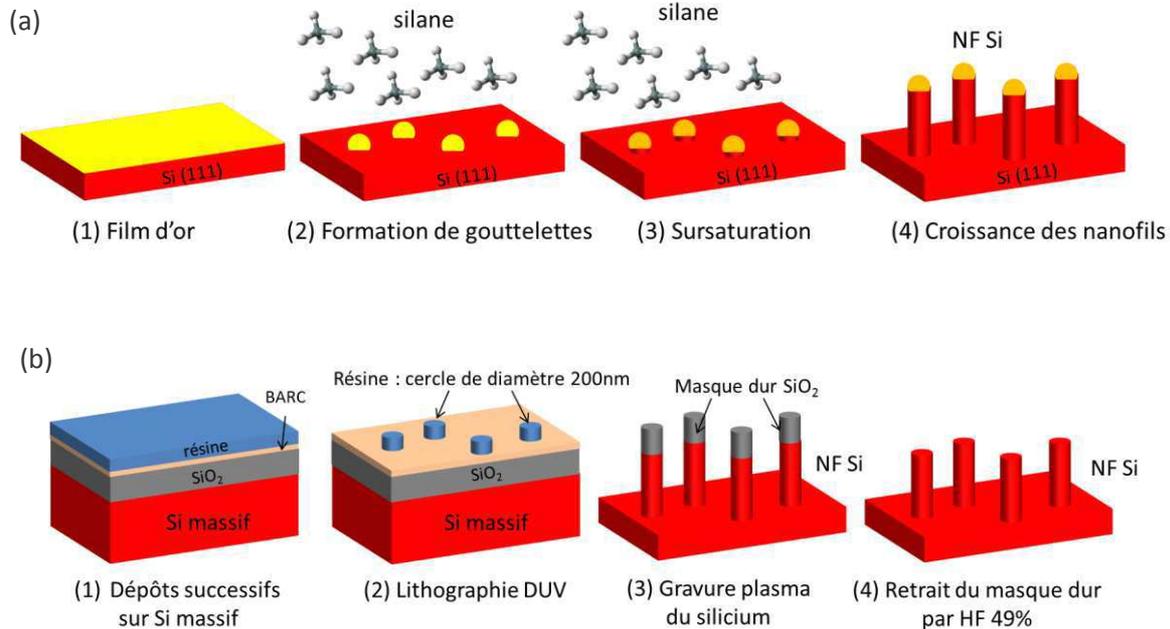


Figure II-1 : (a) Schémas présentant les différentes étapes de la réalisation de nanofils de silicium par voie ascendante : (1) film d'or d'épaisseur 2 nm servant de catalyseur, (2) formation de gouttelettes catalytiques après démouillage du film d'or et réaction avec le silane, (3) sursaturation des gouttelettes, formation de l'alliage liquide et cristallisation du silicium à l'interface gouttelette/substrat et (4) croissance unidimensionnelle des nanofils de silicium. (b) Schémas présentant les différentes étapes de la réalisation de nanofils de silicium par voie descendante : (1) dépôts successifs de SiO_2 (500 nm), BARC (30 nm) et résine photosensible (500 nm) sur un substrat de silicium massif, (2) lithographie DUV, (3) gravure plasma du silicium et (4) retrait du masque dur par HF 49%.

La méthode descendante utilisée dans cette thèse est une technique standard de photolithographie par ultraviolet profond (« *deep UV* », DUV) combinée à une gravure plasma (Figure II-1b). Pour la synthèse des nanofils, un masque dur de SiO_2 a été élaboré, il est composé de motifs circulaires de 200 nm de diamètre espacés de 200 nm. Pour ce faire, des substrats de silicium de 300 mm de diamètre ont été utilisés, sur lesquels ont été déposés, 500 nm d'oxyde de silicium, SiO_2 , 30 nm d'un polymère organique antireflet dit BARC (« Bottom AntiReflective Coating ») puis 500 nm de résine photosensible (étape 1, Figure II-1b). Des motifs circulaires de 200 nm de diamètre espacés de 200 nm ont été ensuite définis dans la résine photosensible par photolithographie DUV (étape 2, Figure II-1b) à l'aide de l'équipement ASM 300. Ces motifs ont alors été transférés dans la couche de SiO_2 par gravure plasma MERIE (« *Magnetic Enhanced Reactive Ion Etching* ») du BARC et du SiO_2 au travers du masque de résine. Ces gravures ont été réalisées à partir d'un mélange de gaz $\text{CF}_4/\text{CH}_2\text{F}_2/\text{N}_2$, hautement sélectif par rapport à la résine, dans un équipement eMax™ de chez Applied Materials®. Le masque dur de SiO_2 ainsi défini a ensuite été utilisé pour le transfert des

motifs dans le substrat de silicium (étape 3, Figure II-1b). La gravure du silicium a alors été effectuée et les détails expérimentaux sont décrits en Annexe V.1.1.2, p163. Le masque dur a ensuite été retiré en plongeant les substrats dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) à 49%, permettant ainsi d'obtenir les nanofils de silicium (étape 4, Figure II-1b).

Cette méthode de croissance par gravure d'un substrat massif de silicium est relativement complexe et nécessite des équipements chers mais elle permet cependant d'obtenir des nanofils ayant des caractéristiques contrôlées de manière très précise. En effet, la longueur des nanofils dépend du temps d'exposition au plasma et leur diamètre est bien maîtrisé grâce aux motifs du masque dur de SiO₂, tandis que leur dopage et leur orientation cristalline dépend du substrat de silicium choisi. La morphologie des nanofils synthétisés par ces deux méthodes est comparée dans la partie suivante.

II.1.1.2 Morphologie des nanofils

La morphologie des nanofils de silicium synthétisés a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) dont le principe est détaillé en Annexe V.2.1.1, p167. A partir des dimensions des nanofils, nous en déduisons leur facteur de forme qui est défini comme le rapport de la longueur des nanofils sur leur diamètre. Dans cette étude, afin d'avoir une meilleure cohérence des nanonets de silicium, c'est-à-dire un meilleur enchevêtrement des nanofils au sein des réseaux, il est essentiel de travailler avec des nanofils présentant un grand facteur de forme (> 50). En effet, nous avons démontré expérimentalement que dans le cas de nanofils avec un trop faible facteur de forme (< 50), les réseaux obtenus sont moins résistants car ils sont peu entrelacés¹.

Par la méthode VLS, des nanofils de silicium de longueur variable (6, 10 et 20 μm) ont été obtenus. Leur diamètre moyen est d'environ 60, 100 et 50 nm respectivement, ce qui donne des valeurs de facteur de forme en moyenne de 100, 100 et 400. Ces nanofils ont donc un facteur de forme suffisant pour former des réseaux cohérents et sont légèrement courbés pouvant parfois s'entremêler. La Figure II-2a présente des nanofils de silicium de 10 μm de long synthétisés par VLS observés au MEB. Nous pouvons noter sur la vue en coupe (Figure II-2b) des particules de silicium à la surface du substrat entre les nanofils, qui sont issues d'une croissance non catalysée et non contrôlée simultanément à la croissance des nanofils dans le réacteur CVD. Sur l'image à fort grossissement (Figure II-2c), nous distinguons très nettement le catalyseur d'or au sommet des nanofils, caractéristique du mécanisme de croissance VLS.

¹ Ternon C, **Serre P**, Rey G, Holtzinger C, Periwal P, Martin M, Baron T, Stambouli V and Langlet M 2013 High aspect ratio semiconducting nanostructure random networks: highly versatile materials for multiple applications *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* **7** 919–23

L'image MEB de la Figure II-2d présente des nanofils de silicium élaborés par gravure plasma dans ce projet. Les nanofils synthétisés par voie descendante ont une longueur de 10 μm et un diamètre de 200 nm correspondant à un facteur de forme de 50 qui est 2 à 8 fois plus faible que celui des nanofils synthétisés par VLS. Contrairement aux nanofils élaborés par VLS, les nanofils gravés sont bien alignés verticalement sur le substrat et nous pouvons noter sur la Figure II-2e, la propreté de la surface du substrat entre les nanofils (pas de présence de particules comme pour les nanofils VLS). Par ailleurs, nous observons sur la vue de dessus de la Figure II-2f, le regroupement des nanofils gravés à leur sommet qui est survenu lors du dernier séchage après le retrait du masque dur en raison des forces de capillarité.

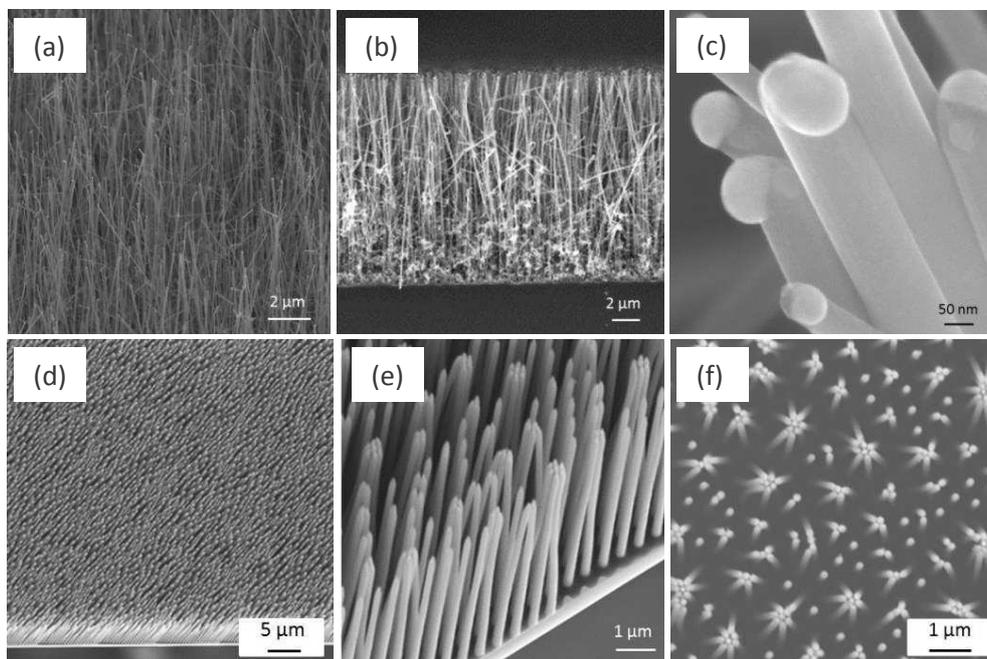


Figure II-2 : (a, b, c) Images MEB de nanofils de silicium de type n dégénérés synthétisés par VLS, (a) vue de dessus, (b) vue en coupe et (c) à fort grossissement. Les nanofils font environ 10 μm de long et 50 à 120 nm de diamètre ce qui mène à un facteur de forme d'environ 140. (d, e, f) Images MEB de nanofils de silicium synthétisés par la méthode descendante combinant techniques de lithographie et gravure plasma (d) à faible, (e) à fort grossissement et (f) vue de dessus. Les nanofils font 10 μm de long et ont un diamètre de 200 nm menant à un facteur de forme de 50.

La différence majeure entre les caractéristiques de ces deux types de nanofils est leur diamètre. En effet, les nanofils gravés ont des diamètres très homogènes de 200 nm, précisément contrôlés par la géométrie du masque de gravure en SiO_2 , alors que les nanofils VLS ont une plus grande dispersion en diamètre allant de 50 à 120 nm pour les nanofils de 10 μm de long. Le Tableau II-1 résume les dimensions des nanofils de silicium synthétisés dans ce projet. Chaque type de nanofils a été utilisé dans cette thèse comme matériau source pour la réalisation de nanonets de silicium et nous avons étudié les propriétés de chacun de ces nanonets.

Tableau II-1 : Récapitulatif des dimensions des nanofils (NF) synthétisés dans ce projet

Méthode de synthèse	Longueur NF (µm)	Diamètre NF (nm)	Diamètre moyen NF (nm)	Facteur de forme (L/D)
VLS	6	50-70	60	80-120
VLS	10	50-120	100	80-200
VLS	20	40-60	50	300-500
Gravure plasma	10	200	200	50

II.1.2 Réalisation des nanonets de silicium

Les nanonets ont été réalisés à partir des nanofils de silicium dont les méthodes de synthèse ont été présentées précédemment et leur mise en forme se déroule en quatre grandes étapes schématisées sur la Figure II-3² :

- (1) *La dispersion des nanofils en solution.*
- (2) *L'analyse de la solution de nanofils par spectroscopie d'absorbance afin de contrôler la quantité de silicium en solution.*
- (3) *L'assemblage du nanonet par la méthode de filtration sous vide.*
- (4) *Le transfert du nanonet du filtre vers le substrat désiré.*

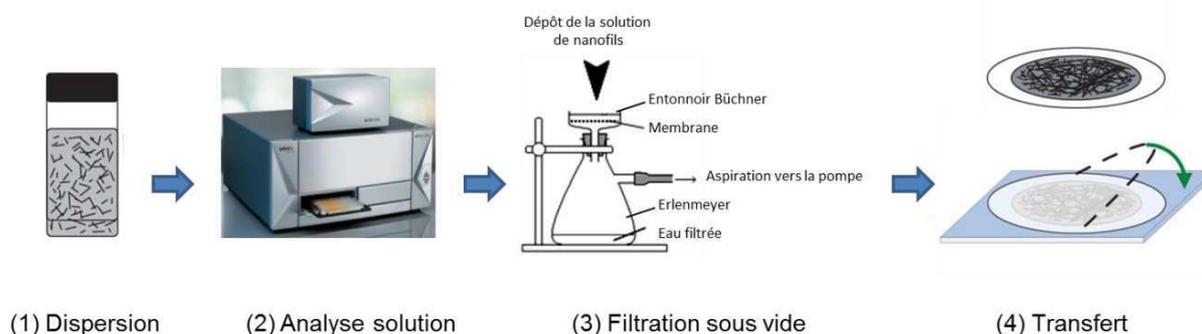


Figure II-3: Formation des nanonets de silicium : (a) dispersion des nanofils, (b) analyse de la solution de nanofils par spectroscopie d'absorbance, (c) filtration sous vide sur membrane de nitrocellulose et (d) transfert sur substrat par dissolution de la membrane dans l'acétone.

II.1.2.1 Dispersion des nanofils

La première étape d'élaboration des nanonets est la dispersion des nanofils de silicium en solution et a été effectuée par un traitement aux ultrasons, appelé sonication, dans un bac Fisher Scientific FB 15051 pendant plusieurs minutes à une puissance de 95 W. Les nanofils de silicium ont

² **Serre P**, Ternon C, Stambouli-Séné V, Periwal P and Baron T 2013 Fabrication of silicon nanowire networks for biological sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical* **182** 390–5

été dispersés dans de l'eau désionisée (18,2 M Ω à 25°C) qui permet d'obtenir une solution de nanofils stable sur plusieurs jours. La sonication est connue pour raccourcir les nanostructures 1D [6] et cet effet n'est pas désiré dans cette étude. En effet, de nombreuses propriétés des nanonets 2D, telles que les propriétés électriques ou optiques, dépendent de la longueur des nanostructures [7]. Pour les nanofils synthétisés par VLS, 4 minutes suffisent à disperser les nanofils alors que pour les nanofils élaborés par gravure plasma, le temps de dispersion est de 20 minutes car ces nanofils sont liés au substrat et sont donc plus difficiles à détacher de celui-ci. La dispersion des nanofils est réussie lorsque la solution de nanofils obtenue présente la couleur jaunâtre, caractéristique de la présence de nanofils de silicium dans l'eau désionisée (Figure II-4a).

II.1.2.2 Analyse de la solution de nanofils

Après dispersion des nanofils, il est important de disposer d'une technique d'analyse permettant de quantifier les nanofils en solution. En effet, la densité de nanofils des nanonets est directement liée à la quantité de nanofils en solution. Or, les propriétés des nanonets [8,9] sont influencées par cette densité. Afin d'assurer la reproductibilité des nanonets, il est donc indispensable de savoir reproduire les solutions de nanofils. Pour cela, plusieurs techniques d'analyse ont été testées telles que la spectroscopie Raman, infrarouge, de fluorescence et d'absorption. Seule cette dernière, dont le principe de mesure est décrit en Annexe V.2.2.1, p173, a permis l'obtention d'une mesure directement proportionnelle à la quantité de nanofils en solution.

La Figure II-4b présente des spectres d'absorbance typiques de solution de nanofils de silicium VLS dans la gamme de 230 nm à 1000 nm pour des concentrations variables : une solution mère de concentration inconnue C_0 , une solution fille de concentration $C_0/2$ et une solution fille de concentration $C_0/4$. Un pic est systématiquement observé à la longueur d'onde de 400 nm. Il correspond à la bande interdite directe du silicium (3,11 eV). Comme attendu, l'intensité du pic d'absorbance à 400 nm est proportionnelle à la quantité de nanofils en solution (Figure II-4c). Ainsi, différentes solutions de même absorbance à 400 nm contiennent la même quantité de nanofils. Dans cette thèse, les solutions ont été ajustées de façon à obtenir une absorbance de 0,06 à 400 nm. Cette absorbance à 400 nm, arbitrairement choisie, permet de contrôler de manière précise la quantité de nanofils de silicium en solution.

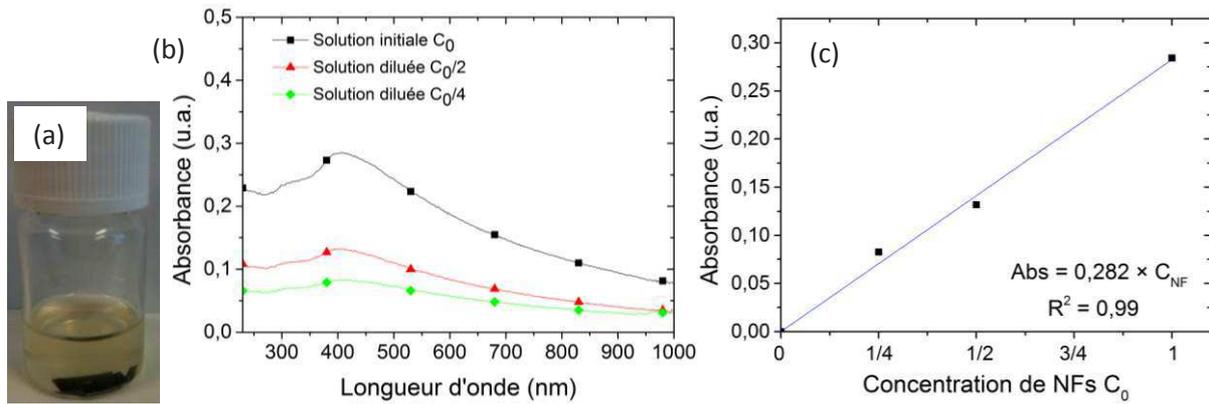


Figure II-4 : (a) Solution de nanofils de silicium VLS obtenue après dispersion des nanofils par traitement aux ultrasons. (b) Spectres d'absorbance en fonction de la longueur d'onde d'une même solution de nanofils de silicium avec des concentrations différentes : une solution mère de concentration inconnue C_0 , une solution fille de concentration $C_0/2$ et une solution fille de concentration $C_0/4$. (c) Variation de l'intensité d'absorbance à 400 nm en fonction de la concentration de nanofils de silicium en solution avec la droite bleue correspondant à l'ajustement linéaire de ce graphe.

II.1.2.3 Assemblage des nanofils en nanonet

Une fois la solution de nanofils analysée et amenée à l'absorbance de 0,06 à 400 nm, les nanofils de silicium ont été assemblés par la méthode de filtration [10] avec l'équipement schématisé sur la Figure II-3c. La solution de nanofils a été filtrée pendant quelques minutes à travers une membrane en nitrocellulose de 0,1 μm de taille de pores et de 47 mm de diamètre. Lors de l'écoulement de la solution à travers les pores de la membrane, les nanofils sont piégés sur la membrane en s'orientant de manière aléatoire à sa surface. Ce procédé mène à la formation des nanonets de silicium dont la superficie dépend seulement de la dimension de la membrane. L'accumulation des nanofils sur la membrane contrôle automatiquement le débit de filtration et permet ainsi d'obtenir des nanonets uniformes sur de grandes surfaces. Nous avons remarqué que ce phénomène d'autorégulation ne se produit que si le volume de solution filtré est supérieur à 40 mL. Pour des volumes inférieurs, nous avons donc dilué la solution de nanofils menant à une augmentation du volume filtré sans modification de la quantité de nanofils en solution. La formation du réseau de nanofils est observée à l'œil nu par une couleur jaune/beige sur la membrane après la filtration.

Lorsque des nanonets sont assemblés à partir de différents volumes de solution de nanofils, il est clair que pour une concentration de nanofils donnée, plus le volume de solution filtré est important, plus la densité dans les nanonets sera grande. Ce constat est directement observable à l'œil nu sur les membranes obtenues après filtration de solutions de nanofils ayant la même absorbance à 400 nm (0,06) et différents volumes : 10, 20 et 35 mL (Figure II-5). La couleur beige des nanonets de silicium est d'autant plus intense que le volume de solution de nanofils filtré est élevé.

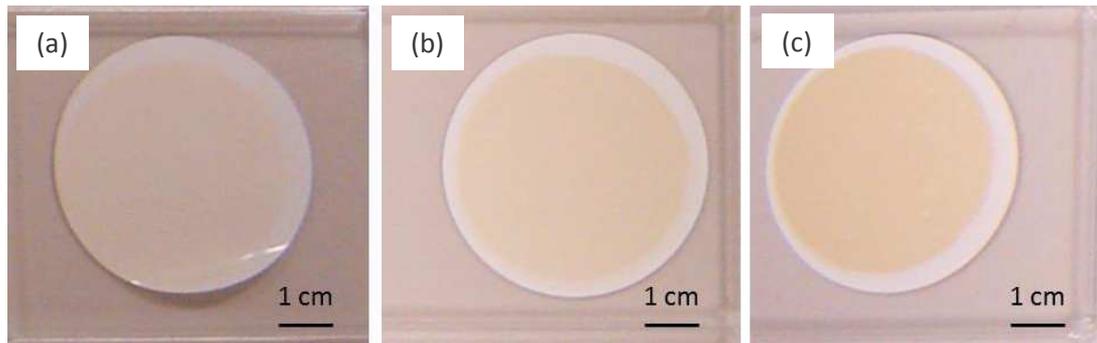


Figure II-5 : Membranes obtenues après filtration de solutions de nanofils ayant la même absorbance fixée arbitrairement (0,06 à 400 nm) et différents volumes filtrés (a) 10 mL, (b) 20 mL et (c) 35 mL.

Ainsi, pour une concentration de nanofils en solution fixée, la densité de nanofils dans les nanonets ne dépend plus que du volume de solution de nanofils filtré. Une étude détaillée de la densité de nanofils dans les nanonets en fonction du volume filtré sera présentée dans la deuxième partie de ce chapitre.

II.1.2.4 Transfert du nanonet sur un substrat

Après l'assemblage des nanofils de silicium par filtration, la dernière étape de la formation des nanonets est le transfert des réseaux de nanofils de la membrane vers le substrat désiré. Ce transfert a été réalisé par voie humide en dissolvant la membrane dans un bain d'acétone. Les substrats de 1 cm² de surface ont tout d'abord été nettoyés par un traitement standard en microélectronique : 5 minutes dans de l'acétone sous ultrasons, 5 minutes dans de l'isopropanol chaud puis séchage sous flux d'azote. Ensuite, les membranes, de tailles légèrement inférieures au substrat, ont été plongées dans une solution de dichlorobenzène pendant 30 secondes. Ce traitement a pour but de faciliter l'adhérence de la membrane sur la surface du substrat tout en empêchant la formation de bulles d'air entre la membrane et le substrat, ce qui permet d'éviter l'endommagement des nanonets lors du transfert. Puis, les membranes ont été déposées sur le substrat, nanofils dirigés vers le substrat. L'ensemble est ensuite placé dans un cristalliseur de 250 mL d'acétone dans lequel a eu lieu la dissolution de la membrane en nitrocellulose pendant 35 à 40 minutes. Enfin, les nanonets sont séchés sous flux d'air.

Les nanonets de silicium ont été transférés sur différents types de substrats, rigides ou flexibles, isolants ou conducteurs, opaques ou transparents en fonction de la caractérisation et de l'application visées. Dans cette thèse, des transferts ont été effectués sur des substrats de silicium, de silicium avec une couche mince d'oxyde, SiO₂, d'épaisseur variable (44, 93, 205 nm), une couche mince de nitrure de silicium, Si₃N₄ (111, 208 nm) (Figure II-6), de verre, d'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO) et de polyéthylène (PE).

L'adhérence des nanonets à la surface des substrats est simplement due aux forces de Van der Waals, mais malgré la faiblesse de ces forces, une bonne adhérence des réseaux de nanofils peudenses a été observée pour tous les substrats étudiés. Sur la Figure II-6, nous observons de nouveau à l'œil nu, sur un substrat de $\text{Si-Si}_3\text{N}_4$ 208 nm, l'augmentation de la densité de nanofils dans les nanonets avec le volume de solution filtré.

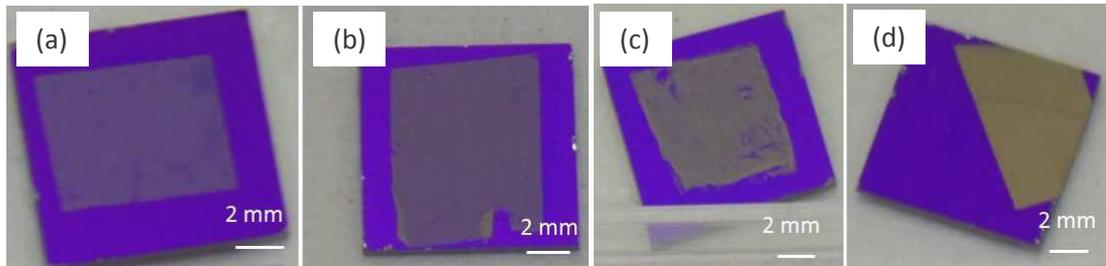


Figure II-6 : Transfert des nanonets de la membrane sur un substrat de silicium recouvert de 208 nm de nitrure de silicium pour des volumes de solution de nanofils filtrés différents (a) 35 mL, (b) 59 mL, (c) 80 mL et (d) 210 mL.

II.2 Propriétés morphologiques des nanonets de silicium

Dans cette étude, nous analysons les propriétés morphologiques des nanonets de silicium élaborés par la méthode de filtration et transférés sur un substrat de silicium. Pour cela, les réseaux de nanofils ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage en fonction de deux paramètres : (i) le volume de solution filtré et (ii) la longueur des nanofils.

II.2.1 Structure générales des nanonets

Quel que soit le type de nanofils de silicium utilisés pour l'élaboration des nanonets (VLS ou gravés), les réseaux de nanofils sont aléatoirement orientés sur les substrats avec une bonne homogénéité sur des surfaces étendues (plusieurs cm^2). Nous pouvons noter sur l'image MEB de la Figure II-7a la présence de particules de silicium dans les nanonets élaborés à partir de nanofils VLS qui résultent d'une croissance non catalysée lors de la synthèse et que nous avons déjà observés sur les nanofils verticaux (Figure II-2b p49). Nous observons bien sûr l'absence de ces particules sur les nanonets à base de nanofils de silicium gravés sur la Figure II-7b. Par ailleurs, nous pouvons remarquer que pour les deux types de nanonets (Figure II-7a et b), le recouvrement de surface par les nanofils est partiel car le substrat est toujours visible entre les nanofils.

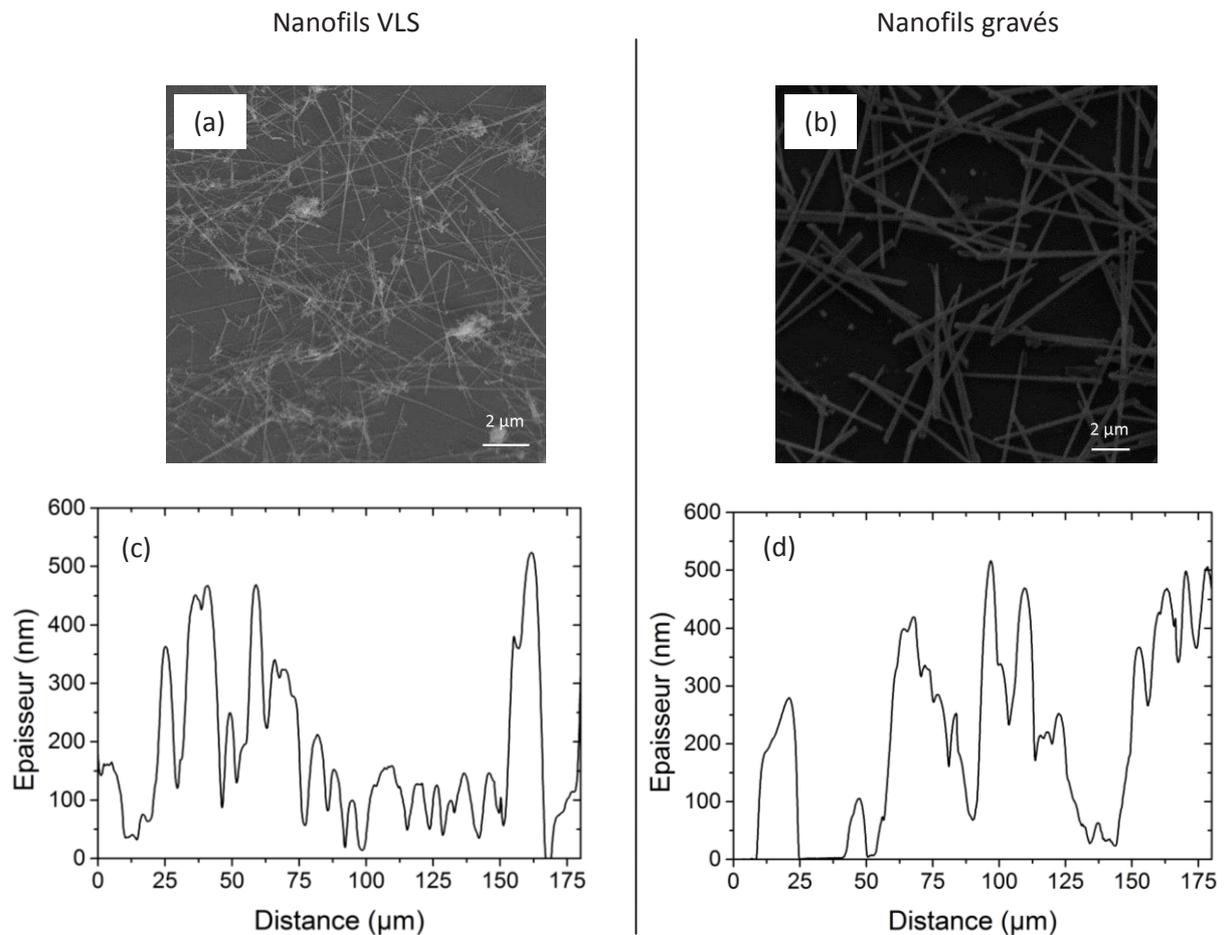


Figure II-7 : Morphologie des nanonets réalisés par filtration de 60 mL de solution de nanofils de 10 µm de long, d'absorbance 0,06 à 400 nm et transférés sur un substrat de silicium. (a, b) Images MEB d'un réseau de nanofils de silicium (a) VLS et (b) gravés. (c, d) Profils de nanonets de silicium obtenus par profilométrie avec (c) des nanofils VLS et (d) des nanofils gravés.

Le relief des nanonets de silicium a été étudié par profilométrie par contact et les profils des nanonets à base de silicium VLS et gravés sont présentés sur la Figure II-7c et d, respectivement. Ces profils démontrent que les nanonets élaborés par filtration sont des réseaux 2D dont l'épaisseur (entre 0 et 500 nm) est très inférieure à la longueur des nanofils qui les composent (10 µm). Pour les nanofils VLS de diamètre moyen 100 nm, l'épaisseur des nanonets (Figure II-7c) varie entre zéro (substrat sans nanofil), 100 et 200 nm (un nanofil ou une jonction entre deux nanofils), mais cette épaisseur atteint également sur certaines zones des épaisseurs de 300 à 500 nm. Ces épaisseurs élevées peuvent s'expliquer par la présence de nanoparticules entre les réseaux de nanofils VLS observées sur l'image MEB Figure II-7a. L'épaisseur des réseaux de nanofils gravés, quant à elle, passe par zéro sur le substrat entre les nanofils, atteint 200 nm en présence d'un nanofil et 400 nm en présence d'une jonction entre deux nanofils (Figure II-7d).

II.2.2 Morphologie des nanonets en fonction de la densité de nanofils de silicium

Nous avons vu précédemment que la densité de nanofils de silicium dans les nanonets dépend de deux paramètres : (i) la concentration de nanofils en solution qui est directement liée à l'intensité d'absorbance à 400 nm de ces solutions et (ii) le volume de solution de nanofils filtré pour former les nanonets³. Dans l'étude qui suit, le premier paramètre est fixé arbitrairement à 0,06 et le deuxième varie de 5 à 210 mL permettant ainsi de contrôler la densité de nanofils dans les réseaux de manière reproductible et prévisible. Nous présentons tout d'abord la méthode d'analyse d'image utilisée et permettant d'accéder de façon systématique à la densité de nanofils. Puis, nous décrivons le cas des nanofils VLS et enfin celui des nanofils gravés.

II.2.2.1 Etude préliminaire

Le but de cette étude préliminaire est de présenter la méthode développée dans cette thèse et permettant de déterminer de façon systématique la densité de nanofils au sein des nanonets. Afin d'illustrer et d'expliquer cette méthode, une application est faite sur un nanonet de silicium formé à partir de nanofils de 10 μm de long synthétisés par VLS ou par gravure plasma. Ainsi, les images MEB des nanonets (Figure II-7a et b) sont analysées afin d'obtenir le recouvrement de surface par les nanofils. A partir de cette grandeur, il est alors possible de déterminer la densité de nanofils dans les réseaux comme illustré dans la suite.

(i) Définition du recouvrement de surface

Le recouvrement de surface par les nanofils, r_{NF} , est défini comme étant le rapport entre la surface recouverte par les nanofils et la surface totale de l'échantillon. Cette grandeur, qui dépend de la quantité de nanofils en surface, est directement liée au volume de solution de nanofils filtré pour une absorbance à 400 nm fixée. Afin de déterminer ce recouvrement de surface, les images MEB des réseaux de nanofils ont été analysées grâce au logiciel ImageJ. Ces images ont tout d'abord été rendues binaires (Figure II-8a) puis le recouvrement de surface des nanofils, r_{NF} , a été calculé à l'aide de l'Equation II-1 :

$$r_{NF} = \frac{\text{pixels blanc}}{\text{pixels (noir+blanc)}} \times 100 \quad (\text{II-1})$$

³ **Serre P**, Ternon C, Stambouli-Séné V, Periwal P and Baron T 2013 Fabrication of silicon nanowire networks for biological sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical* **182** 390–5

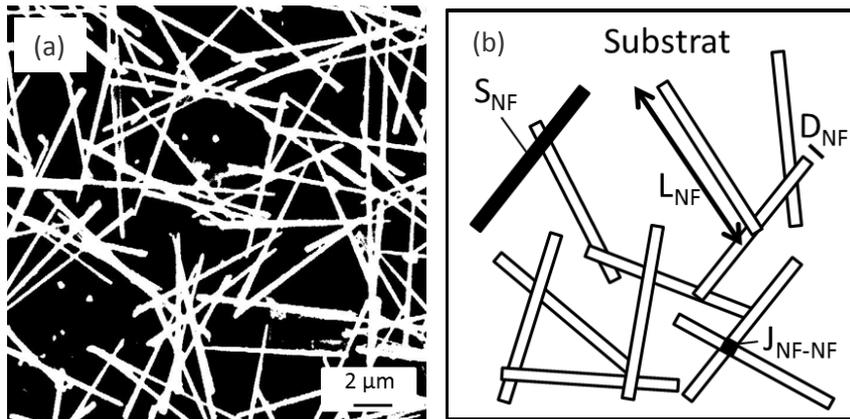


Figure II-8 : (a) Image MEB de nanonets de silicium rendue binaire grâce au logiciel ImageJ. Le rapport entre les pixels blancs représentant les nanofils et les pixels noirs attribués au substrat donne la valeur du recouvrement de surface. (b) Schéma d'un nanonet permettant de définir le recouvrement de surface avec S_{NF} la surface d'un nanofil, L_{NF} leur longueur, D_{NF} leur diamètre et J_{NF-NF} la jonction entre deux nanofils.

Le recouvrement de surface ainsi défini n'a de sens que lorsque le substrat est toujours visible entre les nanofils. En effet, si le substrat n'est plus visible, le recouvrement de surface atteint 100% et sature à cette valeur. Par conséquent, lorsque les nanofils s'empilent les uns sur les autres, une seule vue de dessus des nanonets ne permet plus d'obtenir l'information recherchée.

L'application de cette analyse aux images MEB de la Figure II-7a et b permet d'aboutir à la valeur de $37 \pm 2\%$ pour le recouvrement de surface de nanonets élaborés à partir de 60 mL de solution de nanofils, quelle que soit la nature des nanofils (VLS ou gravés). Ainsi, nous pouvons noter que pour les deux types de nanofils étudiés, le recouvrement de surface semble ne dépendre que du volume de solution filtré.

(ii) Calcul de la densité de nanofils

A partir du recouvrement de surface par les nanofils, r_{NF} , la densité de nanofils de silicium dans les nanonets a été déterminée en considérant que la taille des nanofils (diamètre et longueur) est homogène comme illustré sur la Figure II-8b. Pour ce calcul, on a supposé que la surface, S_{NF} , occupée par un nanofil unique est égale à la surface projetée de ce nanofil c'est-à-dire sa longueur, L_{NF} , que multiplie son diamètre, D_{NF} . Ainsi, la densité de nanofils, d_{NF} , est définie par le rapport entre le recouvrement de surface par les nanofils et la surface d'un nanofil (Equation II-2).

$$d_{NF} = \frac{r_{NF}}{100 \times D_{NF} L_{NF}} \quad (II-2)$$

Ainsi définie, la densité de nanofils est légèrement sous-estimée car les surfaces de contact au niveau des jonctions entre nanofils, définies comme J_{NF-NF} sur la Figure II-8b sont négligées. Par ailleurs, cette relation n'est vraie que pour des réseaux de nanofils de recouvrement de surface inférieur à 100%.

Ainsi, les nanonets réalisés à partir de nanofils VLS de 10 μm de long et 100 nm de diamètre environ et à partir d'une solution de 60 mL (Figure II-7a) présentent une densité de $37 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ tandis que les nanonets à base de nanofils gravés de 10 μm de long et de diamètre 200 nm (Figure II-7b) présentent une densité deux fois plus faible de $18 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$.

II.2.2.2 Nanonets à base de nanofils VLS

Les images MEB de la Figure II-9 présentent des réseaux de nanofils de silicium VLS à volume filtré croissant (a) 10 mL, (b) 30 mL, (c) 60 mL et (d) 210 mL et élaborés en fixant l'absorbance de la solution de nanofils de silicium à 0,06 à 400 nm. Ces images confirment que la densité de nanofils au sein des nanonets augmente avec le volume de solution de nanofils filtré.

L'ensemble des images MEB obtenues ont alors été analysées afin de quantifier la densité de nanofils dans les réseaux à partir du recouvrement de surface. Ce recouvrement de surface a été déterminé en fonction du volume de solution de nanofils de silicium filtré. Pour chaque volume étudié, 4 images MEB ont été analysées sur différentes zones du nanonet et 2 nanonets différents ont ainsi été étudiés. De la sorte, nous avons pu obtenir à la fois une information sur l'homogénéité au sein d'un nanonet et également sur la reproductibilité d'un nanonet à l'autre pour un même volume filtré. Sur le graphe de la Figure II-9e, la valeur moyenne du recouvrement de surface par les nanofils est tracée pour des nanofils VLS de 10 μm de long ainsi que les barres de variabilité, décrivant les variations des valeurs de recouvrement d'une zone à l'autre d'un même nanonet et d'un nanonet à l'autre élaboré à partir du même volume de solution de nanofils filtré. Comme attendu, ce recouvrement de surface par les nanofils est proportionnel au volume de solution de nanofils filtré jusqu'à obtenir un recouvrement proche de 100% pour un volume de 160 mL. Au-delà de ce volume, les nanofils s'empilent les uns sur les autres et recouvrent totalement le substrat, le recouvrement de surface sature alors au voisinage de 100%. Il faut souligner que malgré la dispersion en diamètre des nanofils VLS et en dépit de la répartition aléatoire des nanofils sur les substrats, le recouvrement de surface par les nanofils est reproductible d'une zone à l'autre du nanonet. En effet, de faibles barres de variabilité sont observées sur le graphe de la Figure II-9e, confirmant la bonne homogénéité et reproductibilité des nanonets élaborés par la méthode de filtration.

A partir des valeurs de recouvrement de surface inférieure à 100% et à l'aide de l'Equation II-2, la densité de nanofils au sein des nanonets à base de nanofils VLS de 10 μm de long est déterminée en fonction du volume de solution de nanofils filtré pour une concentration de nanofils donnée et est reportée sur la Figure II-9f. La dépendance linéaire observée (Figure II-9f) confirme le bon contrôle de la densité de nanofils dans les réseaux par le volume de solution filtré pour une absorbance de la solution à 400 nm donnée. La reproductibilité de la densité de nanofils pour un volume filtré donné est également confirmée par les barres de variabilité représentées sur le graphe de la Figure II-9f qui sont parfois plus petites que les symboles carrés. Une telle dépendance entre la densité de nanoobjets et le volume de solution filtré a déjà été observée pour des réseaux de nanotubes de carbone ou de nanofils d'argent réalisés par filtration [11–13].

Pour les nanonets dont les nanofils recouvrent totalement le substrat ($r_{\text{NF}} \approx 100\%$), la densité de nanofils est alors extrapolée en prenant en compte la dépendance linéaire entre cette dernière et le volume de solution de nanofils avant saturation du recouvrement de surface (< 160 mL pour les nanonets composés de nanofils VLS de 10 μm de long). La densité de nanofils extrapolée est également reportée sur la Figure II-9f.

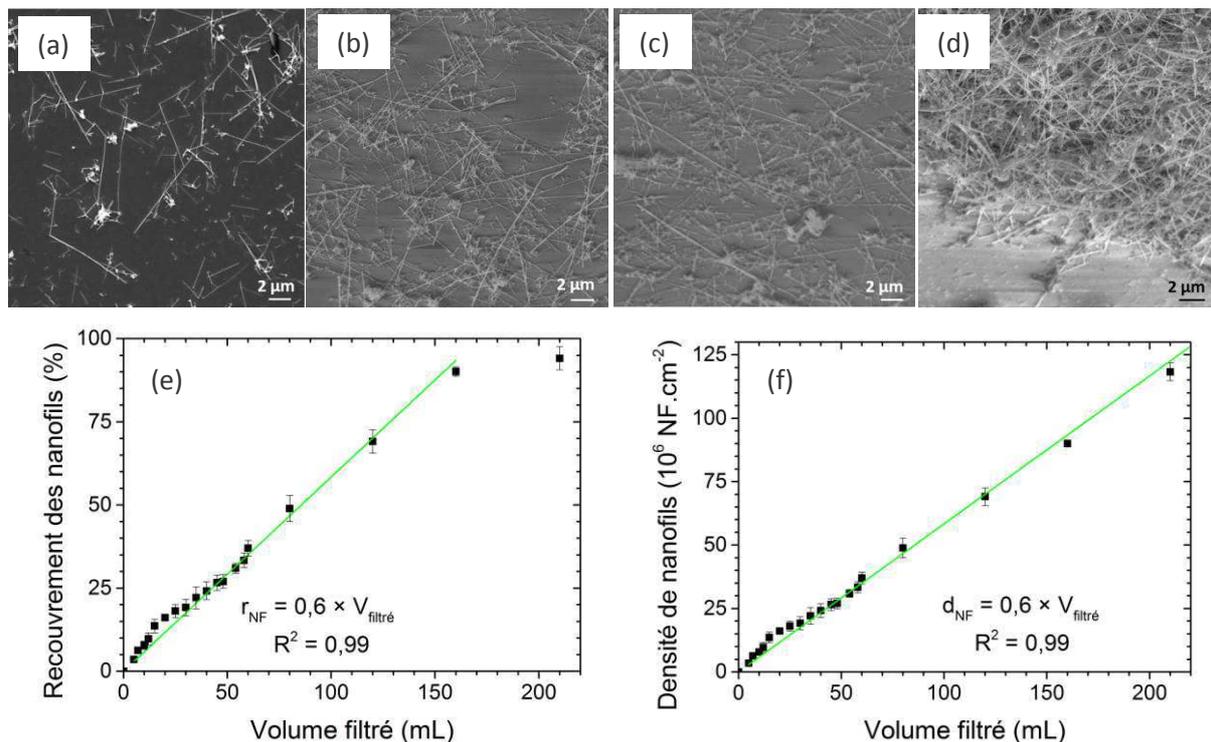


Figure II-9 : Etude des nanonets à base de nanofils de silicium VLS de 10 μm de long. Images MEB de nanonets de silicium réalisés à partir d'une solution de nanofils d'absorbance 0,06 à 400 nm, transférés sur un substrat de silicium et de volumes filtrés différents (a) 10 mL, (b) 30 mL, (c) 60 mL et (d) 210 mL. (e) Recouvrement de surface par les nanofils en fonction du volume de solution de nanofils filtré. La droite verte correspond à l'ajustement linéaire du recouvrement de surface pour des volumes de solution de nanofils filtré inférieur à 160 mL ($R^2 = 0,99$). (f) Densité de nanofils dans les nanonets en fonction du volume de solution de nanofils filtré avec la droite verte correspondant à l'ajustement linéaire de ce graphe ($R^2 = 0,99$).

En conclusion, nous distinguons alors 3 gammes de densité de nanofils dans lesquels les nanonets se comportent différemment :

- (i) Pour des densités inférieures à 8×10^6 NFs.cm⁻², les nanonets obtenus sont non homogènes avec des nanofils isolés les uns des autres (image MEB Figure II-9a) empêchant la connexion des réseaux de nanofils et détériorant ainsi les propriétés des nanonets.
- (ii) Pour des densités comprises entre 10×10^6 NFs.cm⁻² et 90×10^6 NFs.cm⁻², les réseaux de nanofils élaborés sont uniformes sur de grandes zones et les nanofils sont bien interconnectés les uns aux autres formant ainsi des chemins de percolation (images MEB Figure II-9b et c). De plus, le recouvrement de surface par les nanofils n'est pas total.
- (iii) Pour des densités supérieures à 90×10^6 NFs.cm⁻², la surface du substrat est totalement recouverte par les nanofils et l'adhésion des nanonets sur les substrats diminue. Ce manque d'adhésion est attribué aux faibles interactions van der Waals entre les nanofils éloignés de la surface et le substrat, et est observé uniquement pour les nanonets atteignant 100% de recouvrement de surface par les nanofils.

II.2.2.3 Nanonets à base de nanofils gravés

La même étude de la morphologie des nanonets à base de nanofils de silicium gravés de 10 µm de long et de 200 nm de diamètre a été réalisée en fonction du volume de solution de nanofils filtré. Les images MEB de la Figure II-10 montrent des nanonets élaborés à partir de volumes de solution croissants (a) 6 mL, (b) 15 mL, (c) 25 mL et (d) 60 mL. Nous remarquons de nouveau que la densité de nanofils au sein des nanonets augmente avec le volume de solution de nanofils filtré. A partir de ces images MEB, le recouvrement de surface a été déterminé comme précédemment et est tracé en fonction du volume de solution filtré sur la Figure II-10e. Une variation linéaire est également observée entre le recouvrement de surface et le volume filtré. De plus, nous remarquons de nouveau que, pour un volume filtré donné, les valeurs de recouvrement de surface des nanonets à base de nanofils gravés sont similaires à celles des nanonets à base de nanofils VLS (Figure II-9e). Enfin, comme précédemment, la densité de nanofils au sein des nanonets a été déterminée à partir du recouvrement de surface et est reportée en fonction du volume filtré sur la Figure II-10f.

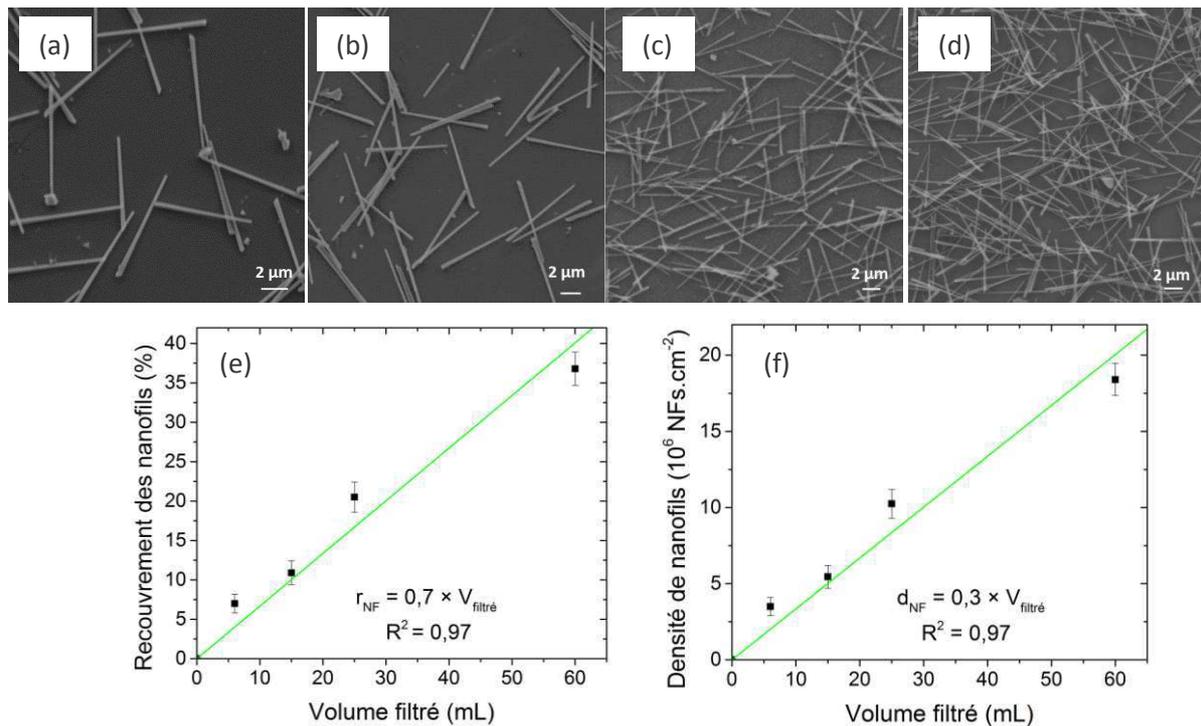


Figure II-10 : Etude des nanonets à base de nanofils de silicium gravés de 10 µm de long. Images MEB de nanonets de silicium réalisés à partir d'une solution de nanofils d'absorbance 0,06 à 400 nm, transférés sur un substrat de silicium et volumes filtrés différents (a) 6 mL, (b) 15 mL, (c) 25 mL, (d) 60 mL. (e) Recouvrement de surface par les nanofils en fonction du volume de solution de nanofils filtré avec la droite verte représentant l'ajustement linéaire de ce graphe ($R^2 = 0,97$). (f) Densité de nanofils de silicium dans les nanonets en fonction du volume de solution de nanofils filtré avec en vert l'ajustement linéaire de ce graphe ($R^2 = 0,97$).

II.2.3 Morphologie des nanonets en fonction de la longueur des nanofils ⁴

Dans cette étude, des nanonets ont été élaborés à partir de nanofils de silicium VLS de différentes longueurs 6, 10 et 20 µm. Pour chaque longueur de nanofils, des solutions de nanofils de volume compris entre 5 et 20 mL ont été filtrées dans le but de former des nanonets de densités variables. Quelle que soit la longueur des nanofils en solution, un pic d'absorbance à 400 nm a été observé et les solutions ont été diluées afin d'obtenir une absorbance de 0,06 à 400 nm.

Le recouvrement de surface a été déterminé comme précédemment par analyses d'images MEB capturées sur plusieurs zones des nanonets, puis tracé en fonction du volume filtré pour chaque longueur de nanofils (Figure II-11a). Pour les nanofils de 10 µm, précédemment étudiés, l'ajustement linéaire issu de la Figure II-9e a directement été reporté. Nous remarquons que pour un même volume filtré, le recouvrement de surface semble dépendre de la longueur des nanofils.

⁴ **P. Serre**, P. Chapron, Q. Durlin, A. Francheteau, A. Lantreibecq, C. Ternon, Role of Nanowire Length in Morphological and Electrical Properties of Silicon Nanonets, Prime 2014, doi : [10.1109/PRIME.2014.6872755](https://doi.org/10.1109/PRIME.2014.6872755)

Enfin, comme détaillée dans l'étude préliminaire, la densité de nanofils a été déduite du recouvrement de surface et est tracée en fonction du volume de solution de nanofils filtré pour les différentes longueurs de nanofils étudiées (Figure II-11b). Nous retrouvons sur ce graphe la dépendance linéaire entre la densité de nanofils et le volume de solution de nanofils filtré pour toutes les longueurs de nanofils.

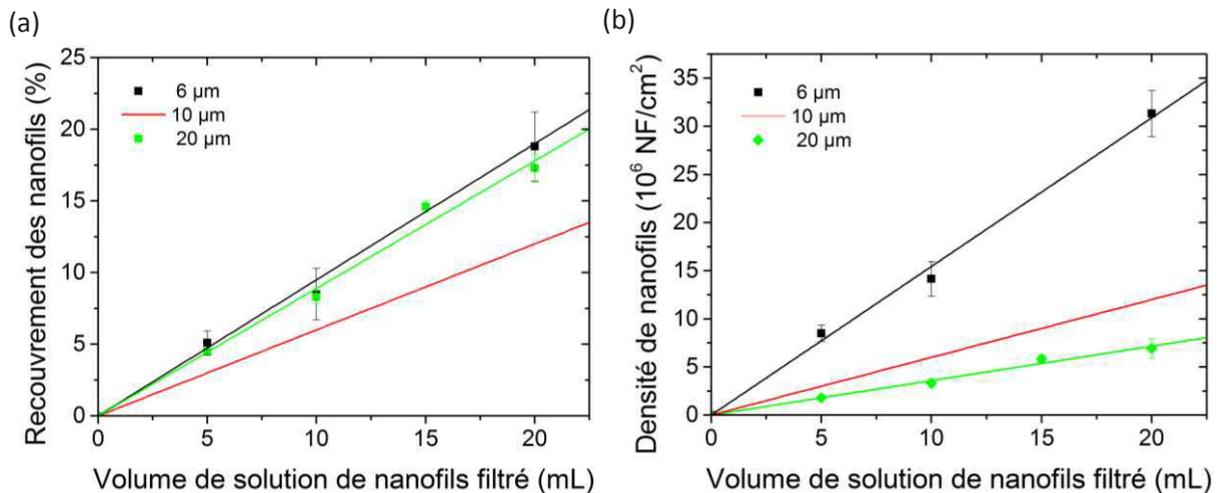


Figure II-11 : (a) Recouvrement de surface par des nanofils de silicium VLS de longueurs différentes (6 µm, 10 µm et 20 µm) en fonction du volume de solution de nanofils filtré, avec les points expérimentaux en noir et vert pour des longueurs de nanofils de 6 µm et 20 µm respectivement et la droite rouge correspondant à l'ajustement linéaire déterminé précédemment pour des nanofils de 10 µm. (b) Densité de nanofils en fonction du volume de solution de nanofils filtré pour les différentes longueurs de nanofils. Les droites de ce graphe représentent les ajustements linéaires de la densité de nanofils avec un R^2 de 0,99 pour tous les ajustements.

II.2.4 Discussion

Par cette étude expérimentale, nous avons montré que pour une absorbance à 400 nm donnée (dans notre étude 0,06), le recouvrement de surface par les nanofils est proportionnel au volume de solution filtré et dépend des caractéristiques des nanofils, de leur diamètre (Figure II-9e et Figure II-10e) et de leur longueur (Figure II-9e et Figure II-11a). Dans la suite de cette partie, nous cherchons à expliquer l'origine de ces résultats.

(i) Recouvrement de surface

Le recouvrement de surface par les nanofils, r_{NF} , est défini comme étant le rapport entre la surface recouverte par les nanofils et la surface totale de l'échantillon. La surface recouverte par un nanofil est assimilée à sa surface projetée, égale au produit de sa longueur, L_{NF} , et de son diamètre, D_{NF} . Sachant que l'échantillon présente une surface $S_{\text{échantillon}}$ et un nombre de nanofils, N_{NF} , le recouvrement de surface s'exprime alors par l'Equation II-3 :

$$r_{NF} = \frac{L_{NF} \times D_{NF} \times N_{NF}}{S_{\text{échantillon}}} \times 100 \quad (\text{II-3})$$

A l'échelle du filtre, le nombre de nanofils en surface est égal au nombre de nanofils présents dans le volume filtré, $V_{\text{filtré}}$, et dépend donc de la concentration en solution, C_{NF} . La surface de l'échantillon est alors la surface totale du filtre, S_{filtre} et le recouvrement de surface s'exprime par l'Equation II-4 :

$$r_{NF} = \frac{L_{NF} \times D_{NF} \times C_{NF} \times V_{\text{filtré}}}{S_{\text{filtre}}} \times 100 \quad (\text{II-4})$$

Par ailleurs, en s'intéressant au lien entre l'absorbance des solutions et les propriétés géométriques des nanofils, il est possible d'exprimer la concentration en nanofils à partir de la loi de Beer-Lambert. En effet, l'absorbance à 400 nm, $Abs(400 \text{ nm})$ est reliée à l'épaisseur totale de silicium traversée par le faisceau lumineux lors de la caractérisation par spectroscopie d'absorbance (Equation II-5) :

$$Abs(400 \text{ nm}) = A_0 \times e_{\text{tot Si}} = 0,06 \quad (\text{II-5})$$

avec A_0 l'absorbance d'une unité d'épaisseur de silicium, $e_{\text{tot Si}}$ l'épaisseur totale de silicium que le faisceau lumineux traverse et qui dépend du nombre de nanofils en solution lors de la mesure, N_{NF}^{mesure} , de leur longueur, de leur diamètre et de leur orientation. L'orientation des nanofils étant totalement aléatoire, il est possible de définir une épaisseur moyenne traversée par le faisceau pour chaque nanofil, $\langle e_{Si}(D_{NF}, L_{NF}) \rangle$ qui dépend également du diamètre et de la longueur des nanofils (Equation II-6). Ainsi : $e_{\text{tot Si}} = \langle e_{Si}(D_{NF}, L_{NF}) \rangle \times N_{NF}^{\text{mesure}}$.

Enfin, le nombre de nanofils en solution dépend de la concentration, C_{NF} , et du volume de solution utilisée pour la mesure, V_{mesure} (Equation II-7) : $N_{NF}^{\text{mesure}} = C_{NF} \times V_{\text{mesure}}$.

Finalement, il est alors possible d'exprimer la concentration de la solution en nanofils (Equation II-8) :

$$C_{NF} = \frac{Abs(400 \text{ nm})}{A_0 \times V_{\text{mesure}}} \times \frac{1}{\langle e_{Si}(D_{NF}, L_{NF}) \rangle} \quad (\text{II-8})$$

Ainsi en reprenant l'équation (II-4) et en remplaçant l'expression de la concentration (Equation II-8), nous obtenons l'expression du recouvrement de surface en fonction du volume filtré et des dimensions des nanofils (Equation II-9) :

$$r_{NF} = \frac{Abs(400nm)}{A_0 \times V_{mesure}} \times \frac{1}{S_{filtre}} \times \frac{L_{NF} \times D_{NF}}{\langle e_{Si}(D_{NF}, L_{NF}) \rangle} \times V_{filtré} \times 100 \quad (II-9)$$

Nous démontrons ainsi que le recouvrement de surface varie bien linéairement avec le volume de solution filtrée, comme nous le montrons expérimentalement sur les Figure II-9e, Figure II-10e et Figure II-11a.

Cependant, la dépendance du recouvrement de surface avec la géométrie des nanofils n'est pas aussi simple et elle nécessite le développement d'un modèle afin de déterminer l'épaisseur moyenne de silicium traversé, ce qui fera l'objet d'une étude ultérieure à cette thèse.

(ii) Densité de nanofils

D'après sa définition (Equation II-2, p57), tant que le recouvrement de surface n'est pas total, la densité de nanofils au sein des nanonets est proportionnelle au recouvrement de surface et inversement proportionnelle à la longueur et au diamètre des nanofils. Par conséquent, il est trivial que la densité de nanofils varie linéairement avec le volume de solution filtrée et qu'elle soit d'autant plus petite que le diamètre ou la longueur des nanofils sont grands (Figure II-9e, Figure II-10e et Figure II-11b). L'observation expérimentale de cette linéarité entre densité de nanofils et volume de solution de nanofils filtré (Figure II-9e et Figure II-10e) est la confirmation que le procédé d'élaboration mène bien à la formation de nanonets homogènes. Ainsi, le phénomène d'autorégulation est bien actif lors de l'assemblage des nanofils par filtration.

Cette étude détaillée, nous permet donc d'affirmer la bonne maîtrise de la densité de nanofils dans les nanonets, quels que soient la longueur et le diamètre des nanofils, à partir du simple contrôle de l'absorbance de la solution à 400 nm. La morphologie des nanonets étant parfaitement maîtrisée, il est maintenant important de s'intéresser sur la nature des jonctions nanofil-nanofil en étudiant leur structure cristalline.

II.3 Propriétés structurales des jonctions NF-NF

Les nanonets sont constitués à l'échelle macroscopique de millions de nanofils et donc de billions de jonctions entre nanofils (jonctions NF-NF). Les propriétés électriques des nanonets dépendent donc des caractéristiques des nanofils (type de matériau, longueur, diamètre ...) mais également de la structure au niveau des jonctions NF-NF. En effet, les jonctions sont souvent bien plus résistives que les nanostructures 1D [14].

Nous avons choisi d'étudier les jonctions NF-NF avant et après recuit des nanonets de silicium. En effet, lors d'un recuit, les matériaux ont la possibilité de subir un frittage ou collage direct qui se traduit par la diminution de la résistance de contact entre les nanomatériaux. Ce phénomène a largement été montré pour les nanonets à base de nanofils d'argent [15–17]. Le frittage du silicium est également un phénomène largement étudié depuis de nombreuses années [18,19]. Cependant, par souci de garder un budget thermique réduit, nous avons opté pour la réalisation d'un recuit à 400°C pendant 1 min sous azote après avoir exposé les nanonets aux vapeurs de HF. En effet, la présence d'oxyde aux jonctions NF-NF réduit considérablement la vitesse de frittage [20]. Le four utilisé pour ce recuit est un système RTP (« *Rapid Thermal Processing* »), décrit en Annexe V.1.5, p167.

Afin d'accéder à la structure aux jonctions NF-NF, des observations par microscopie électronique à transmission (MET) ont été réalisées. Pour cela, les échantillons à base de nanonets de silicium, recuits et non recuits, ont tout d'abord été préparés comme présenté dans la partie suivante.

II.3.1 Elaboration de lames minces au niveau des jonctions NF-NF

La préparation de lames minces au niveau des jonctions entre nanofils de silicium requiert l'usage d'un microscope FIB-STEM (« *Focus Ion Beam* » et « *Scanning Transmission Electron Microscopy* ») qui permet d'une part de localiser la jonction NF-NF à étudier et d'autre part d'amincir la lame de façon contrôlée de sorte à la centrer sur la jonction. Les coupes nanométriques ont été effectuées avec l'aide de Sylvain David, ingénieur de recherche au LTM. Pour ce faire, les nanonets de silicium ont été placés dans la chambre du FIB-STEM puis la zone d'intérêt au niveau d'une jonction NF-NF a été enrobée par trois dépôts de métaux successifs afin de la protéger du faisceau d'ions lors de l'amincissement ionique. Ainsi, nous avons pu obtenir une lame mince centrée sur une jonction NF-NF d'épaisseur de quelques dizaines de nanomètres. Le protocole de la préparation de la lame mince est détaillé en Annexe V.2.1.2, p168.

Un exemple de jonction entre deux nanofils est présenté sur la Figure II-12 où la jonction choisie est imagée in-situ en vue oblique au MEB (Figure II-12a) puis en section transverse au STEM après amincissement (Figure II-12b). Sur cette image, les deux nanofils semblent se superposer. Ceci est dû au fait que l'angle d'observation n'est pas parfaitement parallèle au plan du substrat. Le schéma de la Figure II-12c récapitule les différents éléments de la section transverse.

Les échantillons ainsi préparés ont ensuite été observés au microscope électronique en transmission à haute résolution (MET-HR) (Annexe V.2.1.2, p171) par Céline Ternon, co-encadrante de ce travail de thèse.

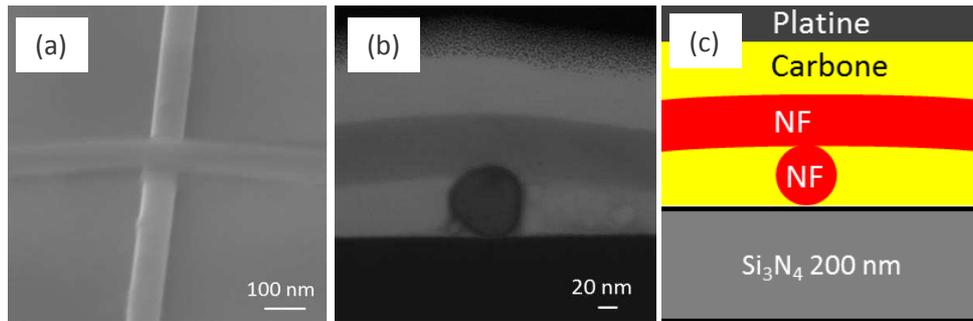


Figure II-12 : (a) Vue du dessus d'une jonction NF-NF au MEB et (b) section transverse de la jonction NF-NF amincie par FIB et observée au STEM. (c) Présentation schématique de la section transverse identifiant les différents éléments.

II.3.2 Cas d'un nanonet non recuit

Dans un premier temps, les propriétés structurales d'une jonction NF-NF au sein d'un nanonet non recuit et stocké plusieurs mois dans l'air ont été étudiées. La Figure II-13 présente les images obtenues par MET-HR de la jonction NF-NF non recuite (image MEB Figure II-12a). L'image de la Figure II-13a présente une vue d'ensemble de la zone d'observation sur laquelle nous pouvons retrouver le substrat de silicium recouvert d'une couche mince de 196 nm de nitrure de silicium et les deux nanofils de silicium étudiés. Le nanofil perpendiculaire à la lame mince, d'un diamètre de 67 nm, est légèrement de biais, ce qui explique l'observation de plusieurs projections circulaires représentant l'avant et l'arrière de ce nanofil. Le nanofil longitudinal, parallèle à la lame mince, d'un diamètre de 60 nm, est légèrement courbé du fait qu'il passe au-dessus de l'autre nanofil. Cette courbure induit des contraintes au sein du réseau qui se traduisent par l'apparition de contrastes foncés le long de ce nanofil. Le diamètre des nanofils observés par MET est plus petit que ceux observés après croissance par VLS car ils ont été désoxydés aux vapeurs HF avant le dépôt des électrodes métalliques.

La Figure II-13b présente l'interface entre les deux nanofils et la Figure II-13c montre cette interface à plus fort grossissement au niveau du contact NF-NF. Enfin, la Figure II-13d schématise ce qui est observé sur la Figure II-13c. Nous pouvons noter que la présence de contraintes au niveau de la zone d'observation cumulée avec une lame un peu trop épaisse se traduit par une observation difficile des plans atomiques. Cependant, il est possible d'observer la famille de plans (311), espacés de 1,6 Å, au sein du nanofil longitudinal et la famille de plans (111), espacés de 3,1 Å, au sein du nanofil transverse. Nous observons également que ces deux nanofils sont séparés par environ 2 nm de matériau amorphe, qui est sans aucun doute de l'oxyde de silicium formé lors de l'exposition des nanonets à l'oxygène de l'air. Ainsi, nous venons de mettre en évidence la présence d'un matériau amorphe au niveau des jonctions NF-NF au sein d'un nanonet non recuit et stocké dans l'air.

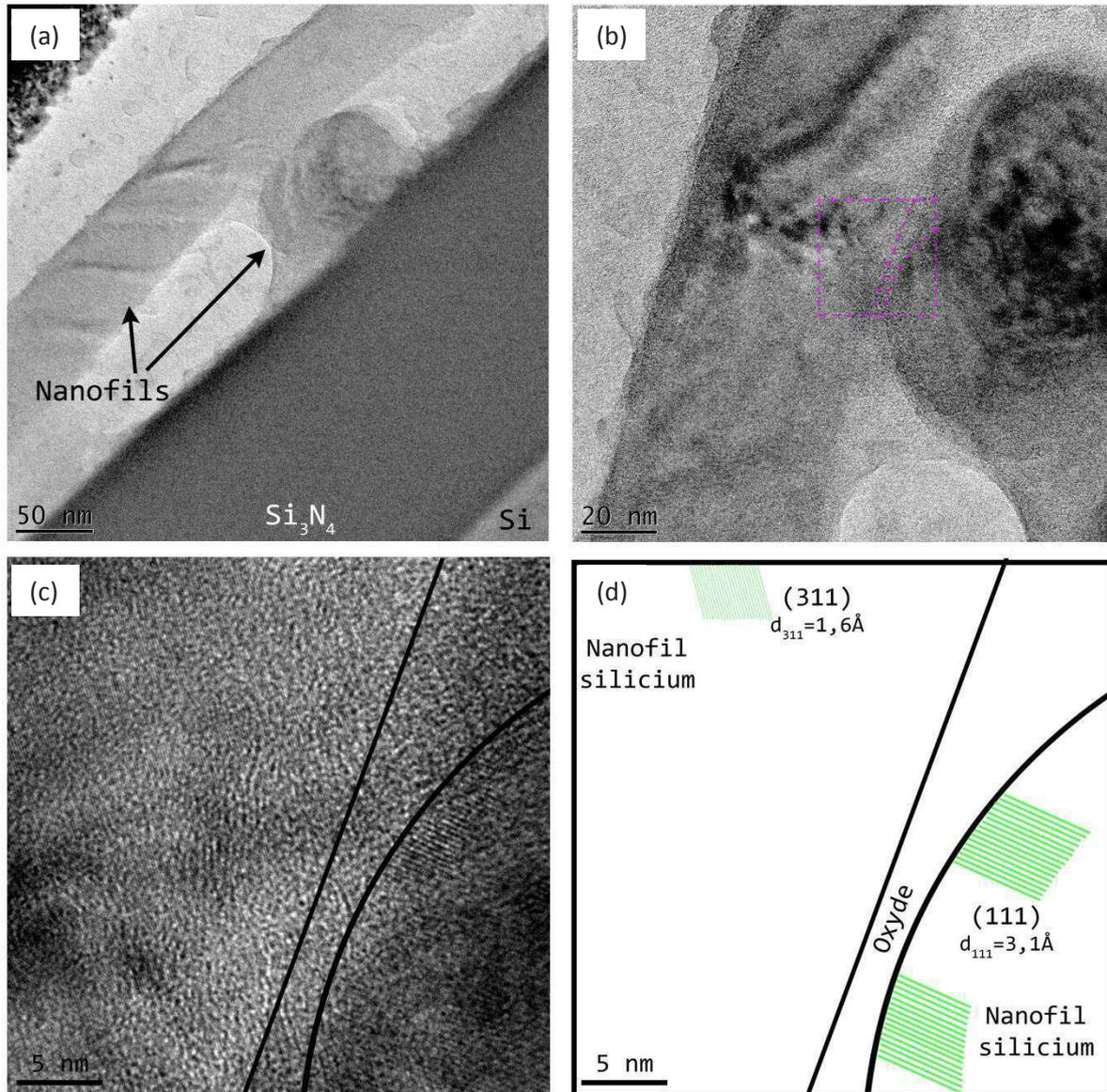


Figure II-13 : (a) Vue d'ensemble de la jonction NF-NF non recuite observée au MEB. (b,c) Observation à deux grossissements, au TEM-HR, de la jonction NF-NF. (d) Schéma mettant en évidence la présence d'oxyde natif à la jonction NF-NF et donnant indication des plans cristallins observés sur chacun des nanofils.

II.3.3 Cas d'un nanonet recuit

Dans un second temps, les propriétés structurales d'une jonction NF-NF au sein d'un nanonet recuit à 400°C, 1 min après traitement aux vapeurs de HF et stocké ensuite plusieurs mois dans l'air ont été étudiées. La Figure II-14 présente les images obtenues par MET-HR de la jonction NF-NF recuite et présentée à la Figure V-8a. L'image de la Figure II-14a présente une vue d'ensemble de la zone d'observation sur laquelle nous pouvons retrouver le nanofil longitudinal dont le cœur de silicium cristallin présente un diamètre de 41 nm et la coquille de silice, une épaisseur d'environ 8 nm. Ce nanofil est cristallisé comme le prouve le cliché de diffraction présentant les tâches de

diffraction de la famille de plans (111). Le nanofil transverse, légèrement aplati, présente un diamètre de cœur maximum de 54 nm et une coquille de silice d'environ 6 nm d'épaisseur. Ce nanofil est également monocristallin et est observé selon l'axe de zone $[1\bar{1}\bar{2}]$, comme le prouve le cliché de diffraction sur lequel nous observons les tâches de diffraction des familles de plans (111), (220) et (311).

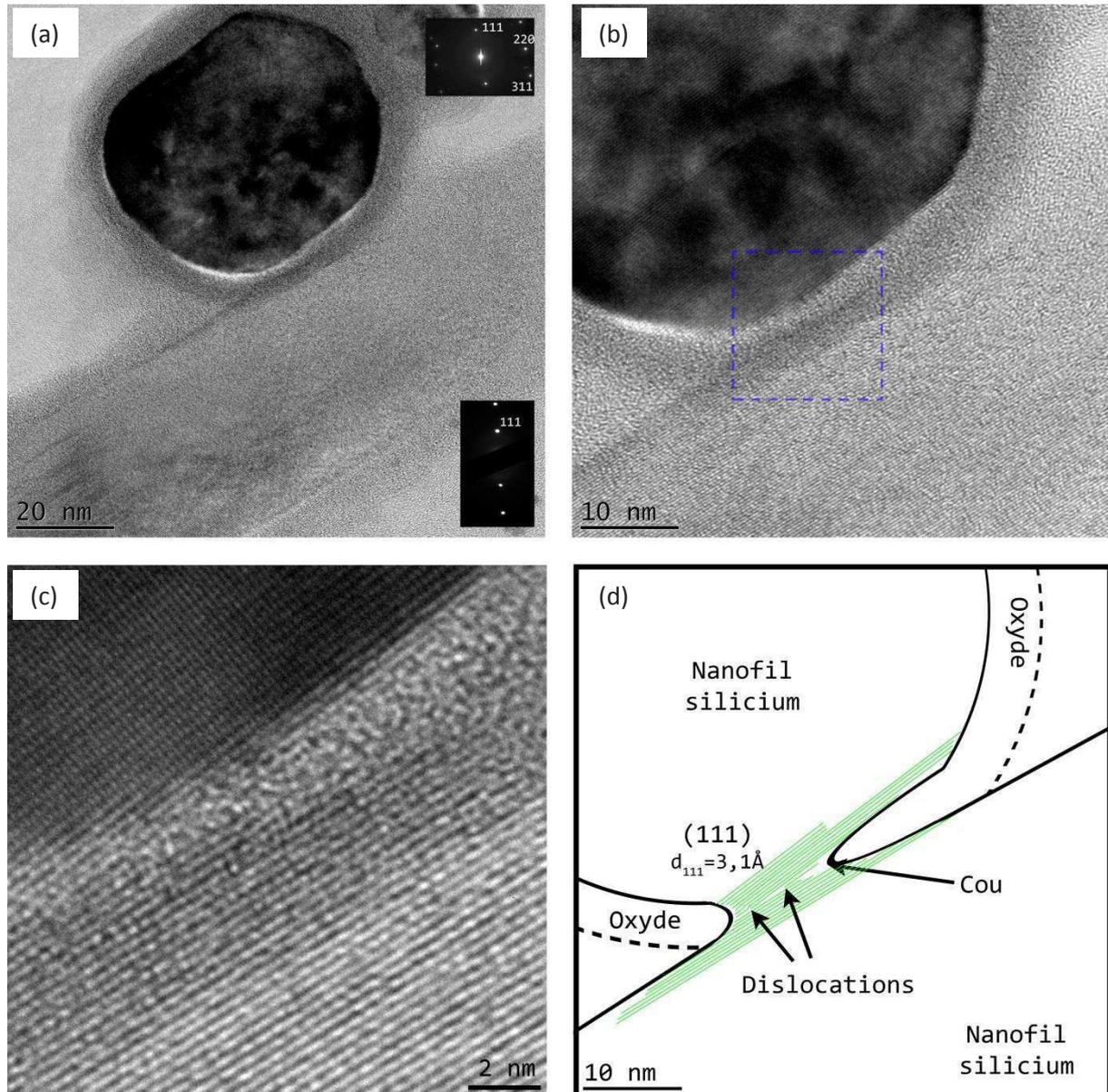


Figure II-14 : (a) Vue d'ensemble de la jonction NF-NF d'un nanonet recuit à 400°C observée en microscopie haute résolution avec en inset les clichés de diffraction des deux nanofils. (b,c) Observation à deux grossissements, au TEM-HR, de la jonction, montrant la continuité du réseau cristallin entre les deux nanofils et l'apparition de dislocations. (d) Schéma mettant en évidence la formation du cou, localisant les dislocations et donnant indication des plans cristallins observés sur chacun des nanofils.

La Figure II-14b présente l'interface entre les deux nanofils, tandis que la Figure II-14c présente cette interface à plus fort grossissement au niveau du contact NF-NF. Enfin, la Figure II-14d

schématise ce qui est observé sur la Figure II-14c. Sur ces deux micrographies, il est possible d'observer une continuité entre les plans (111) du nanofil transverse et ceux du nanofil longitudinal au niveau de la jonction. Par ailleurs, nous observons également l'apparition de deux dislocations qui sont mises en évidence sur le schéma de la Figure II-14d. Il existe donc une continuité du réseau cristallin de silicium au niveau de la jonction NF-NF. Il s'est ainsi formé un cou de 11 nm environ entre les deux nanofils sous l'effet du recuit. Ensuite, lors de l'exposition à l'air, les nanofils s'oxydent sur leur surface, mais pas à l'interface entre les nanofils étant donné que ceux-ci se sont collés sous l'effet du recuit.

Dans sa thèse, Jean-Marie Lebrun a étudié les mécanismes de premier stade du frittage qui contrôlent la formation des cous entre deux nanoparticules de silicium (NPSi) pour des températures allant 600°C à 1400°C [20]. Pour cela, il a adopté le modèle géométrique de deux particules sphériques de rayon a connectées par un cou de rayon x (Figure II-15a) et a démontré que les caractéristiques du frittage entre NPSi dépendent de la taille de ces nanoparticules et de la présence ou non d'un oxyde natif autour des NPSi. La géométrie des NPSi diffère de celle qui nous intéresse ici, mais nous pouvons supposer que les mêmes tendances sont observées au niveau du contact NF-NF. Ainsi, en l'absence d'oxyde et quelle que soit la température, la croissance du cou se fait sans rapprochement des axes des nanofils, c'est-à-dire sans densification, sous l'effet des gradients de courbures, convexes et concaves, qui induisent une diffusion atomique dans la phase solide, via le volume ou la surface, et dans la phase gazeuse. Dans le cas du silicium pur, non recouvert de silice, il a été démontré que le mécanisme de diffusion de surface, j_j^s , très rapide, domine la croissance des cous entre particules. La Figure II-15b présente la carte de frittage du silicium pur (sans oxyde natif), pour des particules de diamètre 100 nm, qui donne, à une température donnée, le temps nécessaire pour atteindre une certaine taille de cou. Si nous extrapolons cette carte de frittage vers les basses températures, nous obtenons pour un recuit de 1 s à 400°C, une taille de cou d'environ 10 nm, valeur très similaire à celle observée par TEM-HR sur les nanonets de silicium recuit à 400°C (11 nm, Figure II-14c).

Ainsi, de toute évidence, lors du recuit à 400°C, les nanonets, désoxydés par un traitement aux vapeurs d'HF, subissent un frittage non densifiant qui se traduit par l'apparition d'un cou d'une dizaine de nanomètres. En raison de ce frittage, l'oxydation au niveau des jonctions ne peut plus se produire étant donné que les nanonets sont alors constitués d'un assemblage polycristallin de silicium où tous les nanofils sont frittés les uns aux autres (continuité des plans atomiques, Figure II-14c). A l'opposé, en l'absence de recuit, l'oxydation se produit aux jonctions NF-NF, provoquant ainsi l'apparition de silice entre chaque nanofil du nanonet.

Ce résultat morphologique est très intéressant et devrait avoir une grande importance pour les propriétés des nanonets de silicium et notamment sur leurs propriétés de conduction électrique.

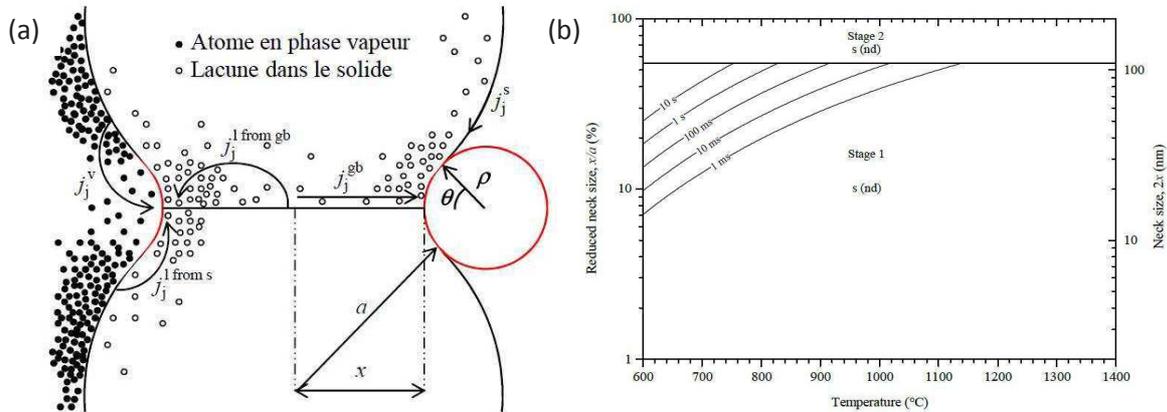


Figure II-15 : (a) Modèle à deux sphères couramment utilisé pour décrire le premier stade du frittage. Le transport de matière est induit par la courbure négative du cou entre les deux particules (en rouge). A cet endroit, la concentration en lacunes dans le solide est plus élevée et la concentration en atomes dans la phase vapeur est plus faible. Les flux de matières peuvent alors suivre cinq chemins différents. Trois d'entre eux sont originaires de la surface des particules et sont donc non-densifiant : le transport vapeur, J_j^v , la diffusion de surface, J_j^s , et la diffusion en volume depuis la surface des particules, $J_j^{l from s}$. Deux d'entre eux sont originaires du joint de grain, ils induisent alors un rapprochement des particules et sont donc densifiant : la diffusion au joint de grain, J_j^{gb} , et la diffusion en volume depuis le joint de grain, $J_j^{l from gb}$. (b) Carte du frittage du silicium pour des NPSi de 100 nm de diamètre sans oxyde natif : taille du cou formé en fonction de la température de recuit pour différentes durées de recuit. D'après [20].

II.4 Conclusions

En résumé, dans ce chapitre II, nous avons montré que les méthodes de croissance VLS et gravure plasma permettent d'obtenir des nanofils de silicium à fort facteur de forme (>50), critère essentiel pour obtenir des nanonets bien cohérents. Nous avons également démontré que la méthode de filtration est une technique simple, effectuée à température ambiante, qui permet d'élaborer des réseaux de nanofils de silicium bien interconnectés, aléatoirement orientés et uniformes sur de grandes échelles. Souvent utilisée dans le cas de nanotubes de carbone, la filtration a été adaptée dans ce projet pour des réseaux de nanofils de silicium. Les réseaux ont été déposés sur plusieurs types de substrats avec toujours une bonne adhérence. Nous avons prouvé par analyses d'images MEB que les nanonets de silicium obtenus ont des densités de nanofils reproductibles et prévisibles, contrôlées précisément par l'absorbance des nanofils en solution et le volume de solution de nanofils filtré. Enfin, nous avons mis en évidence l'effet d'un recuit à 400°C sur les propriétés structurales des nanonets de silicium au niveau des jonctions entre nanofils. En effet, ce traitement thermique provoque la formation d'un cou au niveau du contact NF-NF par un mécanisme dit de frittage.

Au vu des propriétés observées dans ce chapitre, les nanonets apparaissent comme une nouvelle classe de matériaux qui peut montrer de nombreux avantages pour diverses applications. En effet, les nanonets de silicium composés de millions de nanofils à l'échelle macroscopique présentent une morphologie contrôlée, ce qui est compatible avec le but de créer des nanosystèmes fonctionnels sur de grandes échelles. Par conséquent, ces résultats confirment le potentiel d'une telle architecture pour des applications dans de larges domaines. Dans la suite de ce projet, les nanonets de silicium ont été intégrés dans des capteurs biologiques afin de détecter l'hybridation de l'ADN par fluorescence. La grande surface spécifique des nanofils de silicium constituant les nanonets, leur géométrie ainsi que la capacité de ces réseaux de nanofils à tolérer les défauts et à permettre une statistique des propriétés des nanofils devraient être des atouts majeurs pour la détection biologique.

Références bibliographiques

- [1] Wagner R S and Ellis W C 1964 Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth. *Applied Physics Letters* **4** 89
- [2] Martin M, Avertin S, Chevolleau T, Dhalluin F, Ollivier M, Baron T, Joubert O and Hartmann J M 2013 Fabrication of high-density Si and SiGe_{1-x} nanowire arrays based on the single step plasma etching process. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **31** 041806
- [3] Gentile P, Solanki A, Pauc N, Oehler F, Salem B, Rosaz G, Baron T, Den Hertog M and Calvo V 2012 Effect of HCl on the doping and shape control of silicon nanowires. *Nanotechnology* **23** 215702
- [4] Potié A, Baron T, Latu-Romain L, Rosaz G, Salem B, Montès L, Gentile P, Kreisel J and Roussel H 2011 Controlled growth of SiGe nanowires by addition of HCl in the gas phase. *Journal of Applied Physics* **110** 024311
- [5] Gentile P, David T, Dhalluin F, Buttard D, Pauc N, Den Hertog M, Ferret P and Baron T 2008 The growth of small diameter silicon nanowires to nanotrees. *Nanotechnology* **19** 125608
- [6] Shelimov K B, Esenaliev R O, Rinzler A G, Huffman C B and Smalley R E 1998 Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration. *Chemical Physics Letters* **282** 429–34
- [7] Kocabas C, Pimparkar N, Yesilyurt O, Kang S J, Alam M A and Rogers J A 2007 Experimental and Theoretical Studies of Transport through Large Scale, Partially Aligned Arrays of Single-Walled Carbon Nanotubes in Thin Film Type Transistors. *Nano letters* **7** 1195–202
- [8] Gruner G 2006 Carbon nanotube films for transparent and plastic electronics. *Journal of Materials Chemistry* **16** 3533
- [9] Ferrer-Anglada N, Kaempgen M, Skakalova V, Dettlaf-Weglikowska U and Roth S 2004 Synthesis and characterization of carbon nanotube-conducting polymer thin films. *Diamond and Related Materials* **13** 256–60
- [10] Wu Z, Chen Z, Du X, Logan J M, Sippel J, Nikolou M, Kamaras K, Reynolds J R, Tanner D B, Hebard A F and Rinzler A G 2004 Transparent, conductive carbon nanotube films. *Science* **305** 1273–6
- [11] Hu L, Hecht D S and Gruner G 2004 Percolation in Transparent and Conducting Carbon Nanotube Networks. *Nano letters* **4** 2513–7
- [12] Woo C-S, Lim C-H, Cho C-W, Park B, Ju H, Min D-H, Lee C-J and Lee S-B 2007 Fabrication of flexible and transparent single-wall carbon nanotube gas sensors by vacuum filtration and poly(dimethyl siloxane) mold transfer. *Microelectronic Engineering* **84** 1610–3
- [13] De S, Higgins T M, Lyons P E, Doherty E M, Nirmalraj P N, Blau W J, Boland J J and Coleman J N 2009 Silver Nanowire Networks as Flexible, Transparent, Conducting Films: Extremely High DC to Optical Conductivity Ratios. *ACS nano* **3** 1767–74

- [14] Hu L, Hecht D S and Grüner G 2010 Carbon nanotube thin films: fabrication, properties, and applications. *Chemical reviews* **110** 5790–844
- [15] Langley D ., Giusti G, Lagrange M, Collins R, Jiménez C, Bréchet Y and Bellet D 2013 Silver nanowire networks Physical properties and potential integration in solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **125** 318–24
- [16] Lee J-Y, Connor S T, Cui Y and Peumans P 2008 Solution-Processed Metal Nanowire Mesh Transparent Electrodes. *Nano letters* **8** 689–92
- [17] Madaria A R, Kumar A, Ishikawa F N and Zhou C 2010 Uniform, Highly Conductive, and Patterned Transparent Films of a Percolating Silver Nanowire Network on Rigid and Flexible Substrates Using a Dry Transfer Technique. *Nano Research* **3** 564–73
- [18] Möller H J and Welsch. G 1985 Sintering of ultrafine silicon powder. *Journal of the American Ceramic Society* **68** 320–5
- [19] Coblenz W S 1990 The physics and chemistry of the sintering of silicon. *Journal of Materials Science* **25** 2754–64
- [20] Jean Marie L 2012 *Etude des mécanismes frittage de poudres de silicium en vue applications photovoltaïques* (Université de Grenoble)

Chapitre III

Réalisation et caractérisations de capteurs d'ADN optiques à base de nanonets de silicium

Le domaine des capteurs biologiques et notamment celui des puces à ADN est en plein développement en raison de la grande diversité des applications qui vont du domaine médical (dépistage de maladie) à l'industrie agroalimentaire (contamination) en passant par l'environnement. Le défi principal est de détecter de manière fiable des quantités de molécules de plus en plus réduites avec une grande spécificité tout en ayant l'objectif d'une méthode de fabrication et d'un principe d'utilisation du capteur simples et peu coûteux. Avec l'arrivée des nanotechnologies, les biotechnologies ont connu un essor phénoménal ces 20 dernières années. En effet, les nanoobjets tels que les nanoparticules, les nanotubes et les nanofils, possèdent des dimensions similaires aux molécules biologiques telles que l'ADN, les cellules ou les protéines, et constituent donc une interface idéale entre les milieux biologiques et les composants électroniques.

Parmi ces nanoobjets, les nanofils de silicium ont attiré un intérêt croissant dans ces dernières décennies. En effet, en raison de leur géométrie (rapport surface sur volume et facteur de forme très élevés) et de leur propriétés (semiconducteurs, contrôle du dopage précis pendant la croissance, oxyde natif en surface pouvant être fonctionnalisé), les nanofils de silicium sont particulièrement affectés par ce qui se passe à leur surface, leur conférant une très grande sensibilité à leur environnement et les rendant ainsi d'excellents candidats pour la détection de molécules biologiques. Plusieurs groupes ont déjà utilisé un nanofil unique de silicium pour la détection d'espèces biologiques (ADN, protéines, virus ...). Cependant, malgré le grand potentiel des nanofils,

les capteurs à base de nanofil unique souffrent d'un manque de reproductibilité et sont limités par des méthodes complexes pour l'intégration du nanofil dans des dispositifs fonctionnels.

L'objectif de cette étude est d'utiliser des nanonets de silicium pour réaliser des capteurs de grande sensibilité et sélectivité pour la détection optique de l'hybridation de l'ADN. En effet, les nanonets présentent des propriétés très intéressantes émergeant des nanofils de silicium, les composants, mais également de la manière dont les nanofils sont organisées au sein du nanonet, favorisant ainsi l'intégration d'une telle structure sur de grandes échelles.

Dans ce chapitre, nous décrivons les étapes expérimentales permettant d'intégrer les nanonets de silicium non recuits dans des capteurs d'ADN, de la modification de surface des nanofils de silicium les rendant aptes au greffage de l'ADN jusqu'à la détection de l'hybridation de l'ADN par microscopie à fluorescence. Nous démontrons les différents avantages des réseaux de nanofils de silicium pour la détection optique de l'hybridation de l'ADN mais également leurs inconvénients. Nous étudions également les performances des capteurs d'ADN à base de nanonets de différentes densités de nanofils. Pour cela, quatre caractéristiques sont étudiés : (i) la sensibilité, (ii) la limite de détection, (iii) la sélectivité et (iv) le recyclage des capteurs d'ADN élaborés. Puis nous clôturons ce chapitre par l'intégration de tels capteurs dans des puces à ADN sur de grandes échelles.

III.1 Intégration des nanonets de silicium au sein de capteurs d'ADN

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'intégration des nanonets de silicium au sein de capteurs d'ADN. Bien que des films minces d'oxyde de silicium peuvent être utilisés sans traitement particulier pour la détection de protons [1] et de gaz [2], la détection spécifique de molécules biologiques nécessite la présence d'une couche qui interagit avec la molécule cible. Une telle couche peut être obtenue par la modification chimique de la surface des échantillons étudiés. Cette modification, appelé fonctionnalisation de surface, est un domaine de recherche très actif en raison des grandes possibilités qu'offrent les matériaux fonctionnalisés pour la détection d'espèces biologiques [3,4]. C'est un processus qui dépend de la molécule cible à détecter et qui doit être effectué de manière reproductible et efficace sur les surfaces à étudier afin d'améliorer les performances des capteurs biologiques. Les étapes expérimentales (i) de fonctionnalisation des réseaux de nanofils de silicium, (ii) de greffage d'ADN et (iii) d'hybridation de l'ADN sont schématisées sur la Figure III-1 et décrites par la suite¹.

¹ **Serre P**, Ternon C, Stambouli-Séné V, Periwal P and Baron T 2013 Fabrication of silicon nanowire networks for biological sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical* **182** 390–5

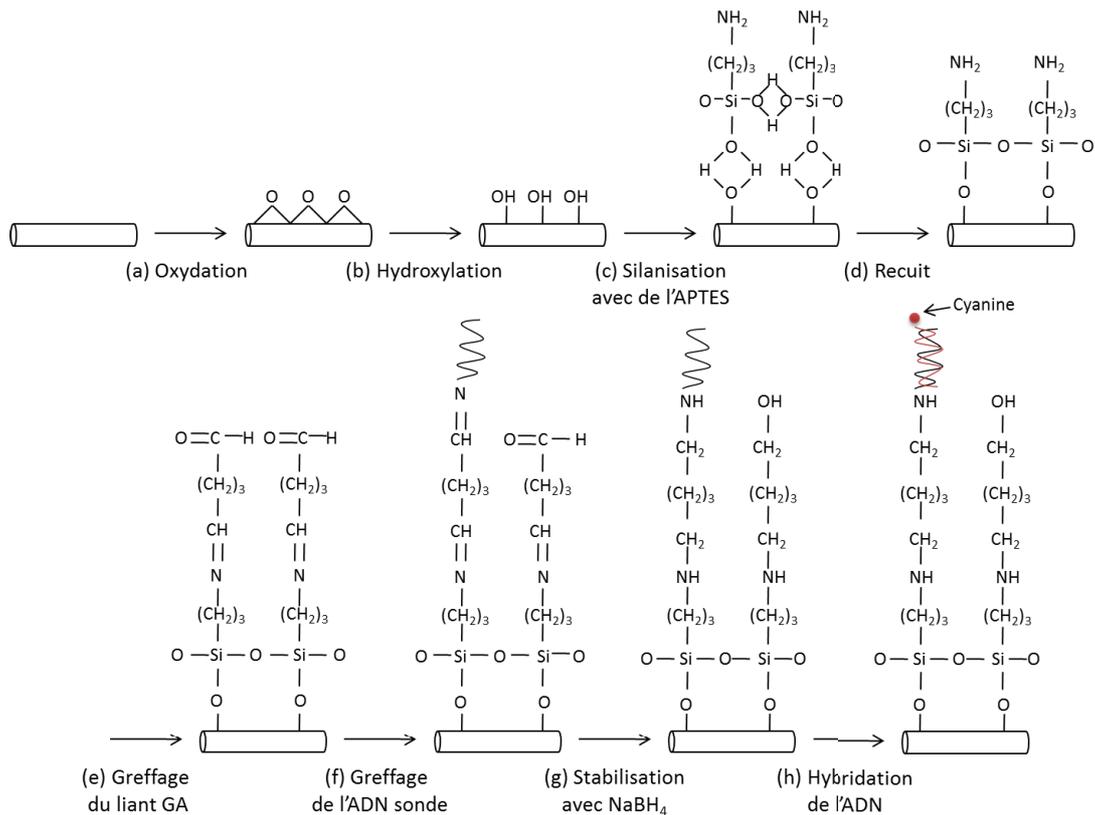


Figure III-1 : Étapes de l'immobilisation de l'ADN sur les nanonets de silicium et d'hybridation de l'ADN. (a) Oxydation de la surface des réseaux de nanofils de silicium, (b) hydroxylation, création de liaisons hydroxyles, (c) silanisation des nanofils hydroxylés par le (3-Aminopropyl)triéthoxysilane (APTES) et (d) réticulation des molécules de silane lors d'un recuit à 110°C, (e) réaction du greffage de l'agent liant, le glutaraldehyde (GA), sur les fonctions amines de l'APTES, (f) greffage de l'ADN sonde sur les nanonets de silicium fonctionnalisés et (g) traitement des sondes et du GA non appareillé avec des sondes dans une solution de borohydrure de sodium (NaBH₄) et (h) hybridation de l'ADN entre un brin sonde et un brin cible complémentaire marqué par un fluorophore, la cyanine Cy3.

III.1.1 Fonctionnalisation des nanonets de silicium

On recense dans la littérature différentes voies de fonctionnalisation de surface de silicium pour l'immobilisation de molécules biologiques. La plus courante est la modification du silicium par un organosilane afin d'introduire différents groupes fonctionnels tels que des thiols [5,6], des époxydes [7], des aldéhydes [8] ou des amines [9,10]. Les aminosilanes sont largement utilisés pour modifier les propriétés d'une surface de silicium et sont maîtrisés depuis plusieurs années par le LMGP [11]. C'est pour cela que dans ce travail, la fonctionnalisation des substrats et des nanonets de silicium, et plus précisément la fonctionnalisation de la couche d'oxyde natif qui recouvre les nanofils de silicium, a été réalisée par une silanisation avec un aminosilane.

Grâce à des études antérieures menées au LMGP, un protocole de fonctionnalisation a été mis au point, se décomposant en trois grandes étapes qui sont décrites en détails ci-dessous :

- (i) L'hydroxylation de la surface des nanofils de silicium (Figure III-1b).
- (ii) La silanisation de la surface des nanofils par un aminosilane (Figure III-1c).

- (iii) L'addition d'une molécule de liaison ou « cross-linker » faisant le lien entre le silane et l'ADN (Figure III-1e).

III.1.1.1 Hydroxylation

La première phase de la fonctionnalisation est l'hydroxylation de la surface des nanofils de silicium afin de créer des liaisons hydroxyle -OH qui permettent la réaction avec le silane. L'hydroxylation par solution Piranha (1/3 d' H_2O_2 et 2/3 de H_2SO_4) peut être utilisée [12,13], mais cette solution, très acide et très oxydante, peut détériorer les nanofils et corroder les métaux. La méthode utilisée dans ce travail est donc un traitement des surfaces par plasma d'oxygène qui permet la création de liaisons -OH à la surface des nanonets de silicium (Figure III-1a et b). Cette méthode expérimentale est détaillée en Annexe V.1.2.1, p164.

Afin de déterminer la bonne efficacité de ce traitement par plasma, des études de mouillabilité sont généralement effectuées [11]. En effet, le groupement polaire -OH, est hydrophile et induit une mouillabilité importante du substrat. Ce principe de mesure est très simple et rapide mais ne peut être utilisé dans le cas de nanonets de silicium. En effet, nous avons démontré que la géométrie des nanonets améliore les propriétés hydrophiles des échantillons étudiés et que plus les nanonets sont denses, plus la surface des réseaux est hydrophile². Par conséquent, aucune caractérisation n'a été effectuée après le processus d'hydroxylation.

III.1.1.2 Silanisation

L'hydroxylation est immédiatement suivie par l'étape de silanisation afin d'éviter la détérioration des liaisons hydroxyle qui sont très réactives. La fonctionnalisation par silanisation a été employée dès 1980 sur des surfaces d'oxyde de silicium, SiO_2 , par J. Sagiv [14] et est récemment très utilisée sur les nanofils de silicium pour la réalisation de capteurs biologiques [9,10,15,16]. Le silane le plus couramment utilisé pour le greffage de brins d'oligonucléotides est le 3-Aminopropyl-triéthoxysilane, APTES, [10,12,17,18] qui a été caractérisé par de nombreuses techniques d'analyses telles que des mesures d'ellipsométrie [19], d'angle de contact [20], d'imagerie AFM [20] ou de spectroscopie à rayons X (XPS) [21]. Dans ce travail, l'APTES a donc été choisi pour fonctionnaliser les nanonets de silicium et sa structure chimique est présentée sur la Figure III-2a.

² Ternon C, **Serre P**, Rey G, Holtzinger C, Periwal P, Martin M, Baron T, Stambouli V and Langlet M 2013 High aspect ratio semiconducting nanostructure random networks: highly versatile materials for multiple applications. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* **7** 919–23

Différents types de silanisation par l'APTES peuvent être effectués : (i) une silanisation en phase liquide dans des solvants tels que l'éthanol (méthode effectuée au LMGP jusqu'à présent) [11], l'acétone [22] et le toluène [19], ou (ii) une silanisation en phase vapeur [20,23]. Le problème de la silanisation en milieu liquide est la présence de phénomènes de capillarité qui limitent l'efficacité de la fonctionnalisation [4]. De plus, en présence de molécules d'eau, le silane a tendance à copolymériser formant ainsi des agrégats et menant à une couche de silane inhomogène [20]. Afin de s'affranchir des phénomènes de capillarité présents en milieu liquide, mais aussi dans le but de permettre une meilleure pénétration de l'APTES entre les nanofils des nanonets, une silanisation en phase vapeur, a été mise en place pendant cette thèse menant au greffage de l'APTES sur les nanonets de silicium (Figure III-1c). Ce processus en phase vapeur a été développé en collaboration avec Louis Fradetal, étudiant en thèse au LMGP et est détaillé en Annexe V.1.2.2, p164. Les échantillons silanisés ont ensuite été recuits à 110°C pendant 1h dans une étuve afin de permettre la réticulation des liaisons O-Si entre les différentes molécules du silane (Figure III-1d).

III.1.1.3 Greffage du liant

Suite à la silanisation avec l'APTES, la surface des échantillons se termine par une fonction amine (NH_2). L'ADN sonde utilisé présente également une terminaison amine qui a été greffée du côté 5' du brin (les séquences d'ADN sont décrites dans la partie suivante). Sachant que les groupes amine se repoussent entre eux, le glutaraldéhyde, GA, est souvent utilisé comme agent liant entre les aminosilanes et l'ADN [15,24–26]. Le GA est un composé organique de formule chimique $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, soluble dans l'eau, portant deux groupements aldéhyde (CHO). Sa structure chimique est présentée sur la Figure III-2b.

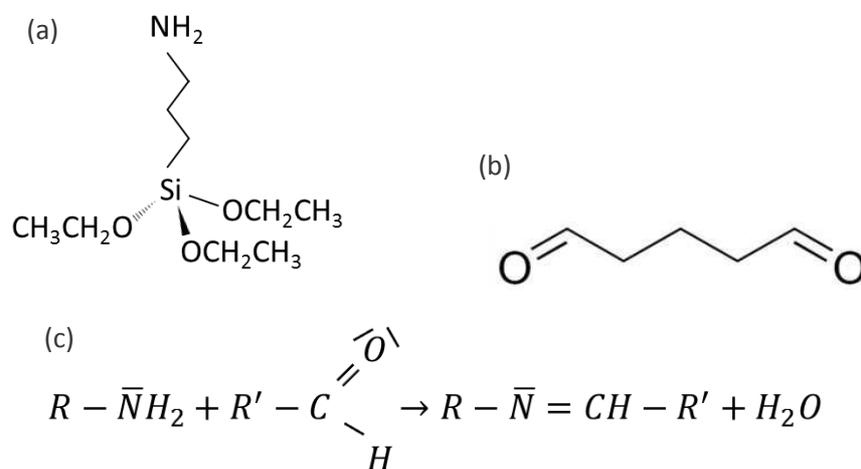


Figure III-2 : Structure chimique (a) du 3-Aminopropyl-triethoxysilane (APTES), aminosilane utilisé pour la fonctionnalisation de la surface des réseaux de nanofils de silicium et (b) du glutaraldéhyde (GA), servant de liant entre l'aminosilane et l'ADN. (c) Réaction chimique entre le groupe amine de l'APTES ou celui de l'ADN sonde et le groupe aldéhyde du GA.

Afin de greffer le GA à l'APTES (Figure III-1e) en vue de l'immobilisation de l'ADN sur les nanonets de silicium, les échantillons silanisés ont été placés dans une solution (pH 3) de 10% de GA (Sigma Aldrich G7651) dans de l'eau désionisée sous agitation à 25 rpm pendant 1h30 à température ambiante. Les fonctions amine étant très réactives vis-à-vis des fonctions aldéhyde, une réaction instantanée entre les fonctions amine du silane et les fonctions aldéhyde du liant GA se produit (Figure III-2c). Les échantillons ont ensuite été rincés à l'eau désionisée. A ce stade, la surface des nanonets de silicium est fonctionnalisée et est apte à immobiliser l'ADN.

III.1.2 Greffage, hybridation et dénaturation de l'ADN

Suite à la fonctionnalisation de surface des nanonets de silicium, les étapes à effectuer sont : (i) le greffage de l'ADN, (ii) l'hybridation de l'ADN et (iii) la dénaturation de l'ADN.

III.1.2.1 Les séquences d'ADN

Les séquences d'ADN utilisées dans ce projet, synthétisées par Biomers, sont présentées dans le Tableau III-1. Elles sont composées de 19 à 20 bases et ont donc une longueur de 6 nm [27]. Les séquences d'ADN cibles choisies impliquent une température de fusion, T_m , d'environ 53°C (d'après l'Equation I-1 p23, chapitre I).

Tableau III-1 : Séquences d'ADN utilisées dans cette étude

Rôle	Nom	Séquence
Brin sonde fluorescent	6-FAM-sADN	5'-NH ₂ -TTTTT GAT AAA CCC ACT CTA -6-FAM-3'
Brin sonde	sADN	5'-NH ₂ -TTTTT GAT AAA CCC ACT CTA -3'
Brin cible Ct	Ct-cADN	3'-AC CTA TTT GGG TGA GAT AC-Cy3-5'
Brin avec 1 bm	1bm-cADN	3'-AC CTA TTT GCG TGA GAT AC-Cy3-5'
Brin avec 2 bm	2bm-cADN	3'-AC CTA TTT GCA TGA GAT AC-Cy3-5'
Brin non Ct	nonCt-cADN	3'-AC TGG CGC AAT CAC TCT AC-Cy3-5'

Les brins sondes sont fonctionnalisés en 5' avec un groupement amine, NH₂, qui permet d'immobiliser l'ADN sonde avec le glutaraldéhyde par le biais de liaisons covalentes selon la réaction présentée sur la Figure III-2c. Cinq bases thymine (T), appelées espaceurs, ont pour but d'éloigner du substrat le brin d'ADN à détecter. Cela permet ainsi d'accroître les degrés de liberté des molécules d'ADN immobilisées et d'augmenter leur accessibilité pour l'hybridation [28,29].

Afin d'étudier l'immobilisation de l'ADN sur les nanonets de silicium par microscopie à fluorescence, nous avons utilisé l'ADN sonde marquée par le fluorophore 6-fluorescéine amedite

maléimide (6-FAM maléimide). Sa structure chimique et ses spectres d'absorption et d'émission sont présentés sur la Figure III-3a et b. Ce fluorophore porte un groupement monomaléimide destiné à réaliser la liaison avec l'ADN sonde (6-FAM-sADN). L'excitation de cette molécule fluorescente a été effectuée à une longueur d'onde de 494 nm et le signal d'émission a été mesuré à 521 nm. Le principe de la microscopie à fluorescence est détaillé en Annexe V.2.2.3, p174.

Pour l'étude de l'hybridation et la dénaturation de l'ADN sur les nanonets de silicium par microscopie à fluorescence, le brin sonde non marqué a été utilisé (sADN) tandis que les brins cibles ont été marqués en 5' par le fluorophore cyanine (Cy3) dont la structure chimique et les spectres d'absorption et d'émission sont présentés sur la Figure III-3c et d. Cette molécule fluorescente, de la famille des carbocyanines, est largement utilisée pour le marquage des biomolécules telles que les brins d'oligonucléotides et les protéines [3,17,30–32]. La molécule Cy3 est excitée à une longueur d'onde de 550 nm et retourne à son état fondamental en émettant à une longueur d'onde de 570 nm. Il est à noter que les brins cibles ont une orientation antiparallèle aux brins sondes.

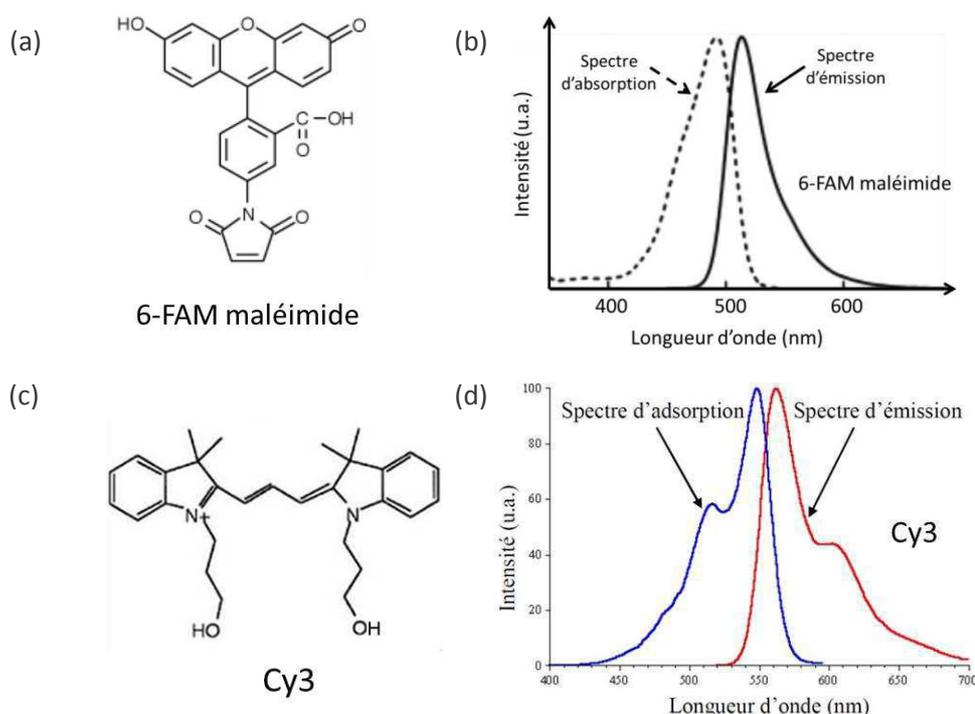


Figure III-3 : (a, c) Structure chimique des fluorophores utilisés dans ce projet avec (b, d) leur spectres d'absorption et d'émission : (a) et (b) 6-fluorescéine amedite maléimide (6-FAM maléimide) et (c) et (d) cyanine 3 (Cy3).

Le brin d'ADN sonde greffé est complémentaire du brin d'ADN cible (Ct-cADN) que l'on souhaite détecter par fluorescence. Dans le but de déterminer la sélectivité des capteurs d'ADN à base de nanonets de silicium, trois autres brins d'ADN marqués par la molécule Cy3 ont également été utilisés : deux séquences avec une ou deux bases non complémentaire de l'ADN sonde (1 base

mismatch, 1bm-cADN et 2 bases mismatch, 2bm-cADN) et enfin une séquence totalement non complémentaire de l'ADN sonde (nonCt-cADN).

III.1.2.2 Greffage de l'ADN sonde

(i) Mode opératoire

Suite à la fonctionnalisation des nanonets de silicium, l'ADN sonde a été greffé sur les échantillons par la réaction chimique, illustrée sur la Figure III-2c, entre la fonction amine de l'ADN sonde et l'extrémité aldéhyde libre du glutaraldéhyde (Figure III-1f). Pour cela, une solution d'ADN sonde de concentration 10 μM a été réalisée dans du phosphate de sodium 0,3 M (pH 9). 3 μL de cette solution d'ADN sonde ont alors été déposés manuellement à la surface des nanonets de silicium et les échantillons ont été laissés au repos 2h à température ambiante.

Un traitement des sondes a ensuite été réalisé par une solution de borohydrure de sodium (NaBH_4) à 0,09 M pendant 1h. Ce traitement permet d'une part de stabiliser les liaisons imine $\text{CH}=\text{N}$ en liaisons amine $\text{CH}_2\text{-NH}$ et d'autre part de réduire les terminaisons aldéhyde CHO non appareillées du GA en fonctions alcool $\text{CH}_2\text{-OH}$ [33] (Figure III-1g). Afin d'éliminer les brins d'ADN sonde non greffés, un rinçage du NaBH_4 a été effectué dans des bains successifs sans traitement aux ultrasons, de 5 minutes chacun, d'eau désionisée, d'un détergent anionique puissant (0,2% en masse de SDS : sodium dodecyl sulfate) et d'eau désionisée.

(ii) Validation du procédé d'immobilisation de l'ADN sonde

L'immobilisation de l'ADN sonde sur la structure étudiée par des liaisons covalentes est une étape essentielle dans le développement des capteurs à ADN. En effet, il est nécessaire de stabiliser les molécules immobilisées afin de parvenir à une forte sensibilité et sélectivité des dispositifs. Un contrôle de l'immobilisation de l'ADN sonde sur les réseaux de nanofils de silicium a donc été effectué à l'aide des brins d'ADN sonde marqués par la 6 FAM. La Figure III-4 présente le micrographe de fluorescence obtenu sur les réseaux de nanofils de silicium après le greffage des brins d'ADN sonde et après rinçage. Un signal de fluorescence est observé et mesuré sur ce micrographe ce qui suggère une bonne efficacité de l'immobilisation de l'ADN sonde sur les nanonets de silicium. Nous confirmons ainsi que le procédé de greffage de l'ADN est bien adapté aux nanonets de silicium.

Suite à l'ensemble des étapes de fonctionnalisation et greffage, la réalisation du capteur d'ADN à base des réseaux de nanofils de silicium est achevée et le capteur peut être utilisé pour la détection de l'hybridation de l'ADN.

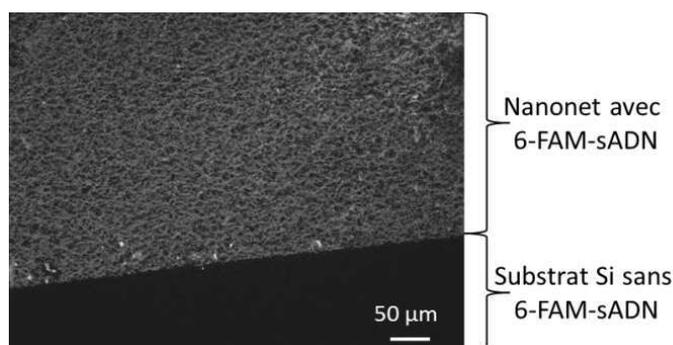


Figure III-4 : Micrographe de fluorescence obtenu après greffage de l'ADN sonde marqué par le fluorophore 6-FAM (6-FAM-sADN) sur les nanonets de silicium. Le signal de fluorescence observé valide l'immobilisation de l'ADN sonde sur les réseaux de nanofils de silicium.

III.1.2.3 Hybridation de l'ADN

Dans ce travail, une solution d'ADN cible a été réalisée dans une solution d'hybridation de pH 7, constituée de tampon phosphate (PBS, 0,1 M) et de chlorure de sodium (NaCl, 0,5 M) dans de l'eau désionisée. L'ajout du NaCl permet de contrôler les forces ioniques et ainsi l'hybridation de l'ADN cible complémentaire à la sonde. Dans ce projet, des solutions d'ADN cibles de concentrations variant de 0,2 nM à 30 μM ont été réalisées. 3 μL de solution d'ADN cible ont été déposés à la surface des nanonets de silicium et étalés sur les échantillons à l'aide d'une fine lamelle (hibrislip®). Les nanonets ont ensuite été placés dans une chambre humide et mis à l'étuve à 42°C, température légèrement inférieure à la température de fusion afin de favoriser l'hybridation de l'ADN, pendant 45 minutes (Figure III-1h). Un rinçage post hybridation a été effectué pour améliorer la sélectivité du capteur en éliminant toutes les cibles non hybridées. Pour cela, les échantillons ont été plongés 2 minutes dans une solution de SSC 2X (solution de citrate de sodium de pH 7,3 et composée de 0,3 M de NaCl et 0,03 M de citrate de sodium, de Fluka) et 2 minutes dans une solution de SSC 0,2X.

Après l'étape d'hybridation, il est important de stocker les échantillons dans le noir afin d'éviter la détérioration du fluorophore au contact de la lumière. Par ailleurs, il est possible de régénérer le détecteur en dénaturant l'ADN pour revenir à un dispositif à ADN avec un simple brin.

III.1.2.4 Dénaturation de l'ADN

Dans cette thèse, deux méthodes de dénaturation ont été employées. La première consiste à plonger les échantillons avec l'ADN hybridé dans une solution alcaline (soude, NaOH, 0,1M), pendant 1h. Cette solution basique de pH 13 rompt les liaisons hydrogène entre les brins d'ADN entraînant sa dénaturation [11]. La deuxième méthode dissocie l'ADN hybridé par dénaturation thermique [34] dans de l'eau désionisée (EDI). Le chauffage de l'ADN permet de casser les liaisons

hydrogène entre les bases des oligonucléotides et ainsi obtenir de simples brins d'ADN. Deux températures ont été testées dans cette étude : (i) 60°C, légèrement au-dessus de la température de fusion ($T_m = 53^\circ\text{C}$) et (ii) 90°C, température bien au-dessus de la température de fusion permettant d'obtenir en théorie 100% de simples brins d'ADN. Après chaque étape d'hybridation ou de dénaturation, les échantillons ont été analysés par microscopie à fluorescence.

III.2 Avantages et inconvénients des nanonets de silicium pour la détection de l'ADN par fluorescence

Au sein du LMGP, l'hybridation de l'ADN a déjà été détectée sur des films minces de SiO_2 [35], de SnO_2 dopé Sb [11,33], de CdIn_2O_4 [33,36], de SnO_2 nanoporeux [37] ou plus récemment sur des nanopiliers de carbure de silicium [21]. A notre connaissance, l'utilisation de nanonets de silicium comme surface active du capteur d'ADN est une problématique innovante. Dans cette partie, les avantages des réseaux de nanofils de silicium pour la détection de l'ADN par fluorescence sont exposés ainsi que leurs inconvénients.

III.2.1 Fluorescence discrète exacerbée par les nanofils

La procédure d'immobilisation de l'ADN décrite dans la section III.1.2.2 de ce chapitre a été appliquée (i) sur des réseaux de nanofils de densité $27 \times 10^6 \text{ NF.cm}^{-2}$, transférés sur un substrat de silicium et (ii) sur le substrat plan de silicium sans nanonet. La procédure d'hybridation a été effectuée avec $1 \mu\text{M}$ d'ADN cible, complémentaire de la sonde, et marqué par le fluorophore Cy3. Le micrographe de fluorescence obtenu par microscopie à épifluorescence est présenté sur la Figure III-5a.

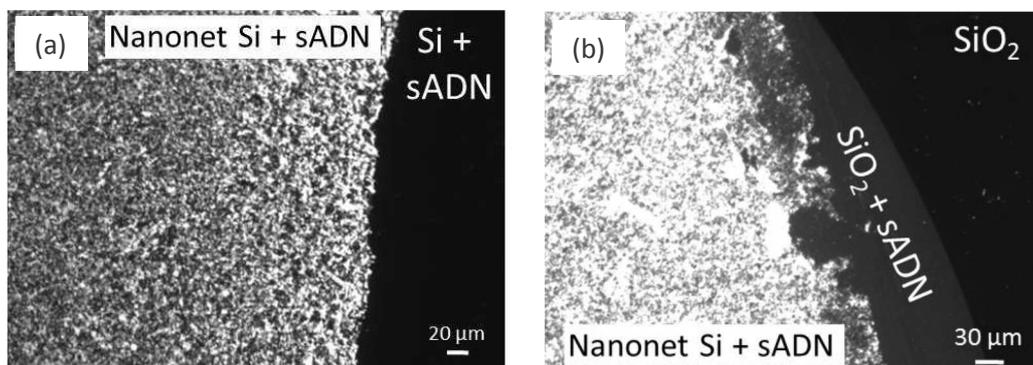


Figure III-5 : Micrographes de fluorescence obtenu par microscopie à épifluorescence après hybridation de $1 \mu\text{M}$ d'ADN cible marqué par Cy3 et complémentaire de la sonde (sADN) sur un nanonet de silicium de densité $27 \times 10^6 \text{ NF.cm}^{-2}$ transféré sur un substrat (a) de silicium et (b) de silicium recouvert d'une couche de 44 nm d'épaisseur d'oxyde de silicium (Si-SiO_2).

Nous pouvons observer sur ce micrographe un fort contraste de fluorescence entre deux régions distinctes :

- (i) sur la gauche du micrographe, le nanonet de silicium présente un signal de fluorescence intense.
- (ii) sur la droite du micrographe, le substrat de silicium apparaît avec une couleur noire et présente un signal de fluorescence très faible.

Afin de s'assurer que le signal de fluorescence provient effectivement de l'hybridation de l'ADN, deux expériences complémentaires ont été réalisées en utilisant : (i) le tampon d'hybridation sans ADN cible et (ii) l'ADN cible, mais sans avoir immobilisé auparavant l'ADN sonde sur les nanonets de silicium. Dans ces deux cas, aucun signal de fluorescence n'est détecté. Ces résultats démontrent clairement que l'hybridation de l'ADN cible marqué par un fluorophore avec son brin d'ADN sonde complémentaire s'est bien produite sur les réseaux de nanofils de silicium et qu'il est possible de la détecter par microscopie à fluorescence³. Ainsi, nous venons de mettre en évidence que les nanonets de silicium peuvent être utilisés comme surface active de capteurs d'ADN dont la détection de l'hybridation de l'ADN est réalisée par microscopie à fluorescence.

Par ailleurs, nous pouvons observer sur le micrographe de la Figure III-5a que le signal de fluorescence sur les nanonets de silicium est discret et est plus intense sur les nanofils par rapport au substrat plan. En effet, l'intensité de fluorescence est très élevée sur les nanofils (1560 ± 100 u.a.), alors qu'elle est très faible sur le substrat plan (15 ± 5 u.a.). Ainsi, le signal de fluorescence est amplifié de deux ordres de grandeur lorsqu'un nanonet de silicium est ajouté sur un substrat plan de silicium.

Afin de confirmer cette amplification, la même étude a été réalisée en utilisant un substrat de silicium recouvert de 44 nm d'oxyde de silicium (SiO_2). De nouveau, le micrographe de fluorescence de la Figure III-5b confirme l'exacerbation de fluorescence sur les nanonets de silicium par rapport au substrat plan (substrat de Si- SiO_2). En effet, nous pouvons observer sur ce micrographe de fluorescence trois zones distinctes (de gauche à droite de la Figure III-5b) :

- (i) Les nanonets de silicium avec de l'ADN sonde immobilisé (sADN) qui présentent une forte intensité de fluorescence (2200 ± 200 u.a.).
- (ii) Le substrat de SiO_2 avec également de l'ADN sonde greffé montre un faible signal de fluorescence (475 ± 100 u.a.).
- (iii) Le substrat SiO_2 sans ADN sonde avec aucun signal de fluorescence mesuré.

³ **Serre P**, Ternon C, Stambouli-Séné V, Periwal P and Baron T 2013 Fabrication of silicon nanowire networks for biological sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical* **182** 390–5

Dans ce cas, le signal de fluorescence est amplifié de moins d'un ordre de grandeur en présence de nanonets de silicium. Cette exacerbation du signal de fluorescence sur les réseaux de nanofils par rapport au substrat plan dépend donc du substrat utilisé et peut être expliquée par deux phénomènes : (i) l'augmentation de la surface spécifique et (ii) l'amélioration des interférences optiques avec l'ajout des nanonets. Ces deux phénomènes seront abordés plus en détails dans la partie III.3 de ce chapitre.

III.2.2 Amélioration de la limite de détection

La limite de détection est définie comme la concentration minimale d'ADN mesurable par fluorescence. Afin d'étudier l'évolution de la limite de détection avec la densité de nanofils, nous avons effectué des mesures de fluorescence après hybridation de l'ADN cible de faible concentration (200 pM à 10 nM) sur des réseaux transférés sur un substrat de silicium et de densités de nanofils différentes. La Figure III-6a présente l'intensité de fluorescence mesurée en fonction de la concentration d'ADN cible pour des densités de nanofils dans les nanonets de 16×10^6 NFs.cm⁻², 27×10^6 NFs.cm⁻², 90×10^6 NFs.cm⁻² et 118×10^6 NFs.cm⁻². Nous pouvons observer que l'intensité de fluorescence décroît quand la concentration d'ADN cible diminue et que cette décroissance dépend de la densité de nanofils. Le signal de fluorescence émis par un nanonets de silicium non fonctionnalisés étant de 3 u.a., nous avons pu conclure qu'un signal de fluorescence d'intensité inférieure à 3 u.a. n'est pas significatif. Il est donc possible de tracer la limite de détection de l'ADN en fonction de la densité de nanofils dans les nanonets (Figure III-6b). Nous remarquons sur cette figure que la limite de détection s'abaisse lorsque la densité de nanofils augmente. En effet pour des nanonets de densités 118×10^6 NFs.cm⁻², la plus faible concentration d'ADN détectée par fluorescence est de 500 pM alors que pour des nanonets de densités 27×10^6 NFs.cm⁻², cette concentration est d'un ordre de grandeur supérieur (5 nM). Nous verrons par la suite que cette variation de l'intensité de fluorescence avec la densité de nanofils est due à un effet géométrique et à un effet optique.

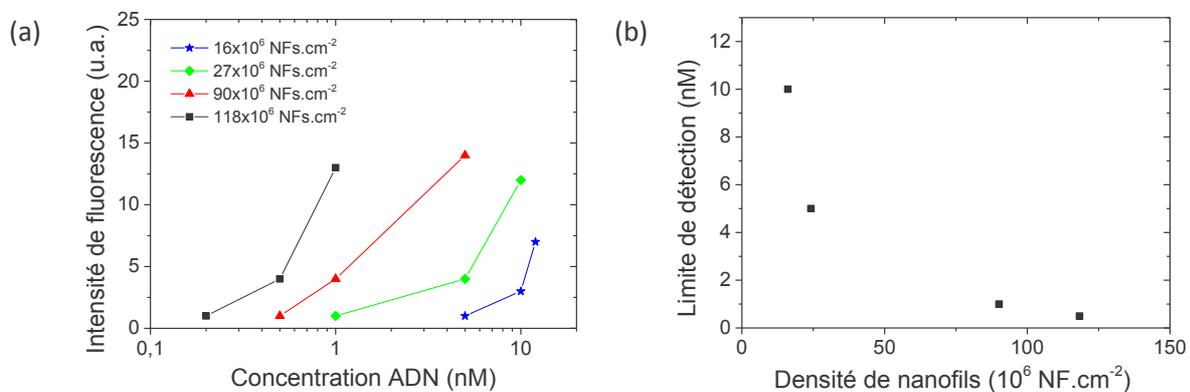


Figure III-6 : (a) Intensité de fluorescence en fonction de la concentration d'ADN cible après hybridation de l'ADN sur des nanonets de silicium de différentes densités de nanofils. (b) Limite de détection de l'hybridation de l'ADN cible complémentaire à l'ADN sonde en fonction de la densité de nanofils de silicium dans les nanonets.

Jusqu'à présent, l'utilisation des nanonets de silicium pour la détection de l'hybridation de l'ADN par fluorescence a montré de nombreux avantages par rapport aux substrats plans, avec une amélioration de l'intensité de fluorescence sur les réseaux de nanofils et une amélioration de la limite de détection en augmentant la densité de nanofils dans les nanonets. Cependant, quelques inconvénients sont apparus lors de l'étude de la dénaturation de l'ADN sur les nanonets de silicium.

III.2.3 Complexité du recyclage

Le recyclage d'un capteur d'ADN est défini comme le nombre de cycles d'hybridation/dénaturation que le capteur d'ADN peut subir sans perte de ses propriétés. Dans le cas d'une détection par fluorescence, la dénaturation de l'ADN doit amener à une intensité de fluorescence proche de zéro. Après une deuxième hybridation, cette intensité de fluorescence doit revenir à sa valeur d'origine avant hybridation. Un capteur d'ADN est recyclable et non endommagé tant que des cycles hybridation/dénaturation de l'ADN peuvent se poursuivre sans perte de signal.

Dans cette partie, nous présentons les résultats de recyclage pour des nanonets de silicium de densité 90×10^6 NFs.cm⁻² lorsque les méthodes de dénaturation alcaline (NaOH, 0,1M, 1h) et thermiques (90°C ou 60°C, 5 min) sont employées. La dénaturation de l'ADN étant un procédé totalement réversible, c'est-à-dire, entraînant des cycles de dénaturation/hybridation de l'ADN sans perte de signal entre les différentes étapes du cycle [38], la cause principale de la détérioration des capteurs est due à la couche active du capteur, ici les nanonets de silicium silanisés à l'APTES, qui supporte mal la traitement de dénaturation.

La Figure III-7 illustre trois cycles d'hybridation/dénaturation successifs de l'ADN en montrant les variations de l'intensité de fluorescence après chaque étape du cycle lorsque la dénaturation est réalisée dans une solution de NaOH 0,1M (Figure III-7a) ou quand la dénaturation est assistée par augmentation de la température à 90°C (Figure III-7b) ou 60°C (Figure III-7c).

Sur la Figure III-7, nous pouvons remarquer que l'immersion dans une solution alcaline (NaOH) est la méthode la plus efficace pour la dénaturation de l'ADN. En effet, même si elle n'est pas complète, la dénaturation par NaOH entraîne un signal de fluorescence de seulement 15% du signal obtenu après hybridation (Figure III-7a). En revanche, la dénaturation assistée par température à 90°C et à 60°C dans l'EDI est deux à quatre fois moins efficace que celle par NaOH, entraînant un signal de fluorescence d'environ 30% et 60% (à 90°C et 60°C, respectivement) du signal obtenu après hybridation (Figure III-7b et c). La mauvaise efficacité de la dénaturation à 60°C peut être due au fait que cette température est trop proche de la température de fusion des brins d'ADN étudiés ($T_m = 53^\circ\text{C}$) et n'entraîne donc pas la dissociation de tous les brins d'ADN. En effet, à la température de fusion, seulement 50% des brins d'ADN sont dissociés (Figure I-15 p25, chapitre I).

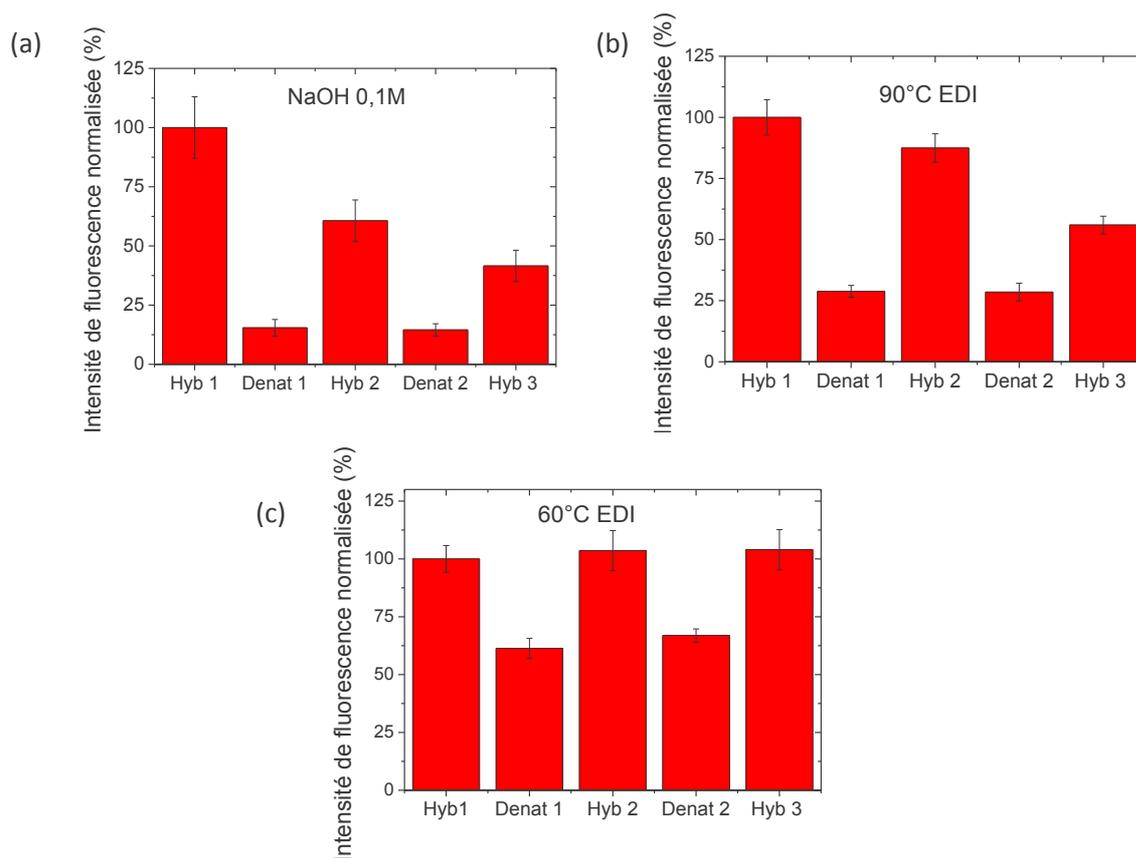


Figure III-7 : Intensité de fluorescence, normalisée par rapport à l'intensité mesurée après la première hybridation, de capteurs d'ADN à base de nanonets de silicium de densité de nanofils 90×10^6 NFs.cm⁻² lors de 3 cycles d'hybridation (Hyb) /dénaturation (Denat) de l'ADN quand la dénaturation a été réalisée (a) dans une solution de NaOH 0,1M et (b) et (c) dans de l'eau désionisée (EDI) à une température de 90°C et 60°C respectivement. Les barres de variabilité décrivent les variations des valeurs d'intensité de fluorescence d'une zone à l'autre d'un même nanonet et d'un nanonet à l'autre pour une même étape d'hybridation ou de dénaturation.

Cependant, les hybridations successives effectuées après la dénaturation au NaOH conduisent à une diminution du signal de fluorescence : environ 60% de l'intensité de fluorescence initiale est obtenue après la deuxième hybridation et seulement 40% de ce signal après la troisième hybridation (Figure III-7a). Ce phénomène est attribué à la gravure de l'oxyde de silicium par attaque chimique par la solution de NaOH [39] qui entraîne la perte de la fonctionnalisation de surface des nanonets de silicium et donc réduit la quantité d'ADN sonde à la surface du capteur. Par conséquent, même si le traitement par NaOH est bien adapté pour la dénaturation de l'ADN, ce processus ne permet pas une bonne réutilisation des capteurs.

Concernant les hybridations successives effectuées après dénaturation assistée par température à 90°C dans de l'EDI, nous observons comme pour la dénaturation au NaOH, une diminution du signal de fluorescence par rapport à l'intensité initiale d'environ 15% après la deuxième hybridation et de 45% après la troisième hybridation (Figure III-7b). Cette diminution est attribuée à la dissolution du silane, l'APTES, servant à la fonctionnalisation de surface des nanonets de silicium et traduit la faible efficacité du recyclage des capteurs d'ADN dont la dénaturation est

réalisée à 90°C dans de l'eau désionisée. En effet, il a été démontré que dans l'eau désionisée, à des températures élevées, l'hydrolyse des liaisons siloxane se produit entraînant la dissolution du silane [23].

Contrairement aux résultats précédents, lorsque la dénaturation de l'ADN est assistée par une température à 60°C dans l'eau désionisée, l'intensité de fluorescence retrouve sa valeur initiale après la deuxième et troisième hybridation (Figure III-7c). En effet, on observe que les capteurs d'ADN à base de nanonets de silicium peuvent subir au moins trois cycles d'hybridation/dénaturation sans perte significative de l'intensité de fluorescence (inférieure à 2%). Diminuer la température de dénaturation permet donc de minimiser la dissolution du silane et empêche donc de détériorer les capteurs d'ADN étudiés. Cependant, la dénaturation est loin d'être totale, ce qui signifie que le traitement à 60°C ne permet pas non plus une bonne réutilisation des capteurs.

Ce résultat est encourageant dans la recherche de capteurs recyclables. Cependant, des études complémentaires sont envisagées afin d'optimiser le processus de dénaturation des capteurs d'ADN à base de réseaux de nanofils de silicium en modifiant la température, la force ionique de la solution ou en y ajoutant des détergents pour la dénaturation de l'ADN.

III.3 Mécanismes à l'origine de l'exacerbation du signal de fluorescence sur les nanonets de silicium

Nous avons vu dans la partie précédente que le signal de fluorescence sur les nanonets de silicium est discret et exacerbé sur les nanofils (Figure III-5). Afin, d'étudier plus en détails l'amélioration de la réponse de fluorescence sur les réseaux de nanofils de silicium, des images de fluorescence de meilleure résolution ont été prises au microscope confocal sur un capteur d'ADN à base de nanonets de silicium de densité 27×10^6 NFs.cm⁻² transféré sur un substrat de silicium, après hybridation avec l'ADN cible de concentration 1 µM (Figure III-8a). Nous pouvons facilement observer sur cette image des différences d'intensité de fluorescence entre le substrat de silicium qui est totalement sombre et le nanonets de silicium présentant un signal de fluorescence localisé sur les nanofils et sur lequel nous avons mesuré une moyenne d'intensité de fluorescence 100 fois plus élevée que sur le substrat de silicium (Figure III-8b). Par ailleurs, nous remarquons également que le signal de fluorescence obtenu sur les nanonets semble plus intense au niveau des jonctions entre nanofils. Nous pouvons donc confirmer que la fluorescence est discrète et exacerbée par les nanonets de silicium par rapport au substrat plan. Les raisons de cette amélioration peuvent être, d'une part, liées à l'augmentation de la surface spécifique avec l'ajout des nanonets, et d'autre part, liées à l'optimisation des interférences optiques grâce aux réseaux de nanofils. Ces mécanismes sont discutés dans cette partie.

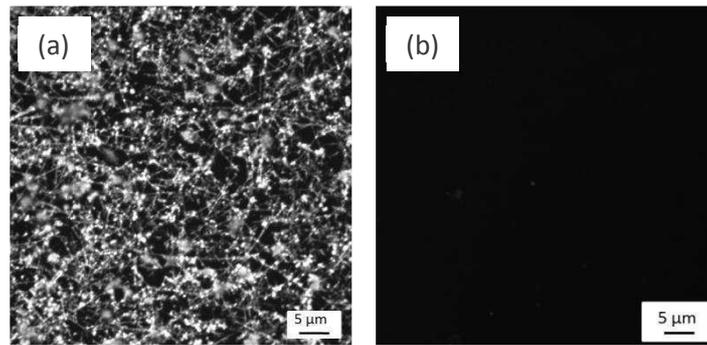


Figure III-8 : Images de fluorescence capturées par un microscope confocal après hybridation de $1 \mu\text{M}$ d'ADN cible marqué par Cy3 et complémentaire à la sonde (a) sur un nanonets de silicium de densité $27 \times 10^6 \text{ NF} \cdot \text{cm}^{-2}$ transféré sur un substrat de silicium et (b) sur un substrat plan de silicium. Le signal de fluorescence observé sur les nanonets est discret et exacerbé sur les nanofils avec une intensité plus élevée au niveau des jonctions entre nanofils.

III.3.1 Effet de la surface spécifique des nanonets

L'amélioration de la fluorescence observée sur les nanonets de silicium (Figure III-8) peut tout d'abord être expliquée par la plus grande surface spécifique des nanofils par rapport à celle du substrat plan. En effet, comme illustré sur la Figure III-9, une surface spécifique élevée permet d'augmenter la quantité d'ADN sonde immobilisé et donc le nombre de sites disponibles pour la reconnaissance entre l'ADN sonde et l'ADN cible [40]. B.R. Murthy *et al.* ont également démontré l'amélioration du signal de fluorescence sur des nanopiliers de silicium par rapport à des substrats plan d'oxyde de silicium en pointant l'effet bénéfique de la surface spécifique élevée des nanopiliers [41].

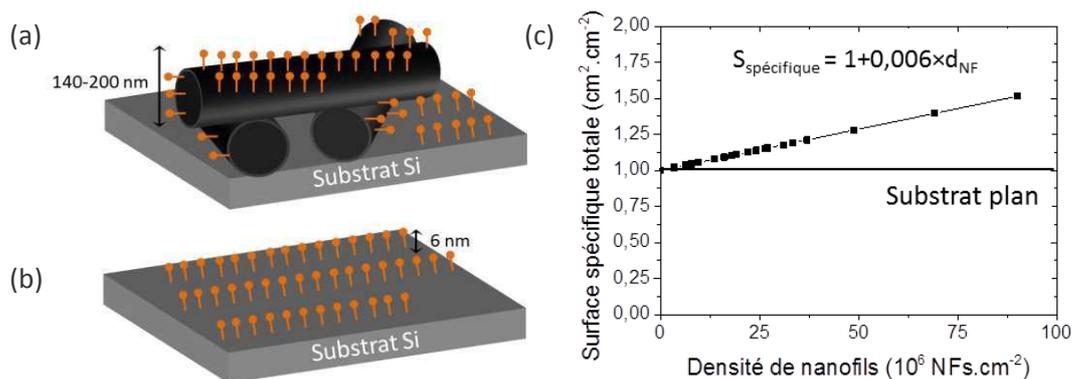


Figure III-9 : (a) et (b) Schémas mettant en évidence l'augmentation de la concentration de brins d'ADN immobilisés (en orange) sur des surfaces spécifiques plus élevées. Les échelles de ces schémas ne correspondent pas à la réalité mais permettent une meilleure clarté des phénomènes en jeu. (c) Variation de la surface spécifique totale des échantillons étudiés, sur une surface de 1 cm^2 , en fonction de la densité de nanofils dans les nanonets.

Pendant, la surface spécifique élevée des nanostructures ne suffit pas à expliquer le facteur 100 mesuré entre l'intensité de fluorescence sur les nanonets de silicium et celle obtenue sur le substrat plan de silicium (Figure III-8). En effet, en supposant que seule la moitié supérieure des nanofils est exposée aux molécules d'ADN, nous avons tracé la surface spécifique totale des

échantillons étudiés sur une surface de 1 cm^2 , en fonction de la densité de nanofils dans les nanonets (Figure III-9c). Nous pouvons observer sur ce graphe que la surface spécifique pour les nanonets les plus denses élaborés dans ce projet n'est multipliée que par un facteur 1,5 par rapport à un substrat plan sans nanonet. De plus, pour les nanonets de densité $27 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$, la surface spécifique n'est multipliée que par 1,15 par rapport à une surface plane, ce qui est négligeable par rapport à l'augmentation de deux ordres de grandeur de l'intensité de fluorescence observée sur les nanonets.

En plus de l'augmentation de surface spécifique, la géométrie des nanonets permet de placer les fluorophores dans une région comprise entre 0 et 200 nm au-dessus de la surface du substrat de silicium (Figure III-9a), ce qui optimise les interférences optiques. Cet aspect optique est discuté plus en détails dans la partie suivante.

III.3.2 Rôle des interférences optiques

Les substrats utilisés dans cette étude (principalement des couches minces sur silicium), impliquent la présence d'un miroir (surface totalement réfléchissante) au voisinage des fluorophores, ce qui se traduit par des phénomènes d'interférences. Après un rappel théorique sur les interférences optiques, nous expliquons comment ces interférences influent sur les signaux de fluorescence observés en fonction du substrat utilisé.

III.3.2.1 Théorie

Lorsque plusieurs ondes lumineuses cohérentes se propagent dans un milieu, elles interagissent entre elles et donnent lieu à des phénomènes optiques, différents d'une simple superposition. Si ces ondes vibrent en phase, l'amplitude de l'onde résultante est supérieure à la somme des ondes et l'interférence des ondes est dite constructive. Au contraire, si les ondes vibrent en opposition de phase, l'amplitude de l'onde résultante est inférieure à la somme des ondes et l'interférence des ondes est dite destructive.

Ainsi, l'apparition d'interférences au sein d'un système optique nécessite la présence de deux ou plusieurs sources lumineuses cohérentes. Une configuration menant à la formation d'interférences se rencontre lorsqu'une source lumineuse est placée près d'un miroir, surface réfléchissante. Ces ondes lumineuses peuvent alors atteindre le point d'observation soit par un trajet direct, soit par réflexion sur le miroir. Outre la différence de chemin optique entre ces deux trajets, il faut tenir compte du déphasage de π qui apparaît lors de la réflexion sur le miroir [42]. De manière générale, lorsqu'une onde se propageant dans un milieu tombe sur un milieu d'indice de réfraction plus élevé, l'onde réfléchit subit un déphasage de π par rapport à l'onde incidente et l'onde

transmise ne subit pas de déphasage. Par ailleurs, il ne se produit aucun déphasage à la réflexion si le deuxième milieu a un indice de réfraction moins élevé que le premier. L'intensité du signal de fluorescence émis par des fluorophores se trouvant à proximité d'un substrat réfléchissant peut donc être fortement modifiée par des interférences résultant de la réflexion de l'onde émise sur le substrat.

(i) Cas d'un système plan sans nanonet

De nombreuses études ont été réalisées afin d'améliorer le signal de fluorescence émis par différentes molécules fluorescentes et notamment par le fluorophore cyanine [11,43–46]. Ces techniques d'amélioration consistent à recouvrir le substrat de silicium miroir par une couche mince d'oxyde de silicium dans le but d'optimiser le couplage entre les fluorophores et les ondes lumineuses se propageant dans le milieu étudié. La Figure III-10 schématise un système optique constitué d'un substrat miroir recouvert d'une couche d'oxyde de silicium dans lequel des réflexions multiples ont lieu impliquant l'apparition d'interférences optiques. Sur cette figure, les phénomènes entrant en jeu pour l'excitation sont présentés en noir (avec une flèche) et ceux pour l'émission, en rouge (avec deux flèches). Par commodité, nous nous intéresserons uniquement aux phénomènes d'émission sachant que les mêmes se produisent pour l'excitation.

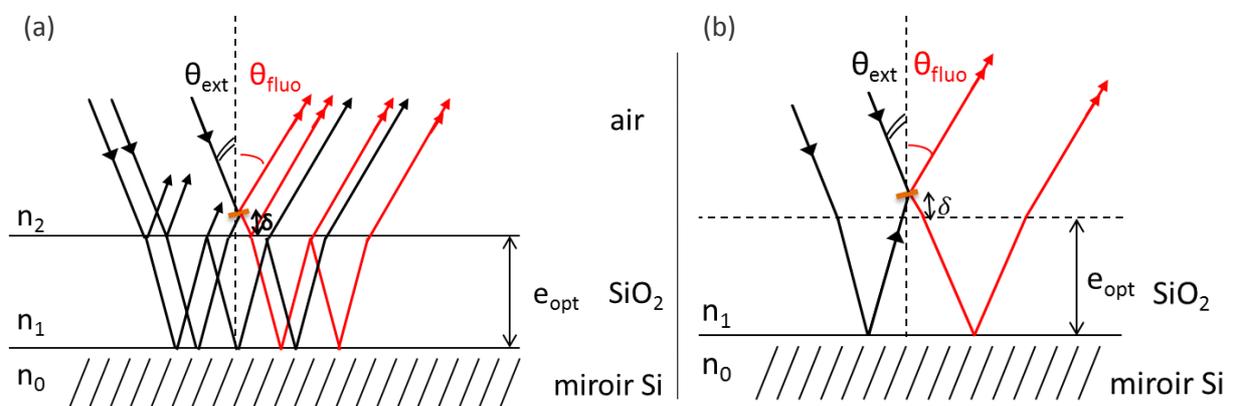


Figure III-10 : Représentations schématiques d'un système optique constitué d'un substrat miroir recouvert d'une couche d'oxyde de silicium (SiO_2) avec une molécule fluorescente (en orange) située à une distance e_{opt} , du miroir de silicium. (a) Modèle optique tenant en compte la réflexion et réfraction à l'interface entre l'air et le diélectrique et (b) modèle simplifié tenant seulement en compte la réflexion sur le silicium. Les indices de réfraction des différents milieux sont notés n_0 , n_1 et n_2 . Les faisceaux incidents d'excitation de la molécule fluorescente sont schématisés à un angle θ_{ext} du plan d'incidence et les faisceaux d'émission de fluorescence sont à un angle de θ_{fluo} de ce plan.

Sur la Figure III-10a, nous pouvons observer la réflexion et la réfraction à la surface du diélectrique (SiO_2) et la réflexion à l'interface entre le diélectrique et le silicium. La Figure III-10b, quant à elle, présente le cas simplifié dans lequel les phénomènes de réflexion à l'interface entre l'air et le diélectrique sont négligés. Généralement, l'ensemble des articles de la littérature négligent ces

phénomènes de réflexion multiples à l'interface SiO₂/air, pour ne tenir compte que de la réflexion sur le silicium [45,47]. Cependant, Lambacher et Fromherz [46] présentent une étude théorique et expérimentale apportant la preuve que cette simplification n'apporte que peu d'erreur au signal émis (Figure III-11).

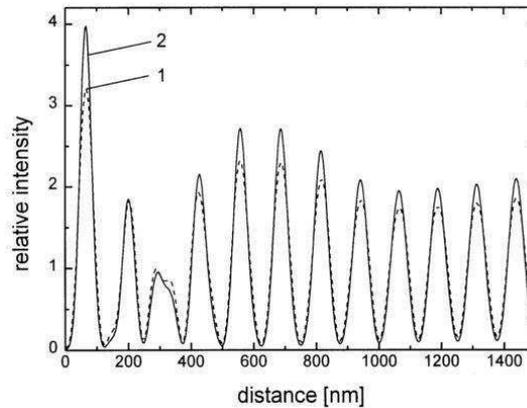


Figure III-11 : Modèle théorique présentant la modulation de l'intensité de fluorescence en fonction de la distance à laquelle une molécule fluorescente, la monométhine-oxa carbocyanine, se trouve de la surface du miroir, d'après [46]. La distance fait donc référence à l'épaisseur de SiO₂ déposée sur le silicium, le fluorophore se trouvant en surface de la couche d'oxyde. La ligne continue fait référence au modèle optique le plus simple qui tient seulement compte de la réflexion sur le silicium (Figure III-10b) et la ligne en pointillée tient aussi compte de la réflexion à l'interface entre l'air et le diélectrique (Figure III-10a).

Nous observons sur la Figure III-11 que le signal de fluorescence émis par les fluorophores, carbocyanines, varie périodiquement avec l'épaisseur de la couche d'oxyde de silicium. Cette modulation de l'intensité de fluorescence a été démontrée par plusieurs groupes qui ont prouvé que l'intensité de fluorescence à proximité du substrat plan de silicium est très faible voire nulle et que cette intensité augmente jusqu'à un premier maximum pour une épaisseur d'oxyde qui dépend du fluorophore étudié : 65 nm pour la monométhine-oxa carbocyanine [46] et 90 nm pour la l'indocarbocyanine (Cy3) [11,45]. Ce maximum résulte d'interférences constructives se produisant entre l'onde directe et l'onde réfléchi sur le substrat et est observé périodiquement quand les fluorophores se trouvent à une distance optique e_{opt} , de la surface de silicium. Cette distance est définie par l'Equation III-1 [43] :

$$e_{opt}^{max} = (2k + 1) \frac{\lambda}{4} \quad (III-1)$$

avec k , un entier positif ou nul, λ , la longueur d'onde de la lumière dans l'air et e_{opt} , l'épaisseur optique du diélectrique entraînant des phénomènes d'interférences (ici SiO₂) qui est égale à l'épaisseur du diélectrique que multiplie son indice de réfraction. Le premier maximum d'intensité de fluorescence correspond donc à un quart de la longueur d'onde de la lumière.

Quant aux minima d'intensité de fluorescence, ils sont observés lorsque les fluorophores se trouvent à une distance optique e_{opt} , de la surface de silicium correspondant à un demi de la longueur d'onde de la lumière dans l'air. Cette distance est définie par l'Equation III-2 avec k , un entier positif et λ , la longueur d'onde de la lumière dans l'air [43].

$$e_{opt}^{min} = k \frac{\lambda}{2} \quad (III-2)$$

Pour les capteurs dont la détection est basée sur la fluorescence, il est donc nécessaire d'optimiser à la fois l'absorption de l'onde d'excitation et l'émission du signal de fluorescence. Ainsi, un fluorophore doit être idéalement situé à une distance, e_{opt}^{max} , d'une surface parfaitement réfléchissante pour les longueurs d'onde d'excitation et aussi celles d'émission des molécules fluorescentes. Concernant le fluorophore Cy3, les longueurs d'onde d'émission et d'excitation dans l'air sont de 550 nm et 570 nm respectivement, ce qui donne un écart de 20 nm seulement entre ces deux longueurs d'onde. L'épaisseur optique déterminée favorisera donc les interférences constructives aussi bien pour la lumière d'excitation que celle d'émission.

(ii) Cas d'un système en présence de nanonets

Ensuite, nous nous sommes intéressés au cas où des réseaux de nanofils sont présents à la surface du diélectrique (Figure III-12).

Lorsque les réflexions à l'interface entre l'air et le diélectrique sont négligées, tout se passe comme si les fluorophores se situaient dans une région comprise entre la surface du diélectrique et le sommet des nanonets. Si nous considérons deux nanofils de 100 nm de diamètre superposés l'un sur l'autre, les fluorophores se positionnent donc à une distance comprise entre 0 et 200 nm au-dessus du diélectrique (Figure III-12). Ainsi, le signal optique mesuré correspond à la somme de tous les signaux dans cet intervalle d'épaisseur ce qui permet d'amplifier le signal observé.

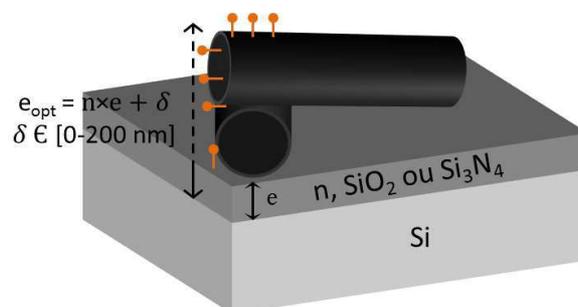


Figure III-12 : Schéma d'une jonction NF-NF montrant les différentes distances entre les fluorophores (en orange) et la surface du substrat de silicium.

III.3.2.2 Influence du substrat miroir

(i) Cas d'un système plan sans nanonet

Nous avons tout d'abord étudié la réponse de fluorescence obtenue après hybridation d'ADN cible, marqué par le fluorophore Cy3 et de concentration 1 μ M, sur différents substrats plans, en l'absence de nanonets. Les substrats utilisés sont : du silicium (Si), du silicium avec une couche d'oxyde de silicium d'épaisseur variable (SiO_2 , d'épaisseur 44 nm, 93 nm et 205 nm) et du silicium avec une couche de nitrure de silicium (Si_3N_4 , d'épaisseur 111 nm et 208 nm). Toutes ces épaisseurs ont été déterminées expérimentalement par ellipsométrie. Tous ces substrats sont comparables car ils possèdent tous une surface de silicium jouant le rôle d'un miroir réfléchissant.

La Figure III-13 présente l'intensité de fluorescence obtenue sur différents substrats en l'absence de nanonets de silicium. L'intensité normalisée au maximum de signal obtenu (SiO_2 93 nm) est représentée en fonction de l'épaisseur optique des substrats étudiés, mais également de l'épaisseur de SiO_2 et Si_3N_4 . Les indices de réfraction des substrats ont été déterminés expérimentalement par ellipsométrie : 1,48 pour le SiO_2 et 2,01 pour le Si_3N_4 . La courbe de l'intensité modélisée par M. Bras *et al.* [43] est également reportée sur la Figure III-13. Nous constatons une bonne adéquation entre les points obtenus expérimentalement (en bleu) avec le modèle théorique (courbe noire). Ainsi, les phénomènes d'interférences sont bien à l'origine des variations d'intensités de fluorescence observées entre les différents substrats.

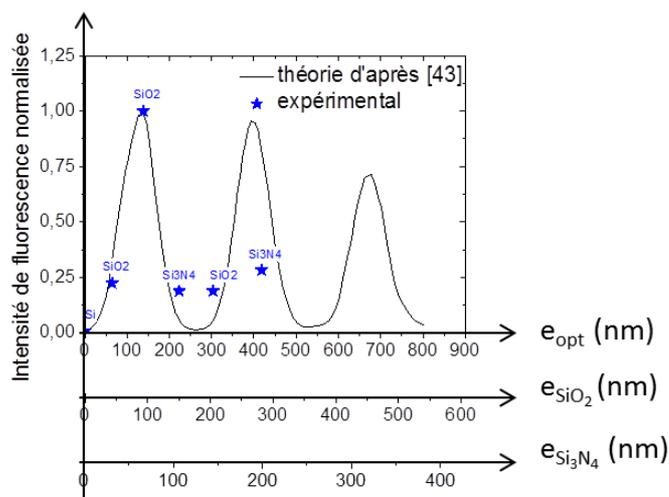


Figure III-13 : Intensité de fluorescence normalisée en fonction de l'épaisseur optique des substrats étudiés et des épaisseurs de SiO_2 et Si_3N_4 . Comparaison de nos points expérimentaux (en bleu) avec ceux d'un modèle issu de la littérature correspondant à des fluorophores Cy3 ($\lambda_{\text{émission}} = 570$ nm) (courbe noire) [43].

(ii) Cas d'un système en présence de nanonets

Ensuite, nous avons comparé la réponse du signal de fluorescence en absence et en présence de nanonets de silicium sur les différents substrats plans. Pour ce faire, des nanonets de silicium de densité $27 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ ont été transférés sur les substrats étudiés.

Les intensités de fluorescence en absence et en présence de nanonets de silicium sont reportées sur le graphe de la Figure III-14 en fonction des substrats utilisés. Nous remarquons clairement sur ce graphe que pour tous les substrats, l'intensité de fluorescence est systématiquement supérieure sur les réseaux de nanofils de silicium (en rouge) par rapport aux substrats plans (en bleu). Cette amélioration du signal de fluorescence sur les nanonets a même été observée sur le substrat SiO_2 d'épaisseur 93 nm qui est optimisé pour favoriser les interférences constructives des ondes lumineuses. Par ailleurs, nous observons de nouveau que l'intensité de fluorescence mesurée dépend de la nature et de l'épaisseur des substrats étudiés avec un maximum d'intensité mesuré pour une épaisseur d'oxyde de silicium de 93 nm. Cette épaisseur est très proche de la valeur théorique de l'épaisseur qui favorise les interférences constructives de la lumière incidente pour le fluorophore Cy3 [43].

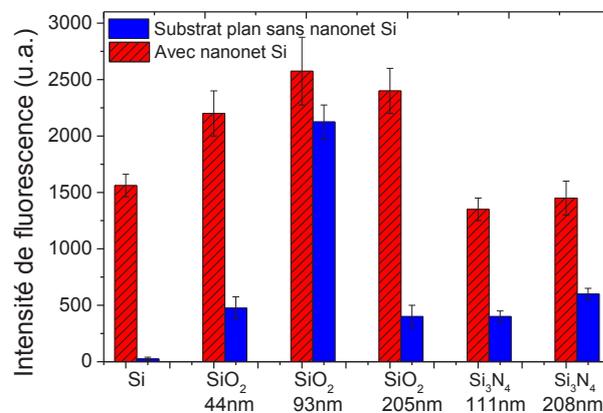


Figure III-14 : Influence de la nature et de l'épaisseur du diélectrique déposé sur substrat de silicium sur l'intensité de fluorescence mesurée après hybridation de $1 \mu\text{M}$ d'ADN cible marqué par Cy3 et complémentaire à la sonde sans et avec nanonet de silicium de densité $27 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$.

En présence de nanonets sur les substrats étudiés, il faut tenir compte de l'aspect composite de la surface des échantillons qui alterne nanofils et surface plane. En effet, pour des nanonets de densité $27 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$, seulement 27% de la surface des substrats est recouverte par les nanofils. Les nanonets sont alors majoritairement composés d'une épaisseur liée au diamètre moyen des nanofils (0-100 nm), sauf aux jonctions entre deux nanofils au niveau desquelles l'épaisseur des réseaux est deux fois plus élevée (0-200 nm). L'intensité de fluorescence obtenue expérimentalement est donc la combinaison entre (i) un signal issu du substrat plan, I_{substrat} ,

représentant 73% de l'intensité de fluorescence pour des nanonets de densité 27×10^6 NFs.cm⁻² et (ii) un signal issu des nanonets de silicium. Cette dernière réponse des nanonets se décompose en deux signaux liés à la géométrie des réseaux de nanofils et a été modélisée grâce à la courbe issue des travaux de Bras *et al.* (Figure III-13) [43].

Tout d'abord, en dehors des jonctions, les fluorophores peuvent se trouver à une distance allant de la surface du diélectrique jusqu'à 100 nm au-dessus de cette surface. Le signal de fluorescence émis est alors proportionnel à l'aire sous la courbe entre l'épaisseur optique du diélectrique et 100 nm au-dessus de cette épaisseur (hachures noires sur la Figure III-15a). Ensuite, au niveau des jonctions NF-NF, les fluorophores peuvent se trouver jusqu'à 200 nm au-dessus de la surface du diélectrique. Il faut alors intégrer la courbe d'émission entre l'épaisseur optique du diélectrique et 200 nm au-dessus de cette épaisseur (hachures oranges sur la Figure III-15a).

Dans le cas d'un substrat de silicium recouvert d'une couche diélectrique d'épaisseur optique e_{opt} , l'intensité de fluorescence des substrats recouverts de nanonets de densité 27×10^6 NFs.cm⁻², $I_{nanonets}$, est définie par l'Equation III-3 avec α et β des coefficients dépendants uniquement de la densité de nanofils.

$$I_{nanonets} = 0,73 \times I_{substrat} + 0,27\alpha \times \int_{e_{opt}}^{e_{opt}+100} I(e_{opt}) de_{opt} + 0,27\beta \times \int_{e_{opt}}^{e_{opt}+200} I(e_{opt}) de_{opt} \quad (III-3)$$

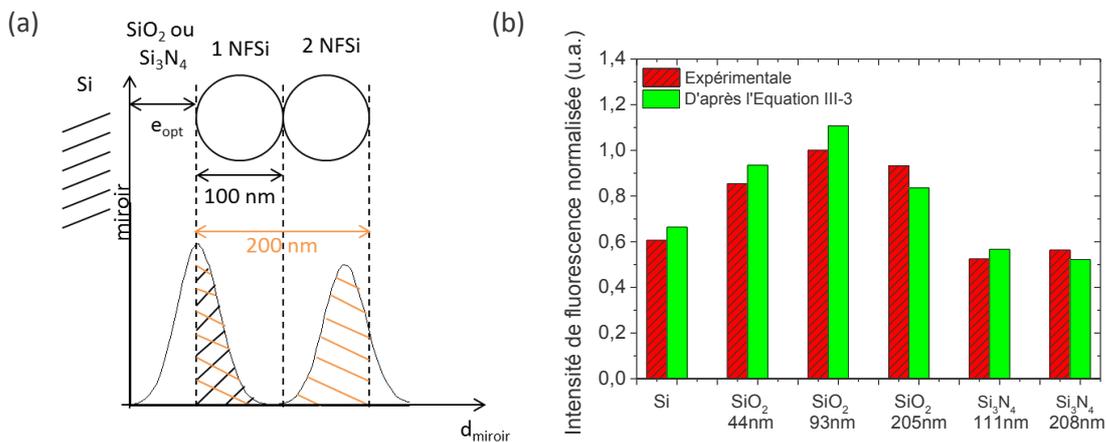


Figure III-15 : (a) Représentation schématique de la variation de l'intensité de fluorescence en fonction de la distance optique par rapport à une surface miroir, pour un système à base de nanonets composé de nanofils et jonctions entre nanofils. (b) Comparaison entre les intensités de fluorescence obtenues expérimentalement sur les différents substrats étudiés avec celles modélisées par l'Equation III-3 pour des valeurs de α et β de $0,01 \text{ nm}^{-1}$ et $0,022 \text{ nm}^{-1}$ respectivement.

Ainsi, l'ajustement des résultats expérimentaux au moyen de l'Equation III-3, pour tous les substrats étudiés, a mené à l'obtention d'un seul couple (α, β) permettant une bonne adéquation entre l'intensité de fluorescence modélisée et celle obtenue expérimentalement. Pour une densité

de 27×10^6 NFs.cm⁻², le couple (α, β) vaut $(0,01 \text{ nm}^{-1}; 0,022 \text{ nm}^{-1})$. Ces résultats sont présentés sur la Figure III-15b sur laquelle nous pouvons remarquer que les intensités de fluorescence obtenues expérimentalement sont bien reproduites par le modèle développé dans cette étude. Cela suggère que les interférences optiques décrites précédemment sont bien le phénomène à l'origine de la modulation d'intensité de fluorescence observée. Par ailleurs, l'exacerbation du signal de fluorescence est expliqué par l'ajout des nanonets quel que soit le substrat plan utilisé (Equation III-3).

III.3.2.3 Influence du substrat non miroir

Dans le cas de substrats non miroir, seule une faible partie de la puissance émise est réfléchiée à l'interface, voire aucune réflexion n'est présente. En effet, dans le cas du verre, le coefficient de réflexion, R , défini Equation III-4, est de seulement 4%, avec n_{air} et n_{verre} les indices de réfraction des différents milieux.

$$R = \left| \frac{n_{air} - n_{verre}}{n_{air} + n_{verre}} \right|^2 \quad (III-4)$$

Nous avons donc étudié le signal émis par des fluorophores à la surface de verre ou de polyéthylène (PE) qui sont des surfaces non totalement réfléchissantes, en absence et en présence de nanonets de silicium de densité 27×10^6 NFs.cm⁻² (Figure III-16). Pour les deux types de substrat, nous observons de nouveau que le signal de fluorescence en présence de nanonets est plus intense que celui du substrat plan seul.

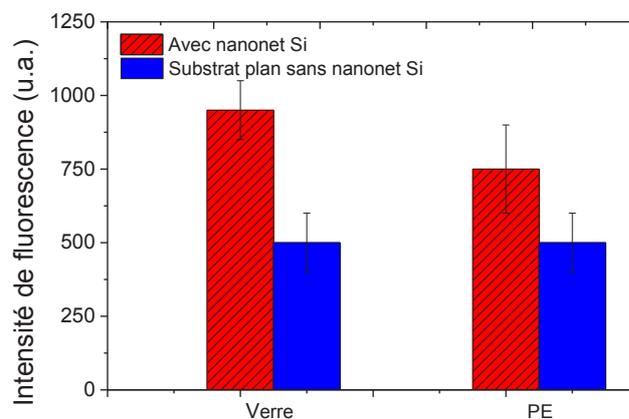


Figure III-16 : Influence du type du substrat non totalement réfléchissant (verre et polyéthylène : PE) sur l'intensité de fluorescence mesurée après hybridation de $1 \mu\text{M}$ d'ADN cible marqué par Cy3 et complémentaire à la sonde sans et avec nanonet de silicium de densité 27×10^6 NFs.cm⁻².

Le facteur multiplicatif de cette amélioration d'intensité (2 et 1,5 pour le verre et le PE respectivement) est légèrement supérieur à l'augmentation de surface développée (facteur 1,15 pour des nanonets de densité 27×10^6 NFs.cm⁻², d'après la Figure III-9c). Par ailleurs, du fait de l'absence de miroir sur ces substrats, et donc l'absence d'interférences optiques, un dernier phénomène doit être à l'origine de l'exacerbation de fluorescence sur les nanonets transférés sur des substrats non totalement réfléchissants. Nous pouvons alors imaginer l'intervention de phénomènes tels que la réduction de l'encombrement stérique ou l'abaissement des répulsions électrostatiques qui permettent à la fois un greffage d'ADN sonde plus important et aussi un taux d'hybridation de l'ADN plus élevé [48].

III.3.3 Conclusions

Nous venons donc de montrer un résultat majeur de cette étude qui est l'exacerbation de l'intensité de fluorescence sur les nanonets de silicium par rapport à tout substrat plan. Ce résultat est principalement dû à un effet géométrique des nanofils de silicium. D'une part, leur grande surface spécifique améliorent la concentration d'ADN sonde immobilisé et le nombre de sites disponibles pour la reconnaissance entre l'ADN sonde et l'ADN cible. Cependant, pour les densités de nanofils étudiées, cet effet est quasiment négligeable. D'autre part, la présence de nanofils en surface des échantillons permet de placer les fluorophores dans une région de 200 nm d'épaisseur en surface des substrats. Ainsi, le signal d'émission résultant est la somme de tous les signaux et permet d'optimiser les interférences. En effet, nous avons proposé une analyse basée sur les interférences optiques qui explique l'exacerbation de fluorescence sur les nanonets de silicium transférés sur des substrats présentant une surface miroir. Finalement, au moyen de nanonets transférés sur des substrats non totalement réfléchissants, l'amélioration de l'intensité de fluorescence avec les nanonets nous permet de conclure que d'autres phénomènes tels que la réduction de l'encombrement stérique ou l'abaissement des répulsions électrostatiques doivent également intervenir.

III.4 Caractéristiques des capteurs d'ADN à base de nanonets de silicium

Après avoir démontré l'hybridation de l'ADN sur les nanonets de silicium par fluorescence et avoir mis en avant les avantages de ces réseaux de nanofils pour la détection de l'hybridation d'ADN, nous avons étudié les caractéristiques des capteurs d'ADN à base de ces structures ; à savoir la sensibilité, la sélectivité et le recyclage. Pour ces études, les nanonets ont été transférés sur un substrat de silicium vierge afin d'éliminer par interférences destructives tout signal de fluorescence

provenant des fluorophores à la surface du substrat. Cela permet ainsi de mesurer uniquement la réponse des fluorophores en surface des nanonets de silicium.

La densité de nanofils dans les nanonets joue un rôle majeur en ce qui concerne la réponse de fluorescence mesurée car cette densité a une influence directe sur la surface spécifique dans les réseaux et également sur l'épaisseur des nanonets qui modifie les interférences optiques. Nous avons déjà démontré dans ce chapitre que la limite de détection dépend de la densité de nanofils dans les nanonets (partie III.2.2, Figure III-6b p86). Afin de compléter cette information, une étude a été réalisée dans le but de déterminer l'évolution de l'intensité de fluorescence en fonction de la densité de nanofils dans les réseaux, pour une concentration d'ADN donnée.

III.4.1 Rôle de la densité de nanofils

Pour cette étude, des nanonets de silicium de densités de nanofils allant de 3×10^6 NFs.cm⁻² à plus de 100×10^6 NFs.cm⁻² ont été élaborés par filtration puis fonctionnalisés par de l'APTES. Après greffage de l'ADN sonde et hybridation de l'ADN, les capteurs à base des réseaux de différentes densités de nanofils ont été caractérisés par microscopie à fluorescence.

Les micrographes de fluorescence ainsi que le graphe de la Figure III-17 montrent l'évolution de l'intensité de fluorescence observée après hybridation de l'ADN cible de concentration 1 μ M et complémentaire à l'ADN sonde sur les nanonets de silicium en fonction de leur densité de nanofils. Une augmentation de la densité de nanofils s'accompagne d'une augmentation de l'intensité de fluorescence. Par ailleurs, nous pouvons distinguer sur le graphe de la Figure III-17d, deux régimes de réponse de fluorescence des nanonets en fonction de la densité de nanofils :

- (i) Pour des densités de nanofils faibles (inférieures à 30×10^6 NFs.cm⁻²), nous observons une augmentation quadratique de la fluorescence avec la densité de nanofils. Cette variation quadratique suggère que les jonctions NF-NF dominent le comportement optique observé. En effet, le nombre de jonctions NF-NF au sein du réseau est proportionnel au carré de la densité de nanofils. De plus, nous avons observé sur l'image de fluorescence prise au microscope confocal (Figure III-8) que l'intensité de fluorescence est renforcée au niveau des jonctions NF-NF confirmant le rôle essentiel de ces jonctions dans l'émission du signal optique.
- (ii) Pour des densités de nanofils plus élevées (supérieures à 30×10^6 NFs.cm⁻²), le signal de fluorescence semble augmenter linéairement avec la densité de nanofils. Ce

comportement suggère que la surface du substrat de silicium est peut-être trop recouverte par les nanofils empêchant les phénomènes d'interférences de se produire. Par ailleurs, les fortes densités de nanofils augmentent la concentration d'ADN sonde immobilisé et donc la quantité d'ADN cible marqué par un fluorophore hybridé ce qui peut favoriser la répulsion électrostatique entre les brins d'ADN ou le transfert d'énergie entre fluorophores menant à l'autoextinction des molécules fluorescentes (phénomène de « *quenching* ») [49]. Cela expliquerait pourquoi à partir d'un certain seuil de densité de nanofils, l'augmentation de l'intensité de fluorescence est moindre. Afin de mieux comprendre les mécanismes en jeu, il serait intéressant d'étudier l'évolution du signal de fluorescence avec la densité sur un substrat de polyéthylène, surface non totalement réfléchissante, permettant ainsi de s'affranchir des interférences.

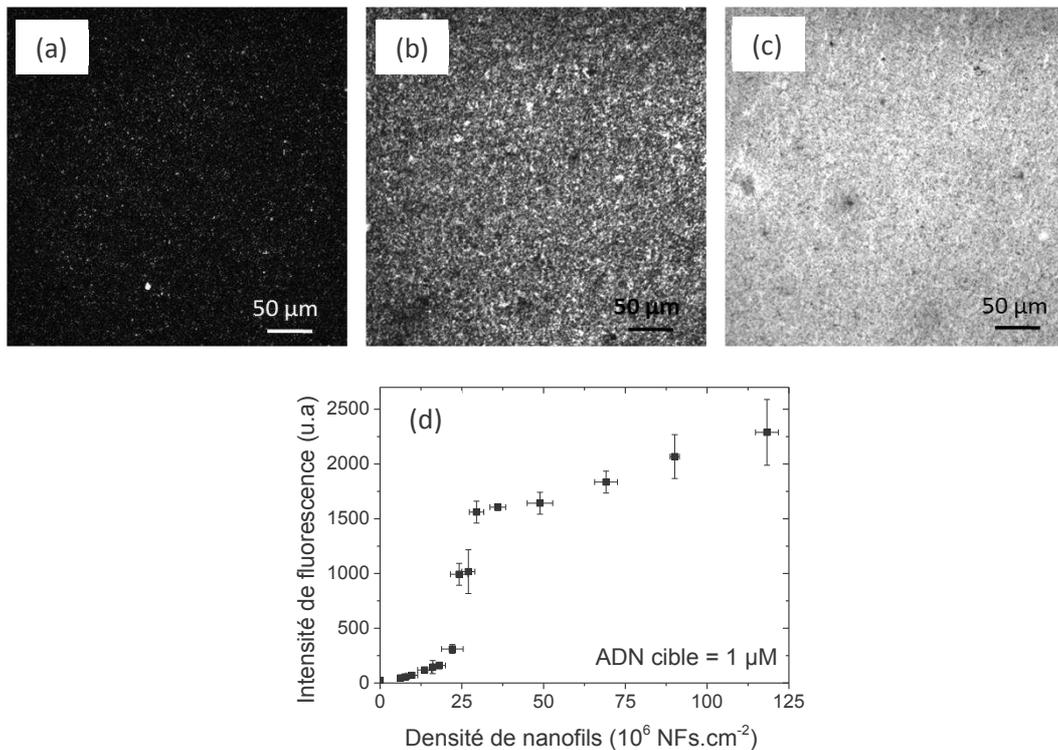


Figure III-17 : (a, b, c) Micrographes de fluorescence obtenus après hybridation de l'ADN cible de concentration 1 μM, complémentaire à la sonde, sur des nanonets de silicium de densités de nanofils différentes (a) 16×10^6 NF.cm⁻², (b) 36×10^6 NF.cm⁻² et (c) 118×10^6 NF.cm⁻². (d) Intensité de fluorescence en fonction de la densité de nanofils de silicium dans les nanonets.

En conclusion, les capteurs d'ADN à base de nanonets de silicium devraient donc se comporter différemment en fonction de la densité de nanofils dans les réseaux. Nous avons donc choisi d'étudier plus particulièrement les caractéristiques de capteurs d'ADN à base de nanonets de silicium de faible (27×10^6 NFs.cm⁻²) et forte (90×10^6 NFs.cm⁻²) densité de nanofils dont la morphologie est présentée sur les images MEB de la Figure III-18.

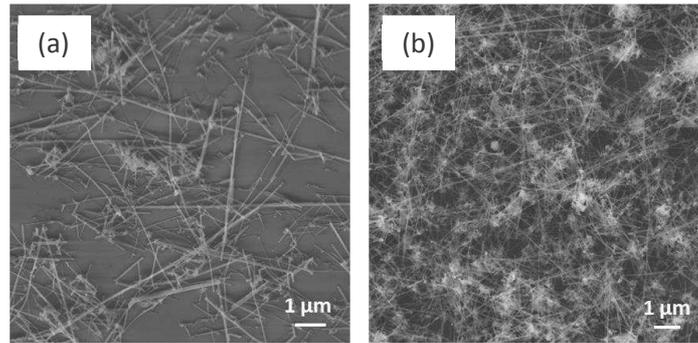


Figure III-18 : Images MEB de nanonets de silicium transférés sur un substrat de silicium et de densité de nanofils (a) $27 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ et (b) $90 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$.

III.4.2 Capteurs d'ADN à base de nanonets à faible densité de nanofils de silicium

Dans un premier temps, nous avons donc étudié les caractéristiques des capteurs d'ADN à base de nanonets de silicium de densité de nanofils de $27 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$. Les résultats obtenus en termes de sensibilité, sélectivité et recyclage sont présentés sur les graphes de la Figure III-19.

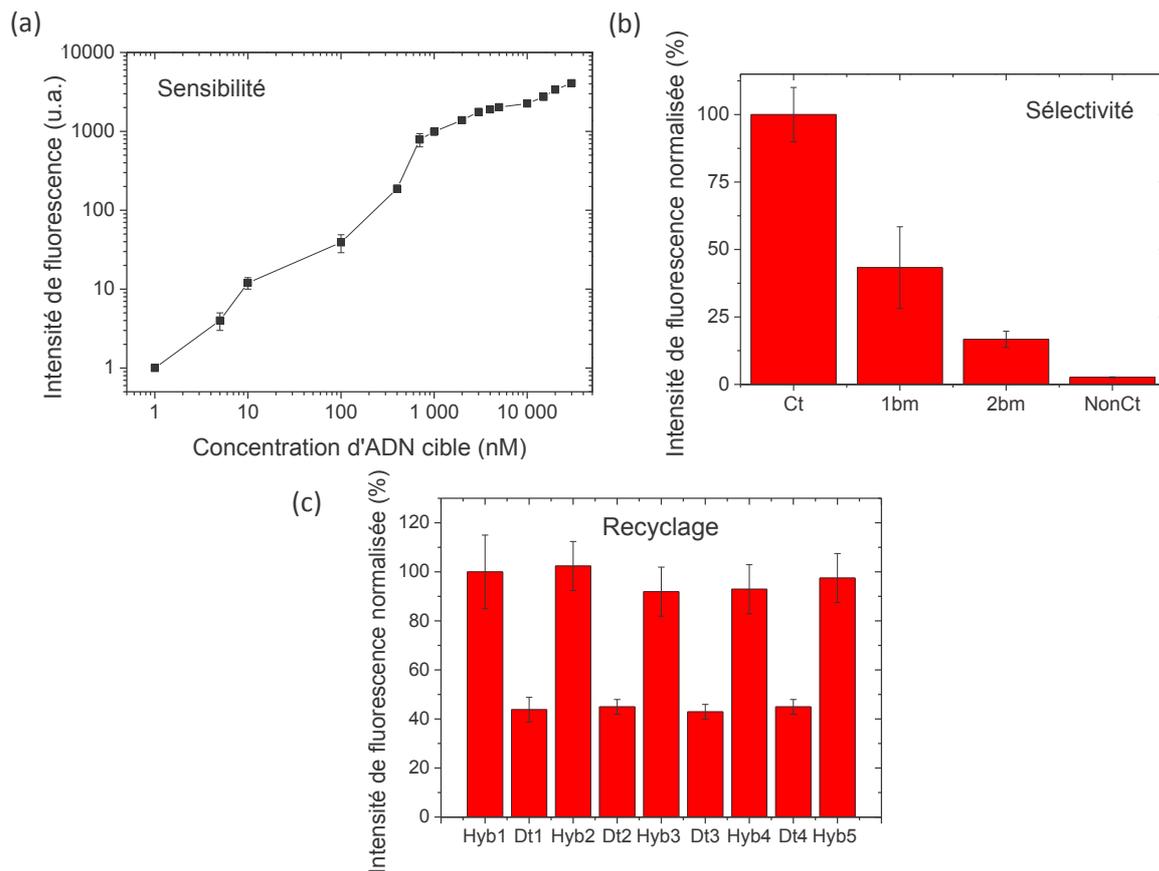


Figure III-19 : Caractéristiques des capteurs d'ADN à base de nanonets de silicium de densité $27 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$. (a) Sensibilité des capteurs en fonction de la concentration d'ADN cible. (b) Sélectivité des capteurs : intensité de fluorescence normalisée après hybridation avec des séquences d'ADN complémentaire (Ct), avec 1 base mismatch (1bm), avec 2 bases mismatch (2bm) et non complémentaire (non Ct). La normalisation a été effectuée par rapport à l'intensité mesurée après hybridation avec des séquences d'ADN complémentaire. (c) Recyclage des capteurs : intensité de fluorescence, normalisée par rapport à l'intensité mesurée après la première hybridation, lors de 5 cycles d'hybridation (Hyb) /dénaturation (Dt) de l'ADN quand la dénaturation est effectuée à 60°C dans l'EDI.

III.4.2.1 Sensibilité

Pour l'étude de la sensibilité, nous avons fait varier la concentration d'ADN cible de 1 nM à 30 μ M et les valeurs moyennes des intensités de fluorescence sont tracées en fonction de la concentration de l'ADN cible sur la Figure III-19a. Pour des concentrations d'ADN de 1 nM, aucun signal significatif de fluorescence n'a été mesuré. En revanche, pour toutes les autres concentrations, nous observons une augmentation du signal de fluorescence avec la concentration d'ADN cible démontrant la bonne sensibilité des capteurs d'ADN à base de nanonets de silicium. De plus, nous remarquons que la sensibilité de ces capteurs est améliorée pour les concentrations d'ADN plus faibles (inférieures à 1 μ M) pour lesquelles une faible variation de la concentration d'ADN conduit à une variation du signal d'intensité de fluorescence plus importante par rapport aux concentrations d'ADN plus élevées. La plus faible augmentation de fluorescence, observée pour les fortes concentrations d'ADN, peut provenir de la répulsion électrostatique entre les brins d'ADN ou du transfert d'énergie entre fluorophores (phénomène de « *quenching* ») [49].

Cette étude démontre donc que la détection de l'hybridation de l'ADN peut être effectuée pour des concentrations d'ADN cible d'au moins 5 nM pour des capteurs d'ADN à base de nanonets de silicium de densité 27×10^6 NFs.cm⁻² et que la sensibilité est meilleure pour des concentrations d'ADN cible inférieures à 1 μ M.

III.4.2.2 Sélectivité

Nous avons également étudié par microscopie à fluorescence la sélectivité des capteurs d'ADN élaborés à base de nanonets de silicium de densité 27×10^6 NFs.cm⁻². Pour cette étude, les mêmes procédés de fonctionnalisation de surface et de greffage d'ADN sondes ont été effectués. En revanche, l'hybridation de l'ADN a été réalisée avec des séquences d'ADN différentes : un brin cible (Ct) complémentaire à la sonde, un brin avec une base mismatch (1bm) ou deux bases mismatch (2bm) et un brin non complémentaire, totalement différent de la cible (non Ct). Les séquences de ces brins d'ADN sont présentées dans le Tableau III-1, p80. Pour tous les échantillons étudiés, la concentration d'ADN cible est fixée à 1 μ M et les micrographes de fluorescence obtenus sont présentés sur la Figure III-20. Un signal de fluorescence est observé sur chaque échantillon mais avec des intensités différentes.

A partir de ces micrographes, les intensités de fluorescence ont été déterminées et les intensités normalisées sont représentées sur la Figure III-19b. Ce résultat démontre que la réponse de fluorescence est fortement dépendante des types de séquences d'ADN hybridées, prouvant la bonne sélectivité de ces capteurs à base de nanonets de silicium. Le signal de fluorescence le plus

élevé est observé en utilisant l'ADN complémentaire de la sonde et la réponse de fluorescence la plus faible est obtenue lorsqu'un ADN non complémentaire est utilisé, avec une intensité de fluorescence égale à moins de 3% de celle mesurée avec l'ADN complémentaire. La spécificité de ces capteurs a été confirmée en utilisant des séquences d'ADN avec une ou deux bases mismatch qui affichent une diminution du signal de fluorescence de 57% et 83% respectivement par rapport aux signaux mesurés avec l'ADN complémentaire. Ce résultat met en évidence que les capteurs à base de nanonets de silicium ont la capacité de détecter une seule base mismatch, ce qui souligne la grande sélectivité des capteurs élaborés dans ce projet.

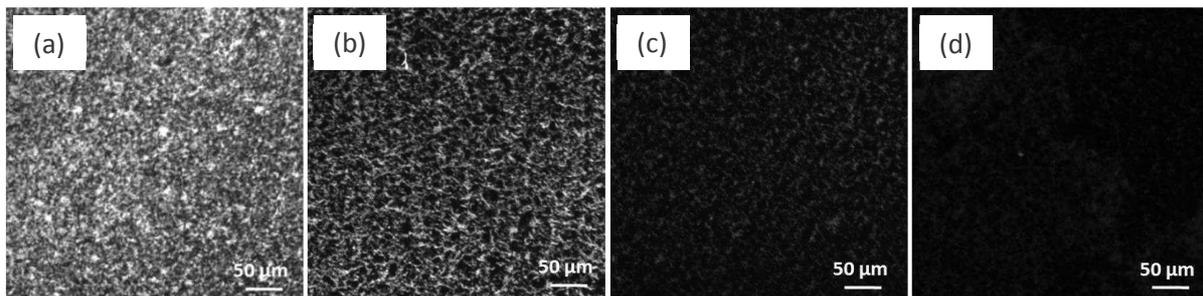


Figure III-20 : Micrographes de fluorescence obtenus après l'hybridation de l'ADN avec des séquences d'ADN (a) complémentaire (Ct), (b) avec 1 base mismatch (1bm), (c) avec 2 base mismatch (2bm) et (d) non complémentaire (non Ct) à l'ADN sonde sur un nanonet de silicium de densité 27×10^6 NFs.cm⁻².

III.4.2.3 Recyclage

Afin d'étudier la possible réutilisation des capteurs à base de nanonets de silicium de densité 27×10^6 NFs.cm⁻², des mesures de fluorescence ont été effectuées avant et après plusieurs cycles d'hybridation/dénaturation de l'ADN. La dénaturation de l'ADN a été réalisée dans de l'eau désionisée à 60°C pendant 5 min même si nous avons vu précédemment que ce procédé n'était pas optimal (partie III.2.3 p87). Pour chaque hybridation, une concentration d'ADN cible de 1 µM a été fixée et la variation d'intensité de fluorescence normalisée entre chaque étape d'hybridation et de dénaturation est tracée sur le graphe de la Figure III-19c pour 5 cycles hybridation/dénaturation. Nous observons de nouveau la diminution de l'intensité de fluorescence qui après chaque processus de dénaturation reste élevée et est égale à 40% de l'intensité du signal obtenu après hybridation. Ce résultat est probablement dû au processus de dénaturation qui n'est pas optimisé car la température de dénaturation (60°C) est trop proche de la température de fusion de l'ADN (53°C). Des études pourront être effectuées afin d'optimiser le processus de dénaturation des capteurs.

Nous remarquons également que les capteurs à base de nanonets de silicium peuvent subir cinq cycles d'hybridation/dénaturation sans perte significative de l'intensité de fluorescence, avec moins de 3% de réduction du signal au bout de la 5^{ème} hybridation.

III.4.3 Capteurs d'ADN à base de nanonets à forte densité de nanofils de silicium

Afin de comparer l'effet de la densité de nanofils dans les nanonets sur les caractéristiques des capteurs d'ADN, nous avons caractérisé des dispositifs à base de nanonets de silicium de densité de nanofils de $90 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$. Nous avons montré précédemment (partie III.4.1, Figure III-17d p101) que ces réseaux, de densité de nanofils trois fois plus élevée que ceux étudiés précédemment ($27 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$), entraînent une sensibilité plus faible. C'est pourquoi, seuls les résultats obtenus en termes de sélectivité et recyclage sont présentés sur les graphes de la Figure III-21.

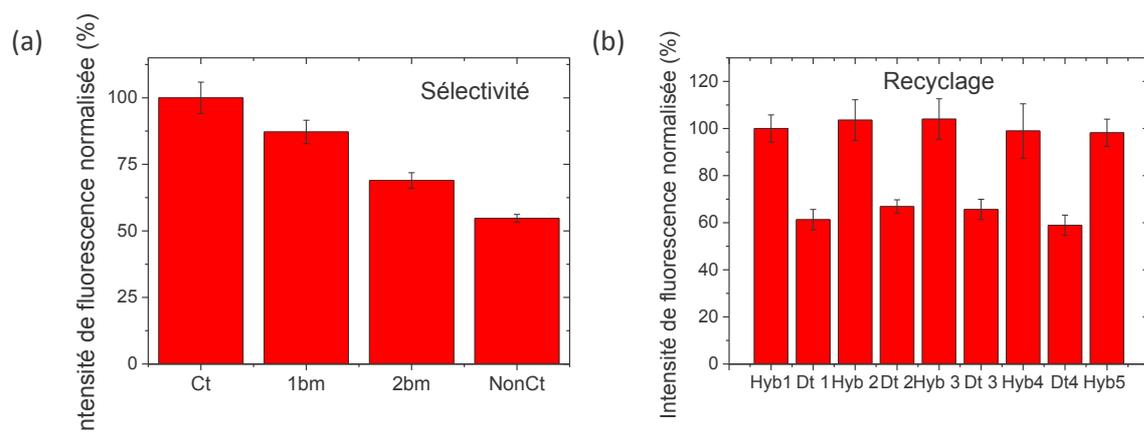


Figure III-21 : Caractéristiques des capteurs d'ADN à base de nanonets de silicium de densité $90 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$. (a) Sélectivité des capteurs : intensité de fluorescence normalisée après hybridation avec des séquences d'ADN complémentaire (Ct), avec 1 base mismatch (1bm), avec 2 base mismatch (2bm) et non complémentaire (non Ct). (b) Recyclage des capteurs : intensité de fluorescence normalisée lors de 5 cycles d'hybridation (Hyb) /dénaturation (Dt) de l'ADN quand la dénaturation est effectuée à 60°C dans l'EDI.

III.4.3.1 Sélectivité

Comme précédemment, nous avons étudié par microscopie à fluorescence la sélectivité des capteurs d'ADN élaborés à base de nanonets de silicium de densité $90 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ en utilisant les différentes séquences d'ADN lors de l'hybridation (Tableau III-1) avec $1 \mu\text{M}$ d'ADN cible. Pour chaque séquence d'ADN, les intensités de fluorescence ont été déterminées et les intensités normalisées sont représentées sur la Figure III-21a.

Comme pour les capteurs à base de nanonets ayant une densité de nanofils plus faible, le signal de fluorescence le plus élevé est observé en utilisant l'ADN complémentaire et la réponse de fluorescence la plus faible est obtenue lorsque l'ADN est non complémentaire. En revanche, nous pouvons remarquer que la sélectivité de tels capteurs est très médiocre. En effet, pour les nanonets de silicium plus denses ($90 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$), un signal de fluorescence intense est obtenu avec de l'ADN sonde non complémentaire à la cible et atteint 55% de l'intensité de fluorescence mesurée avec de

l'ADN sonde complémentaire à la cible. De plus, lorsque les séquences d'ADN cible diffèrent d'une ou deux bases par rapport à l'ADN complémentaire à la sonde, l'intensité de fluorescence mesurée reste comparable au signal obtenu avec un brin complémentaire. En effet, une valeur d'intensité d'environ 90% et 70% de la réponse avec un brin complémentaire à la cible est observée pour une base mismatch et deux bases mismatch, respectivement. Ces signaux de fluorescence élevés résultent vraisemblablement de l'adsorption non spécifique de l'ADN à la surface du capteur qui est non négligeable pour les nanonets denses. En effet, quand la densité de nanofils est aussi élevée que 90×10^6 NFs.cm⁻², la surface du substrat est presque recouverte en totalité par les nanofils ($r_{NF} = 90\%$, Figure III-18b p102) alors que seulement 27% du substrat est recouvert par les nanofils dans le cas de nanonets avec 27×10^6 NFs.cm⁻² (Figure III-18a). Par conséquent, les nanonets denses offrent une porosité importante en raison des nombreux nanofils entrelacés qui composent les réseaux. Ces nanofils pourraient piéger les brins d'ADN même après des lavages, ce qui explique les signaux de fluorescence non spécifique observés pour les capteurs d'ADN à base de nanonets de silicium à fortes densités de nanofils.

III.4.3.2 Recyclage

Pour le recyclage des capteurs d'ADN à base de nanonets de 90×10^6 NFs.cm⁻², nous avons observé le même phénomène que pour les capteurs avec des nanonets de plus faible densité de nanofils comme le montre le graphe de la Figure III-21b. Le procédé de dénaturation de l'ADN à 60°C dans de l'eau désionisée ne détériore pas les capteurs car nous avons observé au moins cinq cycles d'hybridation/dénaturation avec moins de 2% de perte du signal de fluorescence. Mais cette méthode assistée par une température de 60°C ne permet pas de dénaturer complètement l'ADN, avec en effet, plus de 60% de la fluorescence du signal hybridé mesuré après dénaturation. Cette réponse élevée est attribuée d'une part à une température de dénaturation trop proche de la température de fusion des brins d'ADN utilisés dans ce projet, et d'autre part à l'adsorption non spécifique de l'ADN entre les nanofils qui est d'autant plus élevée que les nanonets sont denses. Nous pouvons tout de même noter que l'intensité de fluorescence observée après dénaturation peut être diminuée de manière plus efficace par la mise en œuvre de dénaturations successives, chacune de 5 min, dans de l'eau désionisée à 60°C. En effet, après 4 dénaturations successives, l'intensité de fluorescence obtenue n'est plus qu'à 35% de la fluorescence du signal hybridé ce qui est un résultat encourageant par rapport au 60% obtenu après une seule dénaturation.

III.4.4 Quelle densité pour les meilleures performances?

A la lecture des résultats présentés précédemment, nous constatons que les deux types de nanonets à faible et forte densité de nanofils présentent des avantages pour la détection de l'hybridation de l'ADN, mais à des fins différentes. D'une part, les capteurs d'ADN à base de nanonets avec des densités les plus élevées permettent la détection de très faibles quantités d'ADN cible, aussi basses que 500 pM (Figure III-6). En revanche, avec des concentrations élevées d'ADN cible, l'adsorption non-spécifique est si élevée (supérieure à 50% de signal avec de l'ADN non complémentaire, Figure III-21a), que le capteur montre une mauvaise sélectivité. D'autre part, les capteurs d'ADN à base de nanonet de faible densité sont très sélectifs (Figure III-19b) et sensibles sur une large gamme de concentrations d'ADN cible (de 5 nM à 30 μ M, Figure III-19a). De plus, ces capteurs présentent une meilleure sensibilité que celle des capteurs à base de substrats plans (Figure III-14, p96). Cependant, la limite de détection pour de tels capteurs à faible densité de nanofils atteint seulement la gamme du nanomolaire (Figure III-6). Par conséquent, en fonction du but de la détection, il est nécessaire d'adapter la densité de nanofils dans les nanonets. En combinant plusieurs densités de nanofils, il serait alors possible de cibler toutes les fonctionnalités désirées.

Dans la partie suivante, nous démontrons que les nanonets de silicium peuvent être facilement intégrés dans les puces à ADN standard. A cet effet, des nanonets de faible densité de nanofils (27×10^6 NFs.cm⁻²) ont été choisis afin d'obtenir une meilleure sélectivité de la puce à ADN élaborée.

III.5 Puces à ADN

Les puces à ADN permettent l'analyse simultanée de centaines voire de milliers de séquences d'ADN en parallèle, et cela en un temps réduit sur une simple lame de microscope. Elles répondent donc bien à l'un des challenges principaux des biotechnologies qui est de détecter des quantités biologiques de plus en plus réduites tout en ayant un principe d'utilisation du capteur simple et peu coûteux. Dans cette étude, des puces à ADN ont été élaborées à partir de nanonets de silicium.

III.5.1 Elaboration des puces à ADN à base de nanonets de silicium

Les biopuces à ADN ont été réalisées sur des lames de verre (modèle AmpliSlide, commercialisées par Genewave) qui sont spécialement fabriquées pour des applications basées sur la détection de fluorescence. De telles lames sont revêtues d'un film mince optique permettant une amplification du signal de fluorescence de 10 à 20 fois par rapport à des lames de verre classiques.

Des nanonets de silicium de densité 27×10^6 NFs.cm⁻² ont été transférés sur ces lames de verre de 19 cm² et le processus de fonctionnalisation de surface des nanonets a été effectué comme décrit dans la partie III.1.1.

Après la fonctionnalisation des nanonets, le procédé de greffage de l'ADN diffère de celui décrit précédemment (partie III.1.2). En effet, dans cette étude, quatre ADN sonde spécifiques (achetés à Apibio et répertoriés dans le Tableau III-2) ont été greffés sur la puce en utilisant un robot (modèle Microgrid II Compact commercialisé par Biorobotics). Ces sondes ont été déposées mécaniquement selon le schéma de la Figure III-22a. Chaque pointe du robot a permis de déposer une goutte de solution d'ADN sonde à 10 µM de 200 µm de diamètre. Quatre pointes ont été utilisées et ce processus a été répété 14 fois à la surface de la lame de verre. Ensuite, les traitements de stabilisation au NaBH₄ ont été appliqués, comme décrit précédemment.

Tableau III-2 : Séquences d'ADN utilisées pour la fabrication de la puce à ADN

Rôle	Nom	Séquence							
Brin cible	cADN	3'-AC	CTA	TTT	GGG	TGA	GAT	AC-Cy3	5'
Brin sonde Ct	Ct-sADN	5'-NH ₂ -TTTTT	GAT	AAA	CCC	ACT	CTA		-3'
Brin sonde avec 1bm	1bm-sADN	5'-NH ₂ -TTTTT	GAT	AAA	GCC	ACT	CTA		-3'
Brin sonde avec 2bm	2bm-sADN	5'-NH ₂ -TTTTT	GAT	AAA	GAC	ACT	CTA		-3'
Brin sonde non Ct	nonCt-sADN	5'-NH ₂ -TTTTT	CCA	AGA	AAG	GAC	CCG		-3'

L'hybridation de l'ADN a ensuite été effectuée à 42 °C pendant 45 min par immersion dans une solution d'hybridation (Sigma H-7140) avec une concentration d'ADN cible de 1 µM. Puis, des rinçages après hybridation ont été réalisés et la lame de verre a été caractérisée optiquement grâce à un scanner (modèle Amplireader de Genewave).

III.5.2 Résultats sur les puces à ADN

Les biopuces à ADN sont composées de 14 motifs (Figure III-22a) et chacun de ces motifs est constitué de quatre gouttes pour les quatre séquences d'ADN sonde (Tableau III-2). Cela donne un total de 224 zones de réaction sur la surface de la puce réalisée. Une image de fluorescence, scannée sur toute la lame, est présentée sur la Figure III-22b avec un zoom sur la zone où ont été déposés les nanonets de silicium.

Différentes intensités de fluorescence sont observables sur cette puce en fonction de la séquence d'ADN sonde utilisée. En effet, la sélectivité des capteurs d'ADN à base de nanonets de silicium est confirmée sur la puce à ADN avec des signaux de fluorescence plus intenses pour des ADN sonde complémentaires, une diminution de ce signal quand des ADN avec une et deux bases

mismatch sont utilisés et une intensité de fluorescence quasiment nulle quand de l'ADN sonde non complémentaire est employé. Il est donc possible de discriminer une seule base mismatch dans la séquence de l'ADN sur toute une puce à ADN à base de réseaux de nanofils de silicium. Par ailleurs, nous pouvons noter que le signal de fluorescence est très reproductible d'un endroit à l'autre de la puce à ADN à base de nanonets de silicium pour une séquence d'ADN sonde donnée.

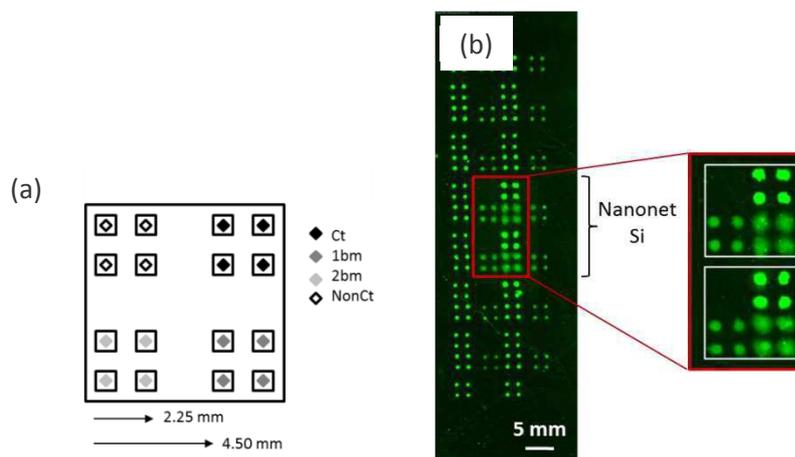


Figure III-22 : (a) Motif utilisé pour déposer automatiquement les gouttes d'ADN sonde sur le nanonet de silicium et sur la lame de verre. (b) Puce à ADN réalisée sur une lame de verre revêtue d'un film mince optique permettant une amplification du signal de fluorescence de 10 à 20 fois par rapport à des lames de verre classiques avec un zoom sur la partie de la lame où a été transféré un nanonet de silicium de densité de nanofils de 27×10^6 NFs.cm⁻².

Ainsi, les capteurs à base de nanonet de silicium élaborés dans ce projet ont été intégrés avec succès dans des puces à ADN avec de bonnes performances en termes de sensibilité et de sélectivité et avec une reproductibilité remarquable sur de grandes échelles.

III.6 Conclusions et perspectives

En résumé, nous avons réalisé des capteurs d'ADN à base de nanonets de silicium en modifiant chimiquement leur surface par silanisation à l'APTES. Cette fonctionnalisation de surface a permis de greffer des molécules d'ADN sur les réseaux de nanofils par liaisons covalentes et l'immobilisation de l'ADN sur les nanonets a été validée par microscopie à fluorescence. De plus, cette étude a mis en avant les avantages des nanonets de silicium pour la détection de l'hybridation de l'ADN par fluorescence. La géométrie des réseaux de nanofils est attractive pour cette détection. En effet, par rapport aux capteurs d'ADN réalisés sur des surfaces planes, les capteurs d'ADN à base de nanonets de silicium possèdent une surface spécifique plus élevée et permettent d'optimiser les phénomènes d'interférences optiques en présence d'un substrat miroir. Ces propriétés permettent, d'une part, d'augmenter la disponibilité des brins d'ADN sonde pour la reconnaissance avec les brins cible et, d'autre part, d'améliorer le signal d'excitation et de détection de l'hybridation de l'ADN par

fluorescence. Ainsi, une intensité de fluorescence exacerbée par les nanonets de silicium est observée après l'hybridation avec de l'ADN cible complémentaire avec la présence d'un signal discret de fluorescence sur les nanofils. En outre, l'influence de la densité de nanofils de silicium sur le signal de fluorescence et sur les caractéristiques des capteurs d'ADN a également été étudiée. Les capteurs d'ADN fabriqués à base de nanonets de silicium montrent une grande sensibilité à l'hybridation de l'ADN avec une limite de détection allant jusqu'à la centaine de picomolaire pour les réseaux les plus denses. Pour les nanonets ayant une densité de 27×10^6 NFs.cm⁻², une excellente sélectivité pour l'ADN cible complémentaire a été mise en évidence avec la capacité de discriminer une seule base mismatch dans la séquence de l'ADN. En revanche, le processus de dénaturation de l'ADN doit être optimisé afin d'améliorer le recyclage de ces capteurs. Enfin, nous avons intégré les capteurs d'ADN à base de nanonets de silicium dans des puces à ADN sur des échelles macroscopiques.

Au vu de ces résultats, et en particulier suite à l'amélioration des performances des capteurs d'ADN à base de réseaux de nanofils par rapport à des substrats plans, nous pensons que de tels capteurs pourraient être intégrés dans des dispositifs de laboratoire sur puce à ADN. Plus généralement, il devrait être possible d'utiliser les nanonets de silicium comme couche active pour la détection d'autres molécules biologiques ou chimiques.

Des études récentes ont montré que la détection électrique de l'ADN à l'aide de nanofils de silicium permettait de détecter des concentrations de molécules de l'ordre du femtomolaire. Une perspective intéressante serait donc d'utiliser les nanonets de silicium et leurs nombreux avantages pour détecter électriquement l'hybridation de l'ADN grâce à une variation de la conductance des réseaux de nanofils de silicium. Mais auparavant, une étude plus approfondie sur les propriétés électriques des nanonets de silicium est nécessaire afin d'analyser le comportement électrique et les mécanismes de conduction de ces réseaux de nanofils.

Références bibliographiques

- [1] Cui Y, Wei Q, Park H and Lieber C M 2001 Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science* **293** 1289–92
- [2] Wan J, Deng S-R, Yang R, Shu Z, Lu B-R, Xie S-Q, Chen Y, Huq E, Liu R and Qu X-P 2009 Silicon nanowire sensor for gas detection fabricated by nanoimprint on SU8/SiO₂/PMMA trilayer. *Microelectronic Engineering* **86** 1238–42
- [3] Chazalviel J-N, Allongue P, Gouget-Laemmel a. C, de Villeneuve C H, Moraillon A and Ozanam F 2011 Covalent Functionalizations of Silicon Surfaces and Their Application to Biosensors. *Science of Advanced Materials* **3** 332–53
- [4] Yakimova R, Petoral R M, Yazdi G R, Vahlberg C, Lloyd Spetz A and Uvdal K 2007 Surface functionalization and biomedical applications based on SiC. *Journal of Physics D: Applied Physics* **40** 6435–42
- [5] Li Z, Chen Y, Li X, Kamins T I, Nauka K and Williams R S 2004 Sequence-Specific Label-Free DNA Sensors Based on Silicon Nanowires. *Nano letters* **4** 245–7
- [6] Li Z, Rajendran B, Kamins T I, Li X, Chen Y and Williams R S 2005 Silicon nanowires for sequence-specific DNA sensing: device fabrication and simulation. *Applied Physics A* **80** 1257–63
- [7] Liu Y-C C, Rieben N, Iversen L, Sørensen B S, Park J, Nygård J and Martinez K L 2010 Specific and reversible immobilization of histidine-tagged proteins on functionalized silicon nanowires. *Nanotechnology* **21** 245105
- [8] Zheng G, Patolsky F, Cui Y, Wang W U and Lieber C M 2005 Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays. *Nature biotechnology* **23** 1294–301
- [9] Bunimovich Y L, Shin Y S, Yeo W-S, Amori M, Kwong G and Heath J R 2006 Quantitative real-time measurements of DNA hybridization with alkylated nonoxidized silicon nanowires in electrolyte solution. *Journal of the American Chemical Society* **128** 16323–31
- [10] Lin M C, Chu C J, Tsai L C, Lin H Y, Wu C S, Wu Y P, Wu Y N, Shieh D B, Su Y W and Chen C D 2007 Control and Detection of Organosilane Polarization on Nanowire Field-Effect Transistors. *Nano Letters* **7** 3656–61
- [11] Stambouli V, Labeau M, Matko I, Chenevier B, Renault O, Guiducci C, Chaudouët P, Roussel H, Nibkin D and Dupuis E 2006 Development and functionalisation of Sb doped SnO₂ thin films for DNA biochip applications. *Sensors and Actuators B: Chemical* **113** 1025–33
- [12] Gao A, Lu N, Dai P, Li T, Pei H, Gao X, Gong Y, Wang Y and Fan C 2011 Silicon-nanowire-based CMOS-compatible field-effect transistor nanosensors for ultrasensitive electrical detection of nucleic acids. *Nano letters* **11** 3974–8
- [13] Kim C-H, Jung C, Lee K-B, Park H G and Choi Y-K 2011 Label-free DNA detection with a nanogap embedded complementary metal oxide semiconductor. *Nanotechnology* **22** 135502

- [14] Sagiv J 1980 Organized monolayers by adsorption.1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid-surfaces. *JACS* **102** 92–8
- [15] Wu C-C, Ko F-H, Yang Y-S, Hsia D-L, Lee B-S and Su T-S 2009 Label-free biosensing of a gene mutation using a silicon nanowire field-effect transistor. *Biosensors & bioelectronics* **25** 820–5
- [16] Lin C-H, Hung C-H, Hsiao C-Y, Lin H-C, Ko F-H and Yang Y-S 2009 Poly-silicon nanowire field-effect transistor for ultrasensitive and label-free detection of pathogenic avian influenza DNA. *Biosensors & bioelectronics* **24** 3019–24
- [17] Oh S J, Cho S J, Kim C O and Park J W 2002 Characteristics of DNA Microarrays Fabricated on Various Aminosilane Layers. *Langmuir* **18** 1764–9
- [18] Simon a, Cohen-Bouhacina T, Porté M C, Aimé J P and Baquey C 2002 Study of two grafting methods for obtaining a 3-aminopropyltriethoxysilane monolayer on silica surface. *Journal of colloid and interface science* **251** 278–83
- [19] Kim J, Seidler P, Wan L S and Fill C 2009 Formation, structure, and reactivity of amino-terminated organic films on silicon substrates. *Journal of colloid and interface science* **329** 114–9
- [20] Fiorilli S, Rivolo P, Descrovi E, Ricciardi C, Pasquardini L, Lunelli L, Vanzetti L, Pederzoli C, Onida B and Garrone E 2008 Vapor-phase self-assembled monolayers of aminosilane on plasma-activated silicon substrates. *Journal of colloid and interface science* **321** 235–41
- [21] Fradet L, Stambouli V, Bano E, Pelissier B, Wierzbowska K, Choi J H and Latu-Romain L 2013 First Experimental Functionalization Results of SiC Nanopillars for Biosensing Applications. *Materials Science Forum* **740-742** 821–4
- [22] Tanii T, Hosaka T, Miyake T, Zhang G-J, Zako T, Funatsu T and Ohdomari I 2004 Preferential immobilization of biomolecules on silicon microstructure array by means of electron beam lithography on organosilane self-assembled monolayer resist. *Applied Surface Science* **234** 102–6
- [23] Smith E A and Chen W 2008 How to Prevent the Loss of Surface Functionality Derived from Aminosilanes. *Langmuir* **24** 12405–9
- [24] Migneault I, Dartiguenave C, Bertrand M J and Waldron K C 2004 Glutaraldehyde: behavior in aqueous solution, reaction with proteins, and application to enzyme crosslinking. *BioTechniques* **37** 790–6, 798–802
- [25] Wu J-Y, Tseng C-L, Wang Y-K, Yu Y, Ou K-L and Wu C-C 2013 Detecting Interleukin-1 β Genes Using a N2O Plasma Modified Silicon Nanowire Biosensor. *Journal of Experimental & Clinical Medicine* **5** 12–6
- [26] Singh S, Zack J, Kumar D, Srivastava S K, Saluja D, Khan M a. and Singh P K 2010 DNA hybridization on silicon nanowires. *Thin Solid Films* **519** 1151–5
- [27] Mandelkern M, Elias J G, Eden D and Crothers D M 1981 The Dimensions of DNA in Solution. *Journal of Molecular Biology* **152** 153–61

- [28] Zhang Y, Coyne M Y, Will S G, Levenson C H and Kawasaki E S 1991 Single-base mutational analysis of cancer and genetic diseases using membrane bound modified oligonucleotides. *Nucleic acids research* **19** 3929–33
- [29] Shchepinov M S, Case-Green S C and Southern E M 1997 Steric factors influencing hybridisation of nucleic acids to oligonucleotide arrays. *Nucleic acids research* **25** 1155–61
- [30] Cattani-scholz A, Pedone D, Dubey M, Nepl S, Nickel B, Feulner K P, Schwartz J, Abstreiter G and Tornow M 2008 Organophosphonate-Based PNA- Functionalization of Silicon Nanowires for Label-Free DNA Detection. *ACS nano* **2** 1653–60
- [31] Oilic C, P.Mur, Blanquet E, Delapierre G, Vinet F and Billon T 2007 DNA microarrays on silicon nanostructures, Optimization of the multilayer stack for fluorescence detection. *Biosensors & bioelectronics* **22** 2086–92
- [32] Han Y, Offenhausser A and Ingebrandt S 2006 Detection of DNA hybridization by a field-effect transistor with covalently attached catcher molecules. *Surface and Interface Analysis* **38** 176–81
- [33] Stambouli V, Zebda A, Appert E, Guiducci C, Labeau M, Diard J-P, Le Gorrec B, Brack N and Pigram P J 2006 Semiconductor oxide based electrodes for the label-free electrical detection of DNA hybridization: Comparison between Sb doped SnO₂ and CdIn₂O₄. *Electrochimica Acta* **51** 5206–14
- [34] Voicu R, Boukherroub R, Bartzoka V, Ward T, Wojtyk J T C and Wayner D D M 2004 Formation, characterization, and chemistry of undecanoic acid-terminated silicon surfaces: patterning and immobilization of DNA. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **20** 11713–20
- [35] Peyrade D, Mendez J E, Drazek L, Stambouli V, Labeau M, Terrot J M, Uzel C, Barritault P, Hoang A and Peltie P 2004 A DNA chip microstructured on silicon. *Applied Nanoscience* **1** 63–8
- [36] A. Zebda *Propriétés microstructurales et électriques d'électrodes d'oxydes SnO₂ et CdIn₂O₄: application à la détection électrochimique directe de l'hybridation de l'ADN.* (INPG)
- [37] Le M H 2013 *Electrodéposition de films de SnO₂ nanostructurés pour la détection électrochimique sans marquage d'ADN.* (Université de Grenoble)
- [38] Michelson A M 1958 Hyperchromicity and Nucleic Acids *Nature* **182** 1502–3
- [39] Sakaino K, Kawabata Y and Adachi S 2000 Etching Characteristics of Si(100) Surfaces in an Aqueous NaOH Solution. *Journal of the Electrochemical Society* **147** 1530–4
- [40] Gervais L, de Rooij N and Delamarche E 2011 Microfluidic chips for point-of-care immunodiagnosics. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **23** H151–176
- [41] Murthy B R, Ng J K K, Selamat E S, Balasubramanian N and Liu W T 2008 Silicon nanopillar substrates for enhancing signal intensity in DNA microarrays. *Biosensors & bioelectronics* **24** 723–8
- [42] Serway R A 1992 *Physique : Optique et physique moderne*

- [43] Bras M, Dugas V, Bessueille F, Cloarec J P, Martin J R, Cabrera M, Chauvet J P, Souteyrand E and Garrigues M 2004 Optimisation of a silicon-silicon dioxide substrate for a fluorescence DNA microarray. *Biosensors & bioelectronics* **20** 797–806
- [44] Brandstatter M, Fromherz P and Offenhausser A 1988 Fluorescent dye monolayers on oxidized silicon. *Thin Solid Films* **160** 341–6
- [45] Volle J-N, Chambon G, Sayah A, Reymond C, Fasel N and Gijs M A . 2003 Enhanced sensitivity detection of protein immobilization by fluorescent interference on oxidized silicon. *Biosensors and Bioelectronics* **19** 457–64
- [46] Lambacher A and Fromherz P 1996 Fluorescence interference-contrast microscopy on oxidized silicon using a monomolecular dye layer. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **63** 207–16
- [47] Choumane H, Ha N, Nelep C, Chardon a., Reymond G O, Goutel C, Cerovic G, Vallet F, Weisbuch C and Benisty H 2005 Double interference fluorescence enhancement from reflective slides: Application to bicolor microarrays *Applied Physics Letters* **87** 031102
- [48] Yershov G, Barsky V, Belgovskiy A, Kirillov E, Kreindlin E, Ivanov I, Parinov S, Gushin D, Drobishev A, Dubiley S and Mirzabekov A 1996 DNA analysis and diagnostics on oligonucleotide microchips. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **93** 4913–8
- [49] Stryer L and Haugland R P 1967 Energy transfer: a spectroscopic ruler. *PNAS* **58** 719–26

Chapitre IV

Propriétés électriques des nanonets de silicium

Au chapitre II, nous avons démontré la maîtrise de la morphologie des nanonets de silicium, constitués de millions de nanofils à l'échelle macroscopique. Dans ce chapitre, nous étudions le comportement électrique de réseaux de nanofils de silicium dégénérés afin de déterminer les potentialités de cette structure pour des applications diverses telles que la détection électrique d'espèces biologiques ou chimiques ou la photo-génération de courant dans les cellules solaires. En effet, pour ces applications, il est essentiel de contrôler et prédire la conductivité de ces structures originales.

Nous abordons dans un premier temps les étapes d'intégration des réseaux de nanofils de silicium au sein de dispositifs électriques sur lesquels les mesures électriques ont été réalisées. Puis, le comportement électrique de ces structures, pour une densité de nanofils donnée, est étudié en détails afin, d'une part, de déterminer les mécanismes de conduction dominant dans les nanonets de silicium, et, d'autre part, d'optimiser les procédés de mise en forme de ces réseaux. Pour cela, le rôle de la conduction de surface des nanofils, les propriétés de conduction propres aux nanofils, ainsi que l'influence de la nature du contact métallique et des jonctions entre nanofils sur les propriétés électriques des nanonets de silicium sont étudiés. Enfin, nous clôturons ce chapitre par une étude des propriétés électriques de ces réseaux dans le cadre de la théorie de percolation lorsque la densité de nanofils varie. Dans ce cadre, les rôles de la densité de nanofils, de leur longueur et de la distance entre les électrodes métalliques sur le comportement électrique des nanonets de silicium sont étudiés en détails.

IV.1 Fabrication et comportement électrique de dispositifs à base de nanonets de silicium

L'intégration de nanofils au sein de dispositifs fonctionnels est un élément clé dans les performances des systèmes obtenus. Afin de caractériser électriquement les nanonets de silicium, nous les avons intégrés au sein de structures de tests électriques dont les étapes de fabrication sont décrites dans cette partie. Des mesures $I(V)$ ont ensuite été effectuées sur ces structures et le comportement électrique des nanonets de silicium a été étudié.

IV.1.1 Fabrication des dispositifs à base de nanonets de silicium

Dans un premier temps, nous justifions notre choix d'utiliser des nanofils de type n dégénérés pour cette étude et présentons les raisons qui nous ont fait choisir le nickel comme métal de contact avec les nanonets de silicium. Puis nous détaillons la fabrication du masque d'évaporation servant au dépôt des électrodes métalliques, décrivons le processus de recuit thermique des contacts qui permet d'améliorer les performances électriques des dispositifs étudiés et nous donnons le principe des mesures électriques effectuées.

IV.1.1.1 Choix des nanofils de type n dégénérés

Pour toutes les études qui suivront dans ce chapitre, les nanonets ont été élaborés à partir de nanofils de silicium de type n dégénérés, synthétisés par VLS, de 10 μm de long et d'environ 100 nm de diamètre. Notre choix s'est porté sur des nanofils fortement dopés de type n dégénérés dans le but d'obtenir une conduction élevée des nanofils et de s'affranchir d'une grille. Ainsi, le comportement électrique des réseaux de nanofils ne sera probablement pas dû à la résistance intrinsèque des nanofils de silicium mais principalement aux jonctions entre les nanofils. Lors de la croissance des nanofils par VLS, il est possible de contrôler précisément le type de dopage et la concentration de dopants des nanofils. C'est pourquoi les nanofils VLS ont été préférés aux nanofils gravés pour cette étude. En effet, les seuls nanofils gravés dont nous disposions étaient non dopés. La phosphine, PH_3 , a été utilisée pour le dopage de type n des nanofils de silicium et le rapport entre la phosphine et le silane, SiH_4 , a été choisi ($P_{\text{PH}_3}/P_{\text{SiH}_4} = 4 \times 10^{-3}$) afin d'obtenir une forte concentration de dopants et donc de synthétiser des nanofils dégénérés [1].

IV.1.1.2 Choix du métal de contact

La nature des contacts joue un rôle essentiel dans le comportement électrique de tout dispositif. C'est pourquoi, le choix du métal de contact doit s'effectuer de manière réfléchie. Dans la littérature, de nombreux métaux ont été étudiés comme électrodes de contact avec du silicium tels que le platine [2], le titane [3], l'aluminium [4], le nickel [5] ou l'or [6]. Dans ce projet, le nickel a été choisi comme électrode de contact car ce métal, compatible avec la microélectronique, possède une faible résistivité ($\rho_{Ni} = 70 \times 10^{-9} \Omega.m$ à température ambiante). Par ailleurs, l'avantage majeur du nickel est la possibilité de former à basse température (400°C) un siliciure (alliage métallique à base de silicium) qui permet de favoriser le transport électronique au travers du contact métal-nanofil de silicium par la création d'interfaces abruptes, améliorant ainsi les performances des dispositifs [5,7–9]. L'idéal est d'obtenir la phase NiSi qui est le siliciure de nickel le moins résistif ($\rho_{NiSi} = 17 \times 10^{-5} \Omega.m$) et qui se forme à partir de 350°C [10]. De nombreux groupes ont étudiés la siliciuration des contacts avec du silicium tels que la groupe d'Appenzeller pour la réalisation de transistors planaires [11] ou Byon *et al.* pour l'élaboration de transistors à nanofil unique [12]. Il a été également montré qu'à partir de 500°C, les performances électriques des dispositifs à nanofils de silicium se dégradent, menant jusqu'à une rupture des contacts électriques [12].

Lors de la siliciuration à 400°C, le nickel peut être partiellement ou totalement consommé par la formation de l'alliage nickel-silicium. Afin d'éviter une consommation totale des contacts lors de ce traitement thermique, une couche d'aluminium est déposée sur le nickel. Finalement, une fine couche d'or est déposée sur la structure pour empêcher l'oxydation et la détérioration des contacts métalliques lors d'éventuels traitements ultérieurs.

IV.1.1.3 Filière d'intégration

Afin de simplifier l'intégration des nanonets, le choix a été fait de déposer les métaux au travers d'un masque d'évaporation. Ce masque d'évaporation a été usiné par perçage d'une plaque RO 4003 (composite PTFE-verre) de 200 μm d'épaisseur. Les ouvertures définissant les électrodes métalliques ont un diamètre de 200 μm et sont espacées de distances variables allant de 30 à 1000 μm (voir photo des différents motifs sur la Figure IV-1a). La Figure IV-1b présente l'un des motifs d'évaporation qui présente des distances interélectrodes de 50, 100 et 200 μm . Grâce à ce masque, 1620 dispositifs peuvent être réalisés en même temps (450, 360 et 810 avec une distance interélectrode de 50 μm , 100 μm et 200 μm , respectivement).

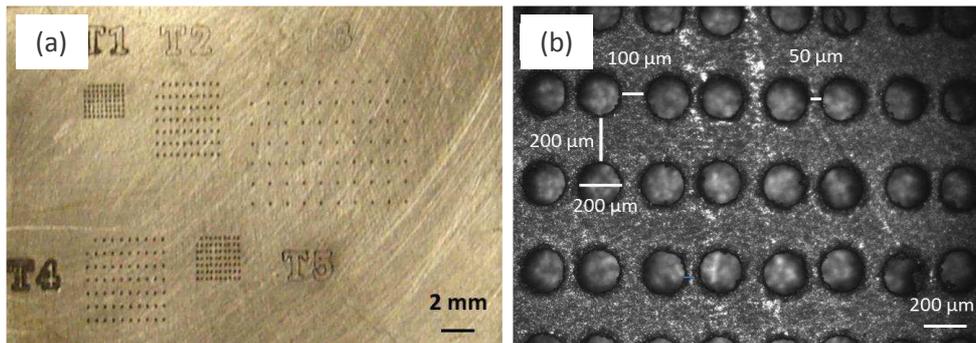


Figure IV-1 : (a) Vue d'ensemble d'un masque d'évaporation usiné avec 5 motifs différents ayant des distances interélectrodes comprises entre 30 et 1000 µm et (b) motif d'un des masques d'évaporation présentant des distances interélectrodes de 50, 100 et 200 µm.

La Figure IV-2 présente la filière d'intégration des nanonets de silicium pour la fabrication de dispositifs électriques. Tout d'abord, les réseaux de nanofils ont été transférés sur un substrat de silicium recouvert d'une couche mince de Si_3N_4 de 208 nm d'épaisseur (étape 1 Figure IV-2). Ensuite, les nanonets ont été exposés aux vapeurs d'acide fluorhydrique (HF) 49% pendant 30 s (étape 2 Figure IV-2). Ce traitement permet d'éliminer l'oxyde natif de quelques nanomètres qui recouvre la surface des nanofils de silicium [13] et permet un contact direct entre les électrodes métalliques et les nanofils de silicium. Immédiatement après, au moyen d'un évaporateur à faisceau d'électrons Plassys, les contacts métalliques constitués de 120 nm de nickel (Ni), 180 nm d'aluminium (Al) et de 50 nm d'or (Au) ont été déposés sur les nanonets au travers du masque d'évaporation élaboré (étape 3 Figure IV-2). Les principes de ce dépôt et du contrôle de l'épaisseur des métaux déposés sont présentés en Annexe V.1.3, p165.

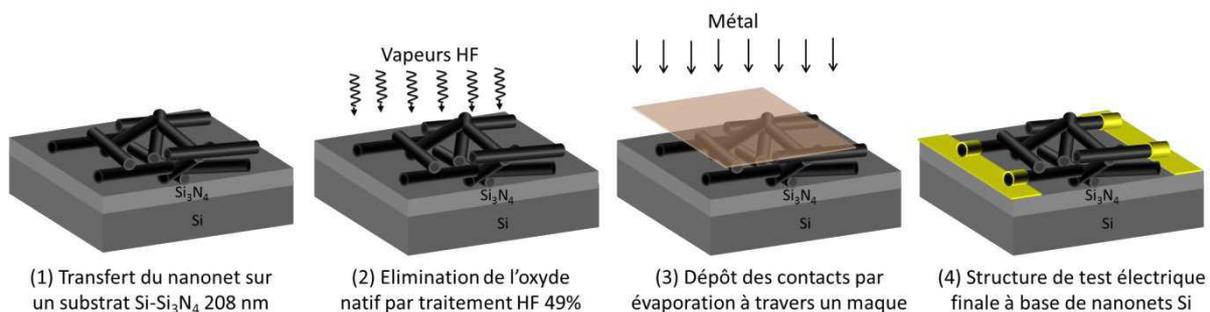


Figure IV-2 : Intégration des nanonets de silicium au sein de structures de tests électriques. (1) Transfert des nanonets sur un substrat Si- Si_3N_4 (200 nm), (2) retrait de l'oxyde natif par traitement aux vapeurs d'HF 49%, (3) évaporation des contacts à travers le masque d'évaporation et (4) structure de test électrique finale à base de nanonet de silicium.

IV.1.1.4 Recuit des contacts métalliques

Afin d'étudier les avantages de la siliciuration décrite précédemment, certains des dispositifs ont été recuits. Pour cela, un traitement thermique a été effectué, après le dépôt des contacts, à

400°C pendant 1 min sous azote dans un four RTP (Annexe V.1.5, p167). Les paramètres de ce recuit ont été développés lors de la thèse de Guillaume Rosaz au LTM [14]. A 400°C, le nickel diffuse dans les nanofils de silicium et la siliciuration se produit, favorisant ainsi le transport des charges à l'interface métal-semiconducteur. Par ailleurs, le recuit a été effectué sous une atmosphère neutre afin d'éviter tout phénomène d'oxydation lors de la montée en température et lors du recuit. La majorité des dispositifs étudiés n'ont pas été recuits. Ainsi, lorsque le recuit est réalisé, cela sera systématiquement précisé.

IV.1.1.5 Structures de test électrique

Grâce à la filière d'intégration choisie, différents types de dispositifs sont envisageables, notamment résistor ou transistor avec une grille en face arrière. Les nanofils étant dégénérés, nous avons travaillé uniquement en configuration résistor comme illustrée sur la Figure IV-3b.

Ainsi, des mesures courant-tension, $I(V)$, ont été réalisées dans la configuration deux pointes à l'aide d'une station de test Karl Süss couplée à un analyseur de paramètres DC, à température ambiante, dans l'air ambiant et dans le noir. Le balayage en tension a été effectué entre deux électrodes métalliques principalement de -5 V à 5 V par pas variant de 10 à 100 mV et le courant circulant entre ces deux électrodes a été alors mesuré. Les images MEB d'un dispositif de distance interélectrode de 50 μm sont présentées sur la Figure IV-3c et d pour un nanonet de densité de nanofils de $27 \times 10^6 \text{ NF.cm}^{-2}$.

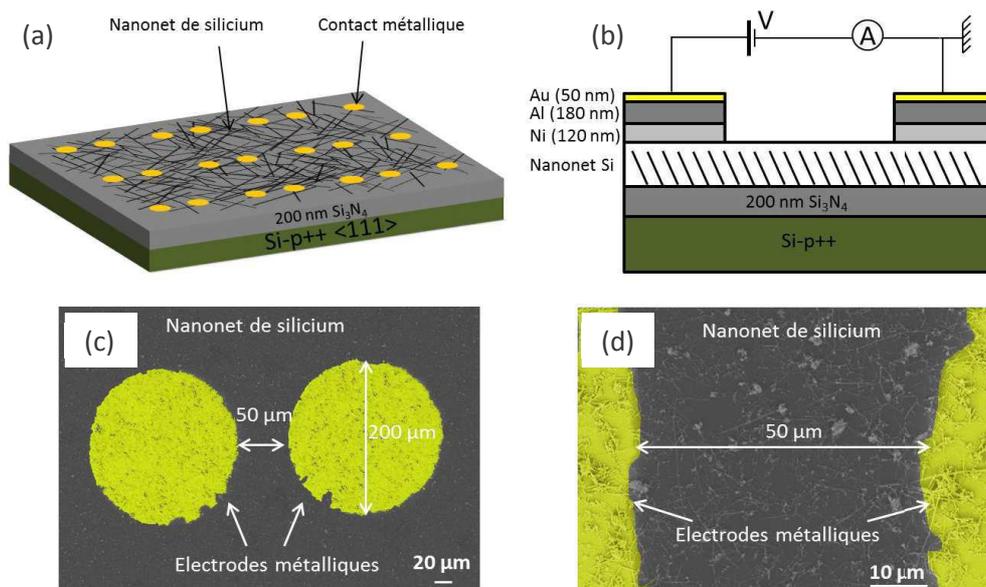


Figure IV-3 : Structure de test électrique à base des nanonets de silicium réalisée par dépôt d'électrodes métalliques au travers du masque d'évaporation élaboré. Schémas du dispositif (a) vue générale et (b) section. (c, d) Images MEB d'un dispositif de distance interélectrode de 50 μm un nanonet de densité de $27 \times 10^6 \text{ NF.cm}^{-2}$.

IV.1.2 Comportement électrique des nanonets de silicium

L'objectif de cette première étude est d'acquérir des connaissances sur le comportement électrique des nanonets de silicium, notamment en termes de reproductibilité des propriétés obtenues, préalable nécessaire à toute étude approfondie.

IV.1.2.1 Caractéristiques $I(V)$ des réseaux de nanofils dégénérés ¹

Sur la Figure IV-4a, une caractéristique $I(V)$ bidirectionnelle typique d'un dispositif non recuit constitué d'un réseau de nanofils de silicium VLS de type n dégénérés de densité 27×10^6 NF.cm⁻² et de distance interelectrode 50 μ m est présentée. Cette caractéristique $I(V)$ est non linéaire et symétrique et la pente de la courbe $I(V)$ augmente progressivement avec les tensions appliquées quelles soit positives ou négatives. Un tel comportement rectifiant peut avoir plusieurs origines telles que des jonctions Schottky au niveau du contact nickel-silicium [15,16], ou des jonctions tunnel au niveau des contacts nanofil-nanofil au sein des réseaux en raison de la présence d'oxyde natif en surface du silicium [17,18]. Une étude approfondie des mécanismes de conduction éclairant ce comportement sera présentée dans la seconde partie de ce chapitre.

Par ailleurs, il est intéressant d'observer que pour les dispositifs à base de nanonets de densité de nanofils de silicium de 27×10^6 NF.cm⁻² et une distance interélectrode de 50 μ m, le courant atteint plusieurs μ A à ± 5 V (courbe noire de la Figure IV-4a). Ce résultat démontre que les jonctions NF-NF au sein des nanonets n'empêchent pas le courant de circuler au travers de cette structure en réseaux. De plus, aucune hystérésis n'est observée sur la courbe $I(V)$ de la Figure IV-4a, suggérant la présence d'une faible densité de charges piégées dans les réseaux de nanofils de silicium.

Nous remarquons également qu'aucun courant n'est mesuré entre deux électrodes métalliques évaporées directement sur le substrat de Si₃N₄, sans nanonet connecté entre les électrodes, (courbe verte Figure IV-4a) prouvant ainsi l'isolation électrique entre les électrodes métalliques et confirmant que la courbe $I(V)$ observée résulte bien du passage du courant au travers des nanonets.

¹ **P.Serre**, M. Mongillo, P. Periwal, T. Baron, C. Ternon, Highly Reproducible Percolating Silicon Nanowire Networks and Device Implications. Nanotechnology, Volume 26, 2015, 015201.

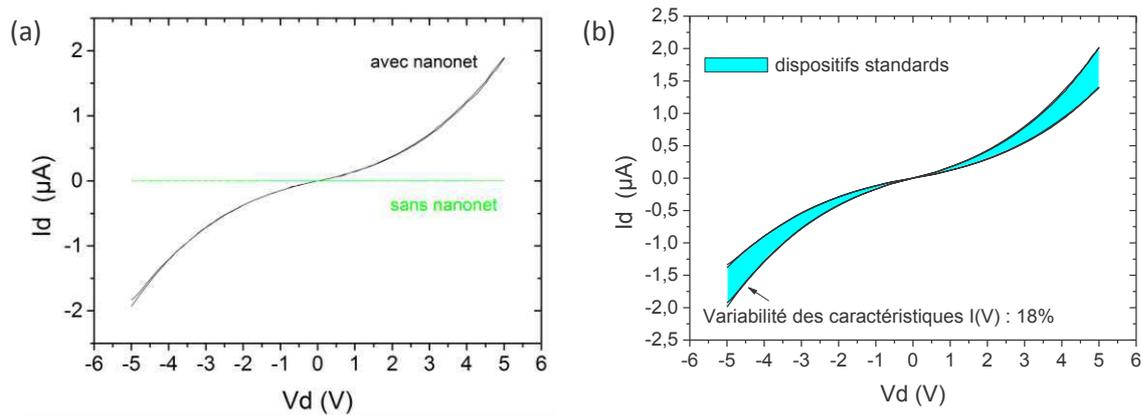


Figure IV-4 : (a) Caractéristique I(V) bidirectionnelle typique d'un réseau de nanofils de silicium VLS de type n dégénérés ayant une distance interelectrode de $50\ \mu\text{m}$ et une densité de nanofils de $27 \times 10^6\ \text{NFs.cm}^{-2}$. Une caractéristique I(V) sans nanonet de silicium est également tracée sur ce graphe comme référence (courbe verte). (b) Variabilité des caractéristiques I(V) de nanonets de silicium de densité $27 \times 10^6\ \text{NFs.cm}^{-2}$ et de distance interelectrode de $50\ \mu\text{m}$ (zone bleue) encadrée par deux courbes I(V) typiquement obtenues pour de tels dispositifs (courbes noires).

Il est difficile de comparer ce comportement avec la littérature car peu de groupes travaillent sur des nanonets à base de nanofils de silicium. Mulazimoglu *et al.* ont récemment réalisé des nanonets de silicium par la méthode de filtration sous vide afin de réaliser des photodétecteurs [19]. Cependant, les nanofils utilisés sont peu dopés ($\rho \approx 5\text{-}10\ \Omega\cdot\text{cm}$, 3 ordres de grandeur supérieur aux nanofils dégénérés), de type p, long de $40\ \mu\text{m}$ et de diamètre non connu. Dans leur étude, les dispositifs d'une distance interélectrode de $40\ \mu\text{m}$ sont basés sur des nanonets de densité de nanofils de l'ordre de $10^8\ \text{NF.cm}^{-2}$. En raison de la photogénération des électrons, la courbe sous éclairissement (Figure I-7 p15, chapitre I) peut être comparée aux courbes I(V) obtenues avec les nanonets dégénérés de notre étude. Si ce n'est une quantité de courant plus faible, en dépit d'une densité de nanofils plus élevées et une distance interélectrode très proche de la longueur des nanofils, les caractéristiques I(V) observées par Mulazimoglu *et al.* sont très similaires à celles de notre étude avec un comportement également rectifiant qu'ils attribuent aux jonctions entre nanofils dans le réseau [19].

IV.1.2.2 Reproductibilité du comportement électrique des nanonets

Afin d'étudier la reproductibilité des propriétés électriques des nanonets de silicium, nous avons effectué des mesures électriques sur plus de 100 dispositifs à base de réseaux de même densité de nanofils ($27 \times 10^6\ \text{NF.cm}^{-2}$) et de distance interélectrode $50\ \mu\text{m}$. Nous avons ensuite reporté la variabilité des courbes I(V) obtenues sur le graphe de la Figure IV-4b (zone bleue). Ainsi, l'ensemble des caractéristiques I(V) obtenues sur plus de 100 dispositifs sont très proches les unes

des autres, aussi bien en forme qu'en valeurs de courant atteintes avec une valeur moyenne de $1,7 \mu\text{A} \pm 18\%$ à $\pm 5 \text{ V}$. La faible variabilité des courbes $I(V)$ observée prouve la bonne reproductibilité du comportement électrique des nanonets de silicium pour une densité de nanofils fixée et cela malgré la disposition aléatoire des nanofils sur le substrat et en dépit des grandes différences existant d'un nanofil à l'autre. Rappelons en effet, que les nanofils VLS dont la croissance a été catalysée par un film d'or démouillé présentent une importante dispersion en diamètre (compris entre 50 et 120 nm) et en propriétés électriques ($\rho \in [0,3-1,5 \text{ m}\Omega.\text{cm}]$, comme nous le montrerons dans la partie IV.2.3 p 126).

Comme attendu, en raison du nombre important de nanofils présents au sein des dispositifs (environ 675 nanofils pour un dispositif à base de nanonet de densité $27 \times 10^6 \text{ NF.cm}^{-2}$ et de distance interélectrode $50 \mu\text{m}$) et du nombre encore plus grand de jonctions entre nanofils (supérieur à 100000), les propriétés mesurées résultent d'une moyenne sur les propriétés individuelles des nanofils et des jonctions. Ainsi, nous pouvons anticiper que le fait d'augmenter la densité de nanofils ou la surface des dispositifs, diminuera la variabilité des propriétés mesurées par augmentation de la statistique. Ce résultat est très encourageant pour la suite de ces travaux car la reproductibilité des caractéristiques électriques est un paramètre crucial pour l'intégration de nanostructures dans des dispositifs fonctionnels.

Sur la base de ces résultats, il est maintenant démontré que la maîtrise de la morphologie des nanonets, mis en avant au chapitre II, se traduit par des propriétés électriques reproductibles et caractéristiques d'un réseau de densité de nanofils donnée. Il est alors pertinent d'étudier de manière approfondie les mécanismes de conduction se produisant dans ces structures en réseaux de nanofils de silicium.

IV.2 Mécanismes de conduction électrique dans les nanonets de silicium

L'objectif des études présentées dans cette partie est de comprendre les mécanismes de conduction à l'œuvre dans les dispositifs à base de nanonets de silicium, tout en mettant en évidence le rôle de chacun des paramètres entrant en jeu, afin d'être en mesure d'optimiser les propriétés électriques de ces réseaux par des traitements appropriés. Ainsi, après une présentation et une étude des différents mécanismes de conduction envisagés, nous clôturons cette partie en montrant les moyens mis en œuvre pour obtenir des dispositifs à base de nanonets de silicium performants et stables électriquement au cours du temps.

IV.2.1 Mécanismes de conduction potentiels

Le schéma de la Figure IV-5 illustre l'ensemble des mécanismes de conduction impliqués dans les dispositifs à base de nanonets de silicium dont les nanofils ont été synthétisés grâce au mécanisme VLS à l'aide de catalyseurs d'or. Ainsi, en s'intéressant aux études portant sur les nanofils de silicium unique [16,17] et sur les nanonets [21,22], quatre mécanismes clés ont été identifiés :

- (i) la conduction à travers les nanofils de silicium qui dépend des caractéristiques propres des nanofils : du dopage, de la mobilité des porteurs, de la qualité cristalline, du diamètre, de la longueur ... [4].
- (ii) la conduction de surface le long des nanofils engendrée par la diffusion de l'or sur les parois des nanofils lors de la croissance ou issue des nanoparticules d'or ayant servi à la croissance des nanofils de silicium par le mécanisme VLS [20].
- (iii) la nature des contacts (ohmique ou Schottky), entre les électrodes métalliques et les nanofils de silicium et le type d'interface au niveau du contact Ni-Si [23].
- (iv) les jonctions nanofil-nanofil (NF-NF) au niveau desquelles la présence ou non d'oxyde jouera un rôle sur le type de transfert des porteurs de charge d'un nanofil à l'autre qui pourront alors avoir une barrière de potentiel à traverser par effet tunnel ou émission thermoïonique [24].

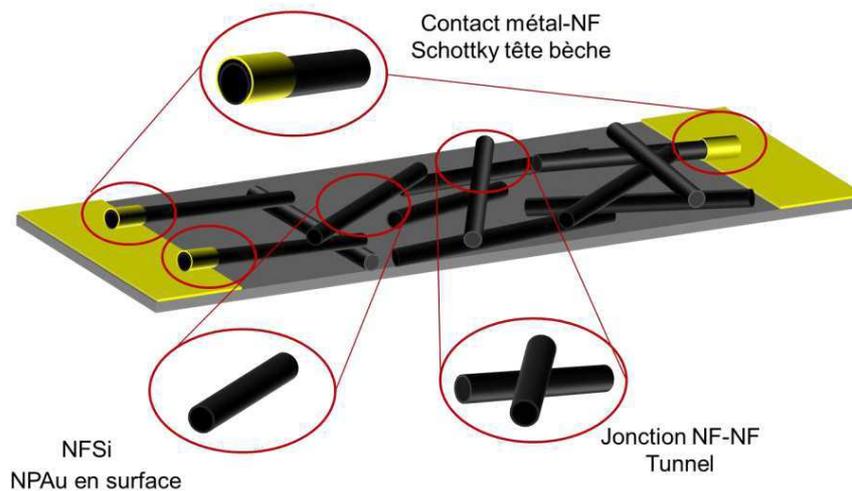


Figure IV-5 : Schéma synthétique illustrant les mécanismes de conduction se produisant au sein de dispositifs à base de nanonets de silicium, dont les nanofils ont été synthétisés grâce au mécanisme VLS à l'aide de catalyses d'or. On retrouve la conduction des nanofils de silicium (NFSi), la conduction de surface à travers les nanoparticules d'or (NPAu), celle à l'interface électrode métallique/NFSi et celle au niveau des jonctions NF-NF.

Dans la suite de cette partie, nous avons étudié expérimentalement le rôle de chacun de ces mécanismes sur les propriétés électriques des nanonets de silicium élaborés.

IV.2.2 Conduction de surface par l'or

Nous nous sommes tout d'abord intéressés au rôle de la conduction de surface par l'or sur le comportement électrique des dispositifs à base de nanonets de silicium. En effet, certaines études ont montré que les dispositifs à base de nanofils de silicium, dont la croissance a été catalysée par de l'or, peuvent présenter une conduction en surface [20,25]. Cette conduction de surface se produit à travers des nanoparticules d'or qui ont diffusé sur les parois des nanofils pendant leur croissance. De plus, les catalyseurs d'or, issus de la croissance par le mécanisme VLS, n'ont pas été retirés et restent présents au sommet des nanofils. Ces catalyseurs peuvent donc également participer à la conduction des nanonets de silicium.

Afin de déterminer si la présence d'or dans les nanonets influe sur la conduction du matériau, nous avons caractérisé électriquement des nanonets élaborés à partir de nanofils de silicium dont l'or a été retiré après la croissance des nanofils. Pour cela, immédiatement après la croissance, les nanofils ont été plongés dans des bains successifs d'acide fluorhydrique (HF) (10%), iodure de potassium iodée (IKI) et HF (10%). Nous avons alors comparé les caractéristiques I(V) de nanonets de même densité (27×10^6 NFs.cm⁻²) avec et sans or. Une caractéristique I(V) typique de ces réseaux de nanofils sans or est tracée sur le graphe de la Figure IV-6 (courbe rouge). Nous observons que la caractéristique I(V) après le retrait de l'or reste dans la gamme de fluctuation des courbes I(V) de nanonets avec or pour une même densité de nanofils (27×10^6 NFs.cm⁻²). Nous pouvons donc conclure que la conduction de surface des nanonets de silicium à travers des nanoparticules d'or est négligeable dans nos dispositifs.

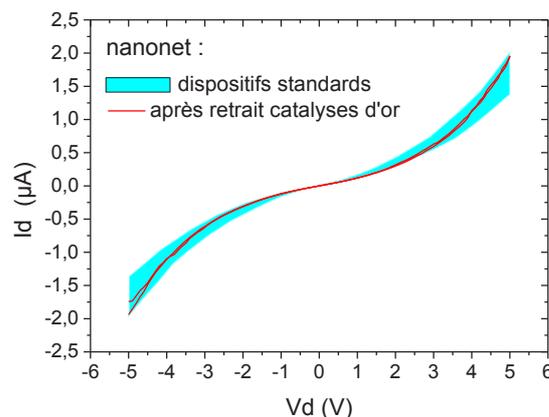


Figure IV-6 : Variabilités des caractéristiques I(V) typiques d'un nanonet de silicium de densité 27×10^6 NFs.cm⁻² et de distance interelectrode de 50 µm (zone bleue) avec en rouge, la caractéristique I(V) de nanonets élaborés à partir de nanofils de silicium VLS dont le catalyseur d'or a été retiré après la croissance des nanofils.

Ce résultat peut s'expliquer tout d'abord par le fort dopage des nanofils étudiés qui sont dégénérés. En effet, la conduction de surface devient prépondérante dans le cas de nanofils de silicium intrinsèques ou légèrement dopés [20]. Par ailleurs, des études ont été réalisées au LTM afin de maîtriser la diffusion de l'or sur les parois des nanofils. Il a ainsi été démontré que l'ajout de chlorure d'hydrogène (HCl) lors de la synthèse des nanofils permet de passiver la surface des nanofils et ainsi d'inhiber la diffusion d'or sur leur paroi [1,26].

IV.2.3 Propriétés des nanofils de silicium

Nous avons également étudié les propriétés électriques des nanofils uniques de silicium ayant les mêmes caractéristiques que les nanofils constituant les nanonets (dégénérés, type n, 10 μm de long, 50-120 nm de diamètre), ce qui nous a permis de déterminer le dopage des nanofils utilisés dans cette étude. L'absence de jonctions NF-NF dans les dispositifs à base de nanofil unique constitue la différence majeure avec les dispositifs à base de nanonets.

Les électrodes métalliques utilisées sont les mêmes que celles décrites précédemment (120 nm Ni, 180 nm Al et 50 nm Au). Mais l'intégration d'un nanofil unique de silicium dans un dispositif électrique est beaucoup plus complexe en comparaison avec celle des nanonets, ce qui limite l'industrialisation des dispositifs à base de nanofil unique. Les étapes d'intégration d'un nanofil unique, réalisées par Virginie Brouzet doctorante au LTM, sont détaillées dans l'Annexe V.1.4, p166 et une image MEB d'un dispositif final élaboré à base de nanofil unique est présenté en inset de la Figure IV-7a.

IV.2.3.1 Comportement électrique de dispositifs à base de nanofil unique de silicium

La configuration en résistor est également employée pour déterminer la valeur du courant en fonction de la tension. Un balayage en tension a été effectué de -1 V à 1 V par pas variant de 10 mV entre deux électrodes métalliques espacées de 7 μm menant à la création d'un champ électrique d'environ $0,14 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ à 1 V. Cette valeur de champ est comparable à celle créée à 5 V dans les dispositifs à base de nanonets de silicium ayant une distance interélectrode de 50 μm , ce qui permet de comparer les dispositifs à base de nanonets et à base de nanofil unique pour un champ électrique similaire. Une caractéristique $I(V)$ typiquement obtenue pour un nanofil unique de silicium de type n est présentée sur la Figure IV-7a. Nous observons une courbe $I(V)$ linéaire, différente du comportement rectifiant observé pour les nanonets, ce qui prouve que le contact entre le nickel et les nanofils de silicium est ohmique et que la résistance de contact est faible.

A partir de cette courbe I(V) (Figure IV-7a), et en négligeant les résistances de contact, nous avons déduit la résistance du nanofil unique de silicium étudié qui vaut 57 kΩ. L'Equation IV-1 donne la relation entre la résistance, R et la résistivité, ρ , d'un dispositif et permet de déterminer la résistivité du dispositif à un nanofil qui vaut 1,7 mΩ.cm :

$$\rho = \frac{RS}{L} = \frac{\pi D^2 R}{4L} \quad (IV-1)$$

avec L , la longueur du nanofil entre les contacts ($L = 8,9 \mu\text{m}$ dans notre cas), S , la section du nanofil de diamètre 58 nm. Comme la valeur de résistivité obtenue a été déterminée en négligeant la résistance de contact par la méthode 2 pointes, il faut noter qu'il s'agit d'une valeur maximale. A partir de l'abaque du silicium présentant la concentration de porteurs en fonction de la résistivité, on en déduit une concentration de donneurs dans les nanofils de silicium, N_D , d'environ $4 \times 10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$. Cette concentration est au-dessus de la transition de Mott du silicium ($10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$) [27] et confirme la nature dégénérée des nanofils de silicium synthétisés grâce au mécanisme VLS dans nos conditions expérimentales [1]. Nous pouvons ainsi valider que la conduction propre des nanofils de silicium n'est pas limitante dans la conduction des nanonets.

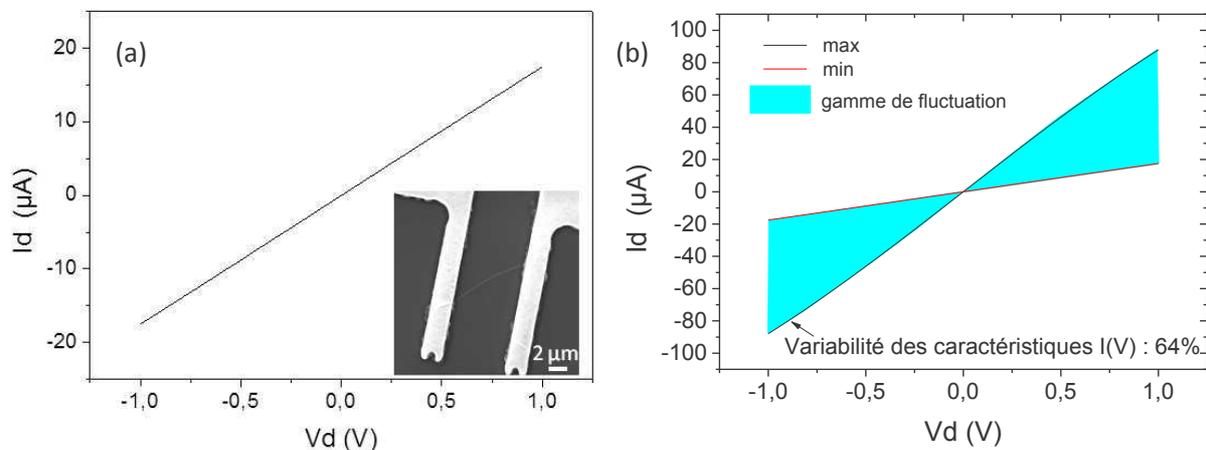


Figure IV-7 : (a) Caractéristique I(V) associée à un dispositif à base d'un nanofil unique de silicium synthétisé par VLS, de type n avec en inset une image MEB du dispositif étudié. (b) Gamme de fluctuation des caractéristiques I(V) des 6 dispositifs à base de nanofil unique de silicium dégénérés étudiés.

IV.2.3.2 Reproductibilité des dispositifs à base de nanofil unique de silicium

Nous avons également étudié la reproductibilité des dispositifs à base de nanofil unique de silicium afin de la comparer avec celle des nanonets et avons reporté la gamme de fluctuation des caractéristiques I(V) de 6 dispositifs à base de nanofil unique sur la Figure IV-7b. Nous remarquons

que la résistivité de nanofils de silicium dégénérés, provenant de la même croissance, peut varier de 64 % allant de 0,3 à 1,7 mΩ.cm. Ce résultat démontre la grande variabilité des propriétés électriques des dispositifs à nanofil unique et met en évidence la meilleure reproductibilité des dispositifs à base de nanonets dont la fluctuation des courbes I(V) était seulement de 18% (Figure IV-4b p122). Cette plus faible variabilité des nanonets s'explique par leur structure en réseaux qui est composée d'un grand nombre de nanofils à l'échelle du dispositif et dont les propriétés dépendent d'une statistique moyennant celles des nanofils individuels.

IV.2.4 Nature des contacts

IV.2.4.1 Schottky ou ohmique ?

L'aspect non linéaire de la caractéristique I(V) (Figure IV-4a p122) des nanonets peut provenir d'une barrière à l'interface entre l'électrode métallique et les nanofils de silicium semi-conducteurs, suggérant une configuration avec deux diodes Schottky tête-bêche (configuration dite en « back to back Schottky ») [3,15,28,29]. Afin d'étudier l'effet de la nature du contact métal-silicium (ohmique ou Schottky), différents métaux de contact ont été étudiés. Ces métaux ont été choisis pour la large gamme de travaux de sortie qu'ils représentent, comme donné dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Métaux utilisés pour l'électrode de contact avec les nanonets de silicium et leur différents travaux de sortie d'après [24,30].

métaux	Ti	Al	Ni	Au	Pt
$e\phi$	3,8	4,3	4,5	4,8	5,3

Ainsi, étant donné l'affinité électronique du silicium (4,01 eV à 300 K [31]), le dopage n et la nature dégénérés des nanofils étudiés, seul le titane présenterait un travail de sortie inférieur à celui du silicium dopé n permettant un contact ohmique [23]. Tous les autres métaux ayant un travail de sortie supérieur à celui du silicium dopé n, introduirait une barrière de potentiel empêchant le passage des électrons, c'est-à-dire, un contact dit Schottky [23].

Sur le diagramme de bande schématique de la Figure IV-8a, les différents métaux étudiés ont été placés en fonction de leur travaux de sortie et le silicium, semiconducteur avec une bande interdite de 1,11 eV et une affinité électronique de 4,01 eV, a été représenté [32]. Les nanofils de silicium étant dégénérés, le niveau de Fermi a été situé dans la bande de conduction du silicium.

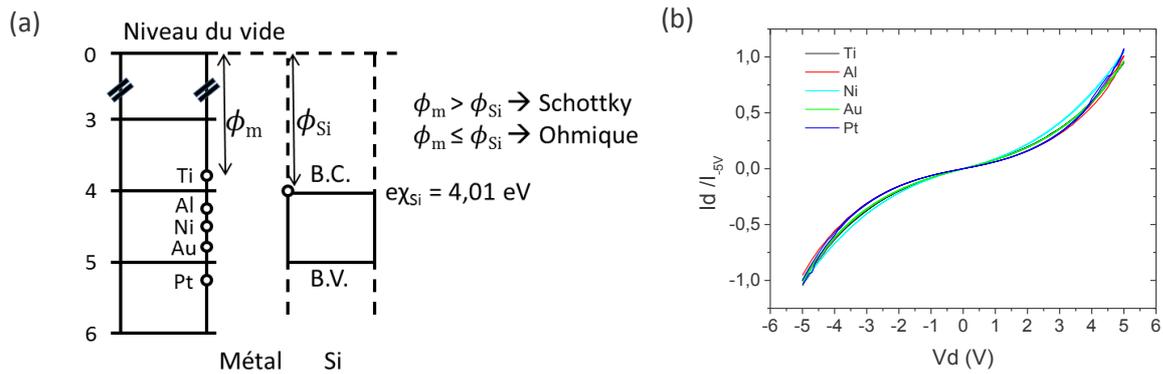


Figure IV-8 : (a) Diagramme de bande schématisant les électrodes métalliques et les nanofils de silicium semi-conducteur avant contact avec ϕ_m et ϕ_{Si} leur travail de sortie respectif et $e\chi_{Si}$ l'affinité électronique du silicium. Les bandes de conduction (B.C.) et de valence (B.V.) du silicium sont également schématisées. (b) Caractéristiques $I(V)$ de dispositifs à base de nanonets de silicium de densité $27 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ et de distance interelectrode de $50 \mu\text{m}$ avec des métaux de contact différents : titane (Ti), aluminium (Al), nickel (Ni), or (Au) et platine (Pt).

Des mesures deux pointes ont ensuite été réalisées sur les dispositifs à base de nanonets de silicium contactés par différentes électrodes métalliques et nous avons reporté sur le graphe de la Figure IV-8b leurs caractéristiques $I(V)$ normalisées par rapport à la valeur du courant à -5V. Nous observons alors que la nature du contact métallique n'a absolument pas d'influence sur l'allure des courbes $I(V)$ des nanonets de silicium. En effet, pour tous les métaux étudiés, le même comportement électrique non linéaire est obtenu. Nous pouvons donc conclure que la conduction à travers l'interface métal-nanofils n'est pas le mécanisme limitant pour la conduction des nanonets de silicium.

Il existe deux situations pour lesquelles le comportement électrique est indépendant du métal. La première s'explique par la présence de défauts à l'interface métal-semiconducteur qui perturbent la circulation des porteurs de charge [33]. J. Bardeen a montré qu'en présence d'un grand nombre d'états d'interface, la hauteur de barrière de potentiel devient indépendante du travail de sortie du métal [34], et le niveau de Fermi est alors dit bloqué par les états d'interface. La deuxième situation se rencontre dans le cas de semiconducteurs dégénérés au niveau de la zone de contact métal-semiconducteur. Le dopage élevé des nanofils de silicium a pour effet de réduire suffisamment la zone de charge d'espace dans le semiconducteur pour que les électrons puissent la traverser par effet tunnel, annulant ainsi l'effet des travaux de sortie des différents métaux.

Etant donné le caractère dégénéré des nanofils utilisés dans ce travail, il est donc raisonnable de conclure que le comportement rectifiant des nanonets de silicium ne trouve pas son origine au niveau de l'interface métal-nanofil. Par ailleurs, considérant les avantages du nickel pour contacter le silicium présentés précédemment (partie IV.1.1.2 p118), notamment pour sa capacité à former un siliciure à basse température, ce métal est resté le métal de référence pour contacter les réseaux de nanofils de silicium.

IV.2.4.2 Apport de la siliciuration ²

Afin de former un siliciure qui permettrait d'optimiser le contact entre le nickel et les nanofils de silicium, nous avons effectué un traitement thermique à 400°C pendant 1 min sous azote des dispositifs électriques à base de nanonets de densité de 27×10^6 NFs.cm⁻² et à base de nanofil unique.

L'image MEB capturée au niveau de ce contact (Figure IV-9a) montre un contraste différent au niveau de l'interface nickel-nanofil de silicium (Ni-NFSi), mettant en évidence la diffusion du nickel dans le nanofil après le recuit. On peut noter sur cette image MEB, la présence de nickel dans le nanofil sur une longueur d'environ 200 nm correspondant à la partie siliciurée du nanofil. Par ailleurs, une analyse dispersive des rayons X (caractérisation EDX, « *Energy Dispersive X-ray spectroscopy* »), au niveau de la zone plus claire du nanofil, proche du contact Ni-NFSi, a permis de confirmer la présence de nickel dans le nanofil (Figure IV-9b). Le recuit thermique s'effectuant dans une atmosphère neutre d'azote, de l'azote est également observé sur ce spectre EDX.

Nous avons ensuite comparé les caractéristiques électriques des dispositifs électriques à base de nanofil unique et à base de nanonets de densité de 27×10^6 NFs.cm⁻², obtenues avant et après recuit à 400°C. Les courbes I(V) avant et après le recuit de ces dispositifs sont reportées sur la Figure IV-9c et d. Pour les deux types de dispositif, on observe après recuit une augmentation significative du courant. En effet, après recuit, le dispositif à base de nanofil unique étudié a toujours une caractéristique I(V) linéaire et sa résistivité diminue légèrement : 1 mΩ.cm après recuit comparé à 1,7 mΩ.cm avant recuit (d'après l'Equation IV-1).

Par ailleurs, l'augmentation de courant observée pour le dispositif à base de nanonets est pertinente car la variation de la caractéristique I(V) après recuit est beaucoup plus grande que les fluctuations mesurées sur différents dispositifs composés de nanonets de densité 27×10^6 NFs.cm⁻² avant recuit (zone bleue Figure IV-9d). Cette augmentation résulte de la formation d'un siliciure à l'interface Ni-NFSi (image MEB Figure IV-9a) qui permet d'optimiser cette interface en améliorant le transport électronique à travers le contact métal-semiconducteur. L'augmentation du courant après recuit a été observée sur tous les dispositifs étudiés (5 à base de nanofil unique et une centaine à base de nanonets de silicium). Par conséquent, on peut conclure que la siliciuration est un processus fiable qui crée des interfaces métal-semiconducteur reproductibles et qui améliore les performances électriques des différents dispositifs étudiés.

² **P.Serre**, M. Mongillo, P. Periwal, T. Baron, C. Ternon, Highly Reproducible Percolating Silicon Nanowire Networks and Device Implications. *Nanotechnology*, Volume 26, 2015, 015201.

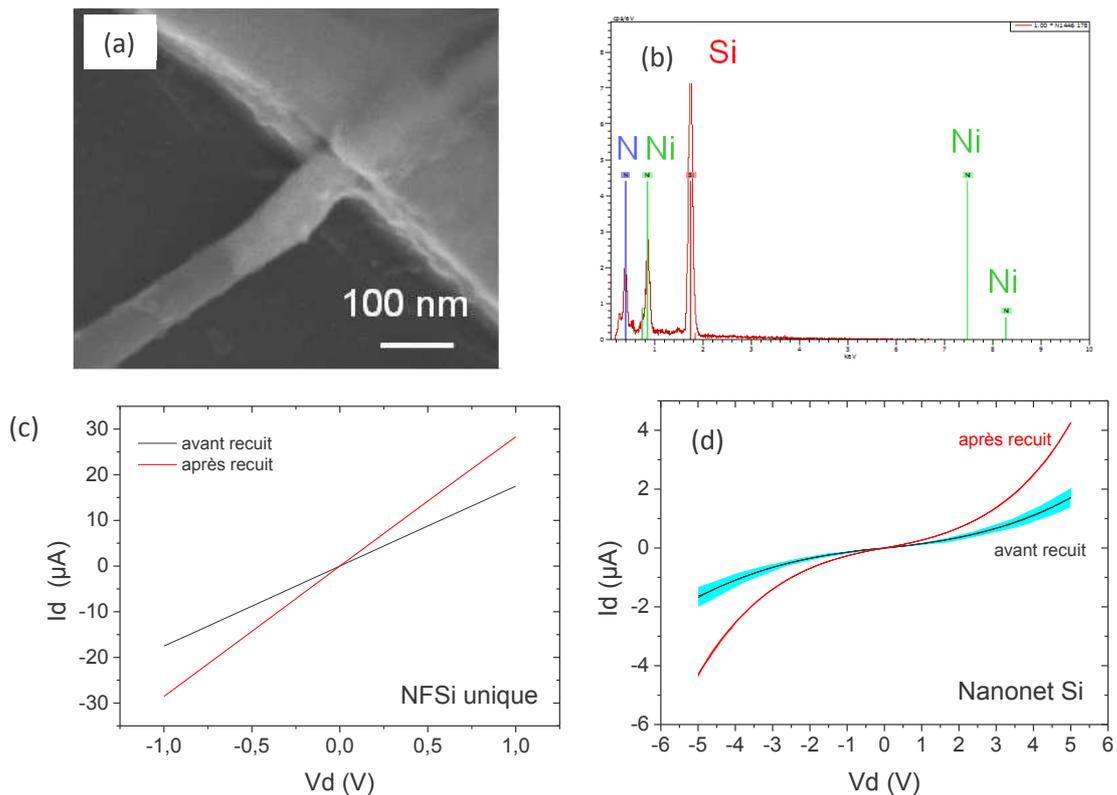


Figure IV-9 : (a) Image MEB d'un contact en nickel siliciuré à 400°C avec la présence de nickel dans le nanofil sur une longueur d'environ 200 nm et (b) spectre EDX réalisé au niveau de l'interface Ni-NFSi confirmant la présence de nickel et silicium dans le nanofil à l'interface avec le contact métallique. Caractéristiques $I(V)$ avant et après le recuit thermique effectué à 400°C pendant 1 min sous azote sur un dispositif à base de (c) nanofil unique de silicium dégénérés et (d) un nanonet de silicium de densité 27×10^6 NFs.cm⁻².

En revanche, nous remarquons que la courbe $I(V)$ des nanonets de silicium obtenue après recuit, et donc après siliciuration des contacts, est toujours non linéaire (Figure IV-9d). Ce résultat confirme que la conduction à travers les contacts nickel-silicium n'est pas le mécanisme limitant sur la conduction électrique des nanonets de silicium. Par ailleurs, on peut noter que l'augmentation du courant après recuit dans les nanonets est plus importante que celle dans les dispositifs à base de nanofil unique. En effet, le courant à ± 5 V après recuit est multiplié par 2 à 3 pour les nanonets alors que pour un nanofil unique, il n'est multiplié que par 1,5 à 2. En effet, en plus de la siliciuration, le recuit thermique à 400°C induit également le frittage des nanofils de silicium dans les réseaux (partie II.3.3 p68, chapitre II) ce qui pourrait expliquer la meilleure conduction des dispositifs à base de nanonets après ce traitement thermique.

Il faut noter également qu'un recuit de dispositifs à base de nanonets de silicium dont les nanoparticules d'or ont été retirées après croissance des nanofils, entraîne également une augmentation du courant d'un facteur 2 ou 3. Nous pouvons donc conclure que l'augmentation du

courant n'est pas due à la diffusion de l'or lors du traitement thermique à 400°C mais bien à la siliciuration des contacts et au frittage des nanofils au niveau des jonctions NF-NF, auxquelles nous allons à présent nous intéresser.

IV.2.5 Etude des jonctions nanofil-nanofil

A l'échelle macroscopique, les nanonets sont composés de milliards de jonctions nanofil-nanofil (NF-NF) qui jouent donc un rôle majeur dans les propriétés de conduction. Dans le cas de nanonets de silicium, les nanofils sont entourés d'une couche d'oxyde natif de 1 à 2 nm d'épaisseur. Chaque jonction NF-NF est donc constituée d'une barrière d'oxyde qui influe sur le comportement électrique des nanonets de silicium. Dans cette partie, le rôle des jonctions NF-NF sur le comportement électrique des réseaux de nanofils est étudié en détails en le comparant tout d'abord à un dispositif à base de quelques jonctions NF-NF.

IV.2.5.1 Dispositifs à quelques jonctions NF-NF

Afin d'étudier l'influence des jonctions NF-NF sur le comportement électrique des nanonets, l'idéal serait d'étudier un dispositif constitué de deux nanofils et donc d'une seule jonction NF-NF et de le comparer avec les dispositifs à base de nanofil unique et ceux à base de nanonets de densité 27×10^6 NFs.cm⁻². Cependant, la réalisation d'un tel dispositif a posé des difficultés d'un point de vue technologique et un dispositif constitué de quelques jonctions NF-NF a été réalisé par Virginie Brouzet, doctorante au LTM. Une image MEB de ce dispositif de distance interélectrode 10 µm et la caractéristique I(V) associée sont présentés sur la Figure IV-10.

Sur l'image MEB Figure IV-10a, on peut noter une dissymétrie du dispositif, l'électrode de droite étant connectée à un plus grand nombre de nanofils. Ceci peut expliquer la dissymétrie de la caractéristique I(V) (Figure IV-10b) où les valeurs de courant sont plus importantes pour les tensions négatives que positives. En effet, pour ce dispositif, la surface d'injection des porteurs varie en fonction de l'électrode d'injection choisie.

Par ailleurs, nous remarquons immédiatement le comportement rectifiant de la courbe I(V) obtenue pour le dispositif à base de quelques jonctions NF-NF comme c'est le cas pour les nanonets (Figure IV-4a, p122) tandis que pour les nanofils uniques (sans jonction NF-NF), la courbe I(V) est linéaire (Figure IV-7a, p127). Ce résultat suggère donc que la conduction dans les nanonets est pilotée par les jonctions entre nanofils. Les jonctions NF-NF seraient donc le mécanisme limitant de la conduction électrique au sein des nanonets de silicium.

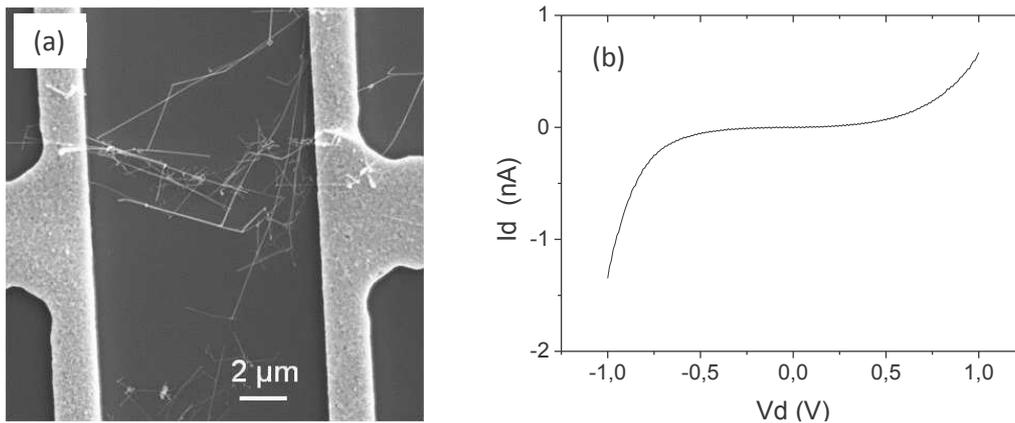


Figure IV-10 : (a) Image MEB d'un dispositif constitué de quelques jonctions NFSi-NFSi et (b) caractéristique $I(V)$ associée à ce dispositif.

Nous avons également observé que le courant à -1V diminue de 4 ordres de grandeur entre les dispositifs à base de nanofil unique et ceux à base de quelques jonctions NF-NF, passant de plusieurs dizaines de μA à quelques nA. Cette diminution de courant ne peut s'expliquer ni par la distance interélectrode plus grande ni par la variabilité entre nanofils, et est donc attribuée aux jonctions NF-NF qui freinent le passage des porteurs et diminuent alors les performances électriques des dispositifs constitués de quelques jonctions NF-NF.

Au niveau des jonctions NF-NF, le mécanisme de conduction le plus probable est l'effet tunnel à travers l'oxyde natif qui entoure les nanofils de silicium. Nous nous sommes donc intéressés à l'influence de l'épaisseur d'oxyde sur les propriétés électriques des nanonets de silicium.

IV.2.5.2 Rôle de l'oxyde présent aux jonctions entre nanofils

Afin d'étudier l'effet de l'oxydation au niveau des jonctions NF-NF, nous avons réalisé des caractérisations électriques au cours du temps sur des nanonets de silicium de densité $27 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$. Entre chaque mesure électrique, les nanonets ont été stockés dans deux atmosphères différentes : (i) dans l'azote qui est un gaz neutre et (ii) dans l'air ambiant qui est une atmosphère oxydante. Les caractéristiques $I(V)$ des nanonets stockés dans ces deux environnements sont reportées au cours du temps sur les graphes de la Figure IV-11a et b. Il faut souligner que des mesures électriques successives sur un même dispositif ne modifient pas le comportement électrique des nanonets dont les caractéristiques $I(V)$ restent inchangées après des dizaines de mesures électriques successives.

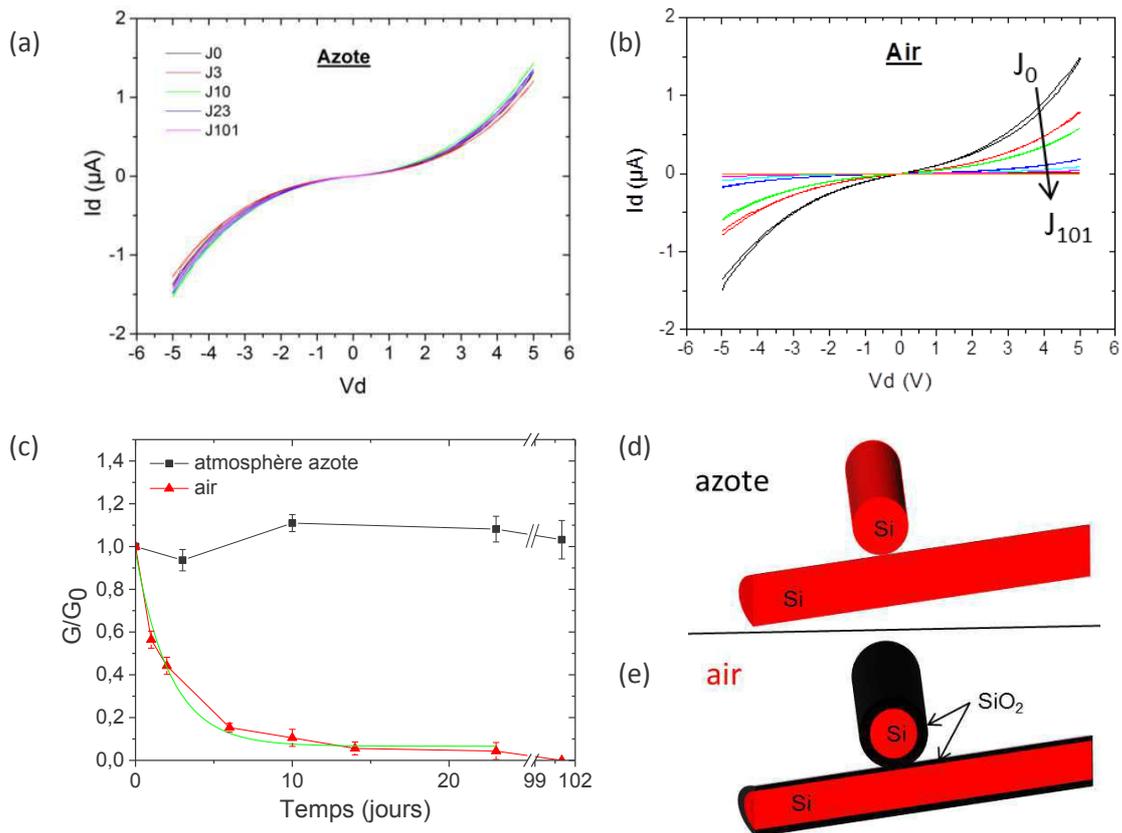


Figure IV-11 : (a,b) Evolution du courant dans des nanonets de silicium de densité de nanofils 27×10^6 NFs.cm⁻² stockés³ (a) dans l'azote ou (b) dans l'air au cours du temps. (c) Evolution de la conductance normalisée à -5 V au cours du temps pour des nanonets stockés dans l'azote (courbe noire avec des symboles carrés) ou dans l'air (courbe rouge avec des symboles triangles). Les barres d'erreur représentent la variabilité de conductance obtenue pour trois dispositifs différents à base de nanonet de même densité de nanofils. La courbe verte correspond à l'ajustement exponentiel de la décroissance de la conductance au cours du temps des nanonets de silicium stockés dans l'air. (d,e) Représentation schématique d'une jonction NF-NF dans un nanonet stocké (d) dans l'azote et (e) dans l'air montrant l'oxydation des nanofils.

Les mesures électriques effectuées au premier jour sont similaires pour les deux dispositifs étudiés avec une valeur de courant d'environ 1,4 μA à ± 5 V. En revanche, les mesures $I(V)$ réalisées au cours du temps montrent que les propriétés électriques des nanonets de silicium dépendent fortement de l'atmosphère de stockage. Elles sont stables lorsque les dispositifs sont stockés dans l'azote tandis qu'elles se dégradent lors d'un stockage sous atmosphère oxydante (Figure IV-11a et b). Le graphe de la Figure IV-11c présente l'évolution dans le temps de la conductance normalisée lors d'un stockage des dispositifs dans l'azote et dans l'air (à une tension de -5 V), avec G_0 la valeur de la conductance initiale lors du premier jour de mesures. Quand les dispositifs à base de nanonets sont stockés sous azote, la conductance est stable au cours du temps sur une période de plus de

³ **P.Serre**, M. Mongillo, P. Periwal, T. Baron, C. Ternon, Highly Reproducible Percolating Silicon Nanowire Networks and Device Implications. Nanotechnology, Volume 26, 2015, 015201.

3 mois avec moins de 10% de variation. Au contraire, quand les nanonets sont stockés dans l'air, leur conductance diminue. On observe en effet, qu'après un jour de stockage, la conductance est divisée par deux et après une vingtaine de jours elle atteint une valeur quasi nulle. Cette conductance décroît de manière exponentielle au cours du temps, t , suivant la loi décrite par l'Equation IV-2 avec une constante de temps, τ , d'environ 3 jours (ajustement exponentiel en vert Figure IV-11c).

$$G(t) \propto G_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{IV-2})$$

Du fait du traitement aux vapeurs HF effectué avant le dépôt des électrodes métalliques, les nanofils de silicium sont initialement passivés par des liaisons Si-H. D'après Ma *et al.* [35], les nanofils de silicium de diamètre inférieur à 7 nm et terminés par des liaisons hydrogène, sont résistants à l'oxydation dans l'air sur plusieurs jours contrairement aux substrats plan de silicium qui s'oxydent en quelques heures. Nous pouvons donc supposer qu'à l'instant initial, l'épaisseur d'oxyde autour des nanofils est très mince, voire nulle (schéma Figure IV-11d). Lors d'un maintien sous atmosphère neutre, les surfaces ne sont pas modifiées et le courant reste stable. Au contraire, en présence d'oxygène, les surfaces s'oxydent, ce qui se traduit par une épaisseur d'oxyde croissante avec le temps d'exposition à l'air (schéma nanofils oxydés Figure IV-11e).

Par ailleurs, la présence d'oxyde aux jonctions se traduit par l'apparition d'une barrière de potentiel s'opposant au transfert des porteurs de charge d'un nanofil à l'autre. Dans le cas d'une barrière de potentiel importante, le coefficient de transmission tunnel, T , peut être approximé par l'Equation IV-3 :

$$T \propto e^{-\frac{a}{\delta}} \quad (\text{IV-3})$$

avec a , la largeur de la barrière tunnel et δ , la longueur de pénétration des porteurs de charge dans le milieu constituant la barrière, dépendant de leur énergie et de leur masse. Nous voyons alors que la probabilité de transmission à travers une barrière tunnel décroît de manière exponentielle lorsque la largeur de barrière tunnel augmente.

Ainsi, le comportement électrique observé pour les nanonets stockés dans l'air (Figure IV-11b), suggère l'apparition d'une barrière de potentiel traversée par effet tunnel, dont l'épaisseur croît avec le temps d'exposition à l'air, jusqu'à devenir tellement épaisse que le transfert des porteurs de charge ne se produit plus au niveau des jonctions NF-NF. Bashouti *et al.* ont montré que des nanofils de silicium de 85 nm de diamètre environ, ne sont pas stables dans l'air à la sortie du

réacteur de croissance et s'oxydent en 1 h environ [36]. Cependant, la constante de temps obtenue dans notre étude (3 jours, Figure IV-11c), suppose une oxydation des nanofils plus lente que ce que l'on peut trouver dans la littérature [36,37]. En prenant en compte la structure et la géométrie particulière des nanonets composés de nombreuses jonctions entre les nanofils, nous pouvons supposer que les mécanismes d'oxydation sont ralentis au niveau des jonctions NF-NF expliquant la décroissance de la conductance des nanonets plus lente, sur environ trois jours.

Au vu de ces résultats, nous pouvons conclure que la décroissance du courant dans les nanonets de silicium au cours du temps est bien due à l'augmentation de l'épaisseur d'oxyde au niveau des jonctions NF-NF jusqu'à atteindre une épaisseur trop importante pour que les porteurs de charges puissent circuler à travers la structure en réseaux de nanofils de silicium. Cette oxydation se produit dès que les nanofils sont en contact avec l'air et est nuisible pour les propriétés électriques des nanonets. Nous venons de démontrer que le stockage sous une atmosphère d'azote permet de stabiliser la conductance des nanonets et donc d'éviter ce phénomène d'oxydation. Cependant, en vue d'une intégration des nanonets dans des dispositifs fonctionnels dont le fonctionnement est généralement effectué dans l'air ambiant, il est essentiel que les réseaux de nanofils de silicium soient stables électriquement au cours du temps. Une étude a donc été réalisée afin de stabiliser les jonctions NF-NF.

IV.2.6 Stabilisation des jonctions NF-NF

IV.2.6.1 Passivation de la surface des nanofils

Afin de limiter l'oxydation des nanofils de silicium qui détériore les propriétés électriques des nanonets, différentes passivations de surface ont été étudiées. Ces passivations ont été effectuées directement sur les nanofils de silicium synthétisés par VLS, avant la fabrication des nanonets par la méthode de filtration. Dans un premier temps, les nanofils de silicium ont été passivés chimiquement en oxydant de façon contrôlée les nanofils par immersion successives dans des bains de HF (5%, 10 s), d'une solution caro ($\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$, 15 min) et d'eau désionisée (3 min). Cet oxyde chimique pourtant très fin (quelques Å) et de bonne qualité a malheureusement empêché la conduction à travers les nanonets. Dans un deuxième temps, une passivation des nanofils de silicium avec une couche de carbure de silicium a été testée. Cette passivation a été réalisée par Maelig Ollivier, en thèse au LTM et consiste à élaborer des nanofils cœur/coquille Si-SiC par carburation des nanofils de silicium à 1100°C pendant 5 min sous un flux de méthane, CH_4 , gazeux [38]. La couche de SiC obtenue

à la surface des nanofils de silicium est de 3-4 nm d'épaisseur et a également entraîné une conductance très faible voire nulle dans les nanonets.

Les méthodes de passivation de surface avant la formation des nanonets de silicium n'ayant apporté aucune solution, nous nous sommes alors orientés vers des traitements intervenant après la formation des réseaux de nanofils et notamment vers le recuit thermique des nanonets.

IV.2.6.2 Recuit des nanonets de silicium

De nombreuses études sur les nanonets à base de nanofils d'argent ont montré qu'un recuit thermique entre 200°C et 250°C permet de diminuer la résistance des nanonets d'argent en raison du frittage des nanofils au niveau des jonctions NF-NF par migration des atomes d'argent à la surface des nanofils [39–41].

Afin d'étudier l'influence d'un recuit des réseaux de nanofils de silicium sur les propriétés électriques des nanonets et notamment sur l'évolution de ces propriétés, nous avons effectué des mesures $I(V)$ au cours du temps sur des nanonets de silicium de densité 27×10^6 NFs.cm⁻², recuits à 400°C pendant 1 min, et nous les avons comparées avec celles effectuées sur les nanonets non recuits. Entre chaque mesure électrique, les nanonets ont été stockés dans l'air et l'évolution au cours du temps de la conductance à -5V, G_{-5V} , des nanonets recuits et non recuits, normalisée par rapport à la valeur au premier jour, G_0 , est reportée sur le graphe de la Figure IV-12a. Deux comportements électriques différents sont alors observés :

- des propriétés électriques stables dans le temps pour des dispositifs recuits à 400°C avec une légère décroissance de la conductance lors des 20 premiers jours puis une stabilisation observée sur une période de plus d'un an.
- des propriétés électriques qui se dégradent au cours du temps lorsque les dispositifs ne sont pas recuits avec une décroissance exponentielle du courant à -5 V comme expliqué précédemment (Figure IV-11c).

Ces résultats nous permettent donc de conclure qu'un recuit thermique des réseaux de nanofils de silicium permet de stabiliser les propriétés électriques des nanonets même sous atmosphère oxydante. Le frittage des réseaux au niveau des jonctions NF-NF (Figure II-14, chapitre II p 68) est à l'origine de ce phénomène. En effet, suite à ce frittage, la formation d'oxyde au niveau des jonctions n'est plus possible, ce qui évite ainsi la formation de barrière de potentiel s'opposant au passage des porteurs de charge. Cependant, la légère décroissance de la conductance observée les premiers jours peut s'expliquer par la diminution de la taille du cou qui se produit sous l'effet de

l'oxydation des surfaces. En effet, une réduction du cou entraîne une section réduite pour le passage des porteurs de charge et donc une augmentation de la résistance se traduisant par une baisse de la conductance. Une représentation schématique des phénomènes se produisant au niveau des jonctions NF-NF avant et après recuit à 400°C et après oxydation des nanofils dans l'air est donnée Figure IV-12b.

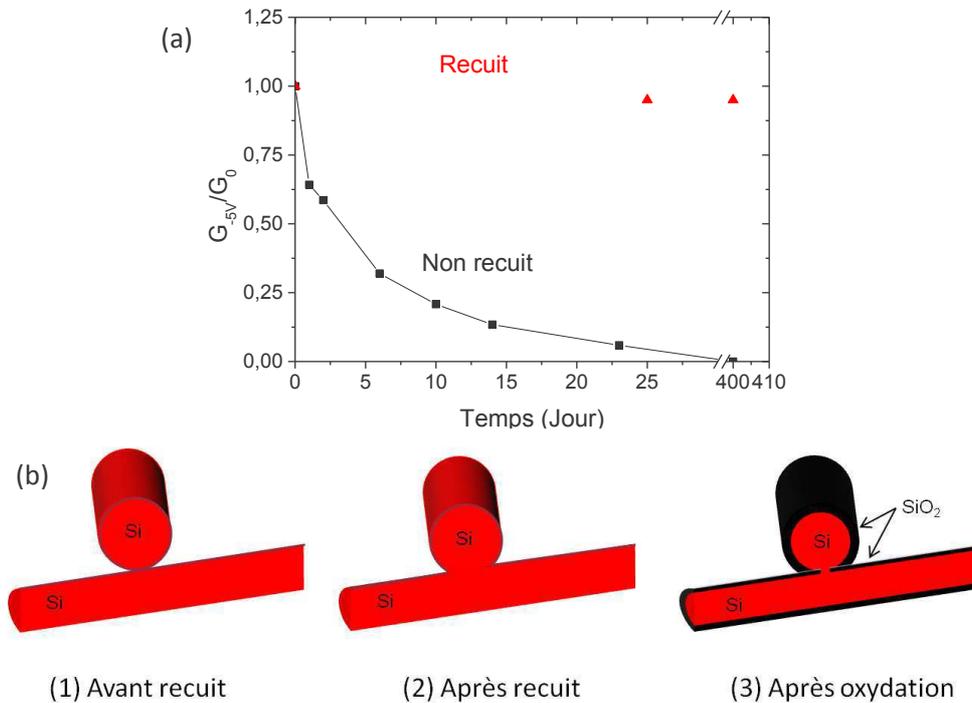


Figure IV-12 : (a) Evolution au cours du temps de la conductance à -5 V, G_{-5V} , normalisée par rapport à la valeur au premier jour, G_0 , des nanonets de silicium recuits (triangles rouges) ou non (carrés noirs) de densité 27×10^6 NFs.cm⁻² et stockés dans l'air. (b) Représentation schématique des phénomènes se produisant au niveau des jonctions NF-NF (1) avant et (2) après recuit à 400°C et (3) après oxydation des nanonets dans l'air. Nous pouvons observer la formation d'un cou entre les nanofils de silicium suite au frittage des nanofils à 400°C et la réduction de ce cou après oxydation des nanonets dans l'air.

IV.2.7 Optimisation des propriétés électriques des nanonets de silicium

Après avoir étudié en détails les mécanismes à l'origine des propriétés électriques des nanonets de silicium, nous savons que l'oxydation au niveau des jonctions NF-NF doit être évitée, afin d'améliorer les performances des dispositifs à base des réseaux de nanofils. Pour cela, nous venons de voir que le frittage des nanofils au niveau de ces jonctions permet la stabilisation des propriétés électriques des nanonets de silicium. Nous avons donc réalisé un procédé d'optimisation des dispositifs à base de réseaux de nanofils de silicium afin d'améliorer leurs performances.

IV.2.7.1 Procédés d'optimisation ⁴

Des dispositifs à base de nanonets de densité de nanofils de 27×10^6 NFs.cm⁻² ont été réalisés selon le procédé d'intégration décrit précédemment (partie IV.1.1.3, p 119). Une caractéristique I(V) typiquement obtenue est présentée sur la Figure IV-13a, courbe noire, et est similaire à celle montrée sur la Figure IV-4a avec un courant de quelques μ A à ± 5 V (partie IV.1.2.1, p122).

Dans un premier temps, afin d'enlever l'oxyde natif aux jonctions entre les nanofils de silicium, un traitement HF vapeur à 49% pendant 30 s a été effectué sur ces dispositifs. Cela permet d'obtenir un contact direct entre les nanofils de silicium ce qui entraîne une augmentation du courant d'un ordre de grandeur tandis que la caractéristique I(V) reste non linéaire (Figure IV-13a, courbe rouge).

Dans un second temps, afin de siliciurer les contacts à l'interface Ni-NFSi et de fritter les nanofils au niveau des jonctions NF-NF, un recuit à 400°C pendant 1 min sous azote a été réalisé. Le courant mesuré augmente de nouveau d'un ordre de grandeur et la caractéristique I(V) obtenue est quasiment linéaire ce qui suggère une diminution, voire la disparition, de la barrière tunnel au niveau des jonctions entre nanofils favorisant ainsi le transport électronique à travers ces jonctions (Figure IV-13a, courbe verte).

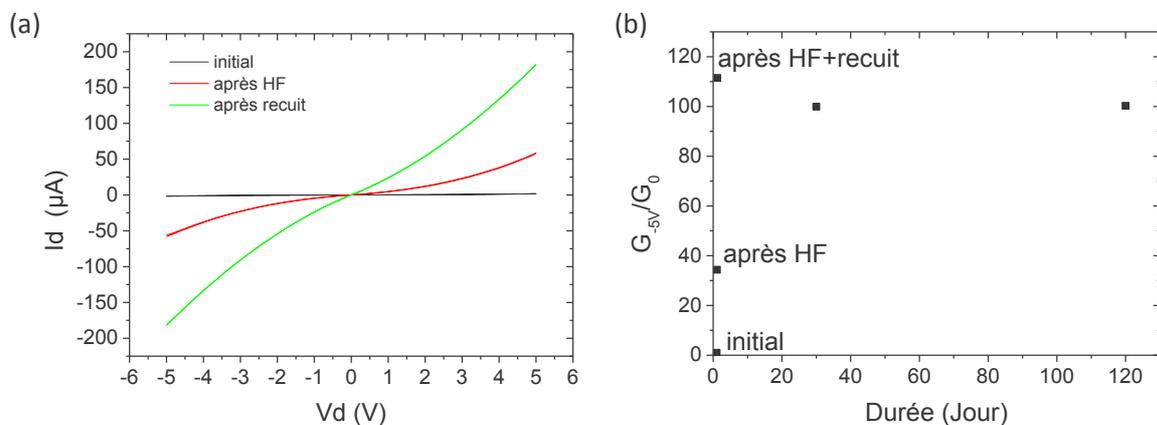


Figure IV-13 : (a) Caractéristique I(V) d'un dispositif à base de nanonets de silicium de densité 27×10^6 NFs.cm⁻² initial (courbe noire) puis optimisé après traitement HF (courbe rouge) et après HF et recuit thermique (courbe verte). Nous pouvons noter le quasi linéarité de cette courbe I(V) après HF et recuit. (b) Evolution de la conductance normalisée à -5 V, G_{-5V} , par rapport à la valeur avant tout traitement, G_0 , dans les dispositifs à base de nanonets avant et après traitement HF, après recuit à 400°C et après 1 et 4 mois de stockage des dispositifs dans l'air.

Pour finir, nous avons étudié la stabilité de ces dispositifs optimisés, stockés dans l'air, au cours du temps. Le graphe de la Figure IV-13b résume l'évolution de la conductance à -5 V, G_{-5V} ,

⁴ Demande de brevet déposée

normalisée par la valeur au premier jour, G_0 , avant tout traitement, pour les dispositifs à base de nanonets après traitement HF, après recuit à 400°C et après stockage des dispositifs dans l'air pendant 4 mois. La conductance dans les dispositifs optimisés a donc été multipliée par 100 par rapport aux dispositifs initiaux. Une légère diminution de la conductance est observée après un mois de stockage des nanonets dans l'air, résultant de la réduction du cou formé lors du frittage des nanofils de silicium, par oxydation (Figure IV-12b). Nous remarquons également que les nanonets de silicium sont ensuite stables électriquement au cours du temps après 4 mois de stockage dans l'air, ce qui rend les nanonets de silicium attractifs pour de nombreuses applications.

IV.2.7.2 Résistivité des dispositifs à base de nanonets de silicium optimisés

Les nanonets sont des structures poreuses à base de réseaux de nanofils et qui ne possèdent pas d'épaisseur constante le long de leur structure (Figure IV-14a). Afin de déterminer la résistivité de ces structures, il est nécessaire de définir une épaisseur équivalente, e_{eq} , dont l'expression est donnée par l'Equation IV-4 et qui correspond à l'épaisseur qu'aurait une couche mince de même volume (Figure IV-14b) :

$$e_{eq} = d_{NF} \frac{\pi D_{NF}^2}{4} L_{NF} \quad (IV-4)$$

avec d_{NF} , la densité de nanofils dans les réseaux et D_{NF} , et L_{NF} , le diamètre et la longueur des nanofils. Ainsi, un nanonet de densité 27×10^6 NFs.cm⁻² présente une épaisseur équivalente de 20 nm (Figure IV-14c).

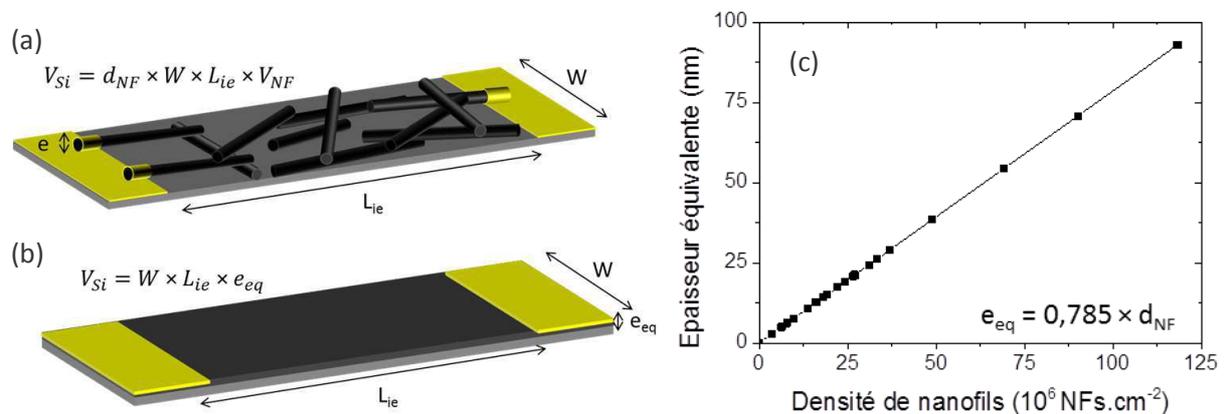


Figure IV-14 : Comparaison (a) d'un dispositif à base de réseaux de nanofil avec (b) un dispositif à base d'un matériau massif de même volume avec , W , la largeur des électrodes métalliques, L_{ie} , la distance interélectrode, e_{eq} l'épaisseur équivalente et V_{NF} le volume d'un nanofil. (c) Epaisseur équivalente des nanonets de silicium en fonction de la densité de nanofils dans les réseaux d'après l'Equation IV-4.

Nous en déduisons alors une résistivité équivalente, ρ_{eq} , en fonction des caractéristiques des nanofils et des dimensions des dispositifs à base de nanonets (Equation IV-5) :

$$\rho_{eq} = \frac{RW}{L_{ie}} e_{eq} = \frac{RW}{L_{ie}} \frac{d_{NF} \pi D_{NF}^2 L_{NF}}{4} \quad (IV-5)$$

avec , W , la largeur des électrodes métalliques et L_{ie} , la distance interélectrode.

A partir de l'Equation IV-5, la résistivité équivalente des dispositifs à base de nanofil unique recuit se calcule en considérant un seul nanofil sur la surface du dispositif : ρ_{eq} (NFSi unique) = 1 mΩ.cm. Nous retrouvons alors la valeur obtenue par le calcul de la résistivité (Equation IV-1, p127), ce qui valide la formule proposée (Equation IV-5). Ainsi, pour les dispositifs optimisés à base de nanonets de densité 27×10^6 NFs.cm⁻², nous obtenons une résistivité équivalente de 58 mΩ.cm qui est d'un ordre de grandeur plus élevé que celle du nanofil unique. Il faut savoir que les dispositifs à base de nanonets de silicium peuvent peut-être encore être optimisés en jouant sur des paramètres tels que le temps et la température du recuit permettant le frittage des nanofils, le but étant d'augmenter la taille des cous reliant les nanofils, ce que nous n'avons pas étudié dans ce projet.

IV.2.8 Conclusions

En conclusion de cette partie, nous rappelons que les jonctions NF-NF sont un paramètre essentiel dans la conduction des nanonets de silicium. Nous avons montré que l'oxydation au niveau de ces jonctions est responsable de la dégradation des propriétés électriques de ces réseaux au cours du temps et nous avons prouvé qu'un recuit thermique permet de stabiliser ces propriétés grâce à un frittage des nanofils de silicium aux jonctions NF-NF. Le nombre de jonctions NF- NF, qui dépend directement de la densité de nanofils dans les nanonets et de la distance interélectrode, doit donc jouer un rôle primordial sur le comportement électrique de ces structures.

IV.3 Les nanonets de silicium, un matériau percolant

Dans cette dernière partie de chapitre, nous nous intéressons à l'influence de trois paramètres sur les propriétés électriques des nanonets de silicium et notamment sur leurs propriétés de percolation électrique : (i) la densité de nanofils, (ii) la longueur des nanofils et (iii) la distance interélectrode.

IV.3.1 Généralités sur la percolation électrique

La percolation (du latin « *percolare* » voulant dire « couler à travers ») a été introduite en 1957 par Broadbent et Hammersley qui ont étudié le passage d'un fluide à travers un filtre partiellement obstrué [42]. Ce processus physique permet une description statistique de systèmes constitués d'un très grand nombre d'objets pouvant être connectés les uns aux autres (système percolant) ou non connectés entre eux (systèmes non percolants) [43]. La limite entre ces deux états du système est définie comme le seuil de percolation. Le phénomène de percolation a beaucoup été utilisé pour décrire la transition isolant-conducteur de nombreux composites constitués de matériaux conducteurs dispersés dans une matrice isolante et en particulier concernant des composites nanotubes de carbone-polymère [44,45]. Aujourd'hui, les lois de la percolation sont utilisées très largement pour décrire des phénomènes de la vie quotidienne comme l'eau s'écoulant à travers le café dans un percolateur ou la propagation des incendies de forêt.

Dans cette étude, nous avons utilisé la théorie de la percolation afin d'expliquer le comportement électrique de réseaux de nanofils de silicium. Les propriétés électriques de ces nanonets dépendent bien sûr des caractéristiques propres des nanofils utilisés (matériau, dopage, longueur ...), mais également du nombre de nanofils composant les nanonets. La densité de nanofils et la distance interélectrode jouent donc un rôle primordial dans le comportement électrique des réseaux.

Dans le régime de percolation, la conductance des réseaux de nanofils, G , définit comme l'inverse de la résistance, suit la loi de la percolation donnée par l'Equation IV-6 [46] :

$$G \propto (d_{NF} - d_c)^t \quad (IV-6)$$

avec d_{NF} , la densité de nanofils, d_c , la densité critique de nanofils au niveau du seuil de percolation et t , l'exposant de percolation dont la valeur dépend de la dimensionnalité des nanonets : $t = 1,3$ dans le cas de nanonets 2D et $t = 1,9$ pour les nanonets 3D [43]. L'Equation IV-6 n'est valide que pour une densité de nanofils supérieure au seuil de percolation mais qui reste tout de même proche de ce seuil. La densité de nanofils critique, d_c , définie comme le seuil de percolation électrique, dépend de la longueur des nanofils, L_{NF} , et est définie par l'Equation IV-7 pour une population de nanofils homogène en longueur [46]. Cette équation, reportée sur le graphe de la Figure IV-15, montre clairement que les nanofils longs sont associés à un seuil de percolation plus faible que les nanofils courts.

$$d_c = \frac{4.326^2}{\pi L_{NF}^2} \quad (IV-7)$$

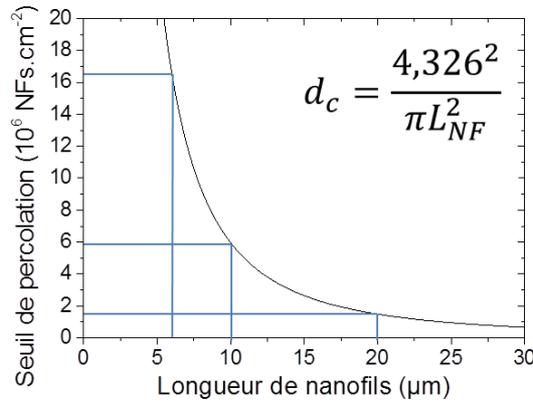


Figure IV-15 : Variation du seuil de percolation électrique en fonction de la longueur des nanofils d’après la théorie de la percolation [46].

Par ailleurs, la théorie de la percolation prédit que la conductance de réseaux de nanofils est dépendante de la dimension du système étudié, donc de la distance interélectrode, L_{ie} , et de la densité de nanofils d_{NF} , suivant l’Equation IV-8 [47] :

$$G \propto \frac{1}{L_{ie}^{m(d_{NF})}} \quad (IV-8)$$

avec $m(d_{NF})$, l’exposant de conductance dépendant de la densité de nanofils dans les réseaux. Au niveau du seuil de percolation (densité critique, d_c), l’exposant m , est égal à 1,93 et il a été démontré par des simulations numériques que cet exposant diminue de manière monotone lorsque la densité de nanofils augmente de d_c à 5 à 7 fois d_c [48]. Au-delà, les nanonets se comportent comme un matériau massif obéissant à la loi d’Ohm et l’exposant m de l’Equation 8, est alors égal à 1 [47]. Ainsi, dans le régime ohmique, la conductance, G , des réseaux de nanofils est inversement proportionnelle à la distance interélectrode, L_{ie} , et varie linéairement avec la densité de nanostructures, d_{NF} , suivant la loi de la conduction ohmique (Equation IV-9) [49].

$$G = \frac{\sigma W e_{eq}}{L_{ie}} = \frac{\sigma W V_{NF} d_{NF}}{L_{ie}} \quad (IV-9)$$

avec σ , la conductivité du matériau massif, W , la largeur du dispositif à base de nanonets, e_{eq} , l’épaisseur équivalente des nanonets de silicium définie Equation IV-4 p 140 et V_{NF} le volume d’un nanofil.

Le Tableau IV-2 dresse un bilan synthétique des propriétés électriques des nanonets en fonction des différents domaines de conduction.

Tableau IV-2 : Bilan synthétique des propriétés électriques des nanonets

	$d_{NF} = d_c$	$d_{NF} = 5 \text{ à } 7d_c$
	Isolant	Percolant
		Massif
$G = 0$		$G \propto (d_{NF} - d_c)^t$ $G \propto \frac{1}{L_{te}^{m(d_{NF})}}$
		$G \propto \frac{d_{NF}}{L_{te}}$

IV.3.2 Rôle de la densité de nanofils

Afin d'étudier l'influence de la densité de nanofils sur la conduction des nanonets, des réseaux de différentes densités ont été élaborés par variation du volume de solution de nanofils filtré pour une absorbance fixée des nanofils en solution (0,06 à 400 nm). Ces réseaux ont été fabriqués à partir de nanofils de silicium synthétisés par VLS, de 10 μm de long, et la distance interélectrode a été fixée à 50 μm . Des nanonets de silicium de densité allant de $3 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ à plus de $100 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ ont été obtenus par la méthode de filtration, intégrés au sein de dispositifs et caractérisés électriquement comme décrit précédemment. Le procédé d'optimisation n'a pas été appliqué sur ces dispositifs.

Quelle que soit la densité de nanofils étudiée, la caractéristique I(V) des nanonets de silicium présente le même comportement rectifiant observé Figure IV-4a p122. La conductance des nanonets, G , est alors tracée pour une tension de -5 V sur la Figure IV-16a en fonction de la densité de nanofils dans les réseaux. Sur le graphe de cette figure, nous observons une augmentation de la conductance avec la densité. Trois domaines de conduction des nanonets en fonction de la densité de nanofils de silicium peuvent être alors identifiés :

- (i) *un domaine dans lequel les nanonets sont isolants* : pour des densités inférieures à $8 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$, la conductance des nanonets est nulle. Il n'existe donc pas de chemin de conduction d'une électrode métallique à l'autre (image MEB Figure IV-16b).
- (ii) *un domaine dans lequel la conductance augmente en loi de puissance avec la densité* : en effet, pour une densité de $13 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$, le seuil de percolation est atteint (Figure IV-16c) et le courant circule dans les nanonets de silicium. A partir de ce seuil

et jusqu'à une densité de 30×10^6 NFs.cm⁻², la conductance des réseaux de nanofils augmente de 4 ordres de grandeur passant de la centaine de pS à plusieurs μS alors que la densité de nanofils n'est multipliée que par 2.

- (iii) *un domaine dans lequel la conductance semble augmenter proportionnellement avec la densité* : pour des densités supérieures à 30×10^6 NFs.cm⁻² (image MEB Figure IV-16d), la conductance augmente toujours avec la densité de nanofils mais beaucoup moins rapidement.

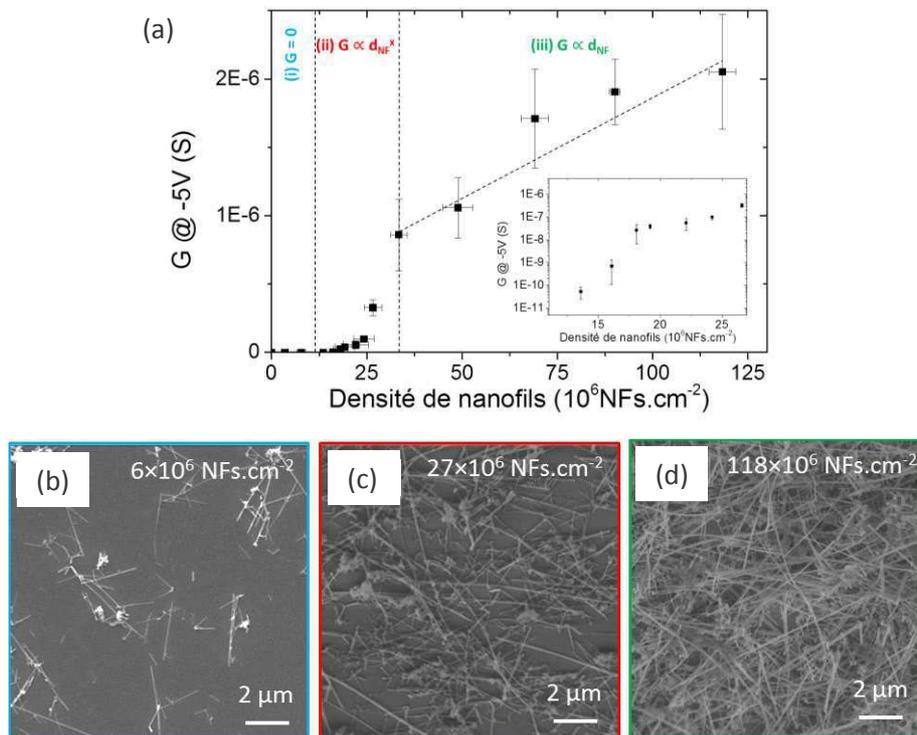


Figure IV-16 : Conductance des nanonets de silicium sous une tension de -5 V en fonction de la densité de nanofils dans les réseaux⁵. Dans l'inset la conductance est tracée en échelle logarithmique afin de mettre en évidence l'augmentation de 4 décades des valeurs de la conductance. Les différents domaines de conduction en fonction de la densité de nanofils sont délimités par des pointillés. Images MEB de nanonets de densité de nanofils différentes (b) 6×10^6 NFs.cm⁻² (isolant), (c) 27×10^6 NFs.cm⁻² (conducteur) et (d) 118×10^6 NFs.cm⁻² (conducteur).

L'évolution de la conductance peut être modélisée par la loi de percolation donnée par l'Equation IV-6 comme le montre la Figure IV-17a. Nous constatons alors une bonne adéquation ($R^2 = 0,92$) entre les données expérimentales et le modèle théorique avec une densité critique, d_c , de $15,9 \times 10^6$ NFs.cm⁻² et un exposant de percolation, t , de 1,28. Cette valeur de l'exposant de percolation est très proche de ce qui est attendu pour un système 2D (1,3) [43], ce qui est cohérent avec la

⁵ **P.Serre**, M. Mongillo, P. Periwal, T. Baron, C. Ternon, Highly Reproducible Percolating Silicon Nanowire Networks and Device Implications. Nanotechnology, Volume 26, 2015, 015201.

géométrie des nanonets bidimensionnels étudiés dont l'épaisseur est très inférieure à la longueur des nanostructures. Nous pouvons donc en conclure que les nanonets de silicium se comportent bien comme un matériau percolant 2D.

Cependant, nous avons montré expérimentalement que les nanonets de densité 13×10^6 NFs.cm⁻² sont non isolants alors que le seuil de percolation issu de l'ajustement en loi de puissance se trouve à une valeur supérieure ($15,9 \times 10^6$ NFs.cm⁻²). Ceci semble entrer en contradiction avec la définition du seuil de percolation au niveau duquel 100% des réseaux de nanofils sont percolants. Ce résultat peut néanmoins être expliqué par le côté statistique de la percolation. En effet, en dessous du seuil de percolation, une part non négligeable de nanonets peut tout de même être conducteur du fait de la disposition aléatoire des nanofils sur les substrats expliquant ainsi l'observation de nanonets conducteurs en dessous de ce seuil.

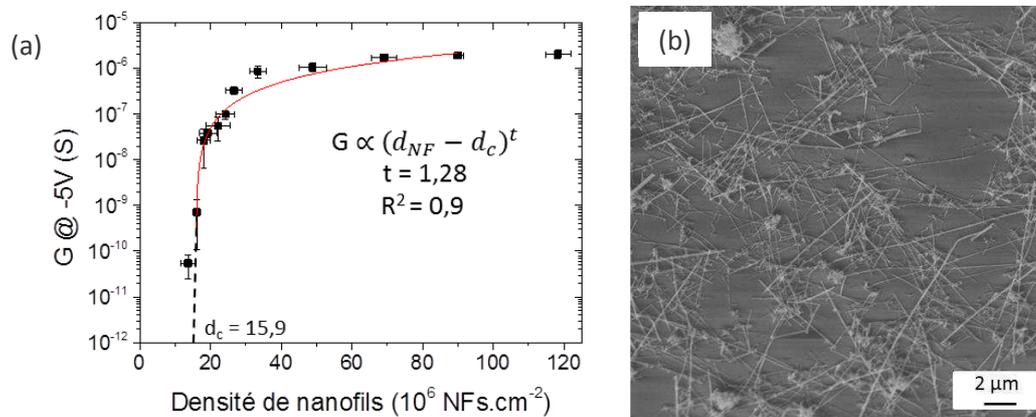


Figure IV-17 : (a) Conductance des nanonets en échelle logarithmique en fonction de la densité de nanofils. La courbe rouge correspond à l'ajustement de la conductance par la loi de la percolation (Equation IV-6) permettant de déterminer le seuil et l'exposant de percolation ($d_c = 15,9 \times 10^6$ NFs.cm⁻² et $t = 1,28$). (b) Image MEB d'un nanonet élaboré à partir de nanofils de silicium de 10 μm de long et présentant une population de nanofils inhomogène en longueur.

Enfin, comme illustré sur la Figure IV-17b, pour des nanofils de 10 μm de long, le seuil de percolation théorique attendu (défini par l'Equation IV-7 p143) vaut 6×10^6 NFs.cm⁻², ce qui est inférieur à la valeur issue de la modélisation des données expérimentales ($15,9 \times 10^6$ NFs.cm⁻²). Cet écart entre le seuil théorique et l'observation expérimentale s'explique par le fait qu'en réalité les nanonets ne sont pas composés d'une population de nanofils homogènes en longueur. En effet, nous pouvons observer sur l'image MEB de la Figure IV-17b que les nanofils sont majoritairement plus courts que 10 μm et possèdent des longueurs inhomogènes. Ce raccourcissement des nanofils a déjà été observé dans la littérature et se produit suite au traitement aux ultrasons réalisé pour disperser les nanofils en solution, étape nécessaire pour l'élaboration des nanonets [50].

IV.3.3 Effet de la longueur des nanofils sur le seuil de percolation ⁶

Nous nous sommes donc intéressés au rôle joué par la longueur des nanofils sur le seuil de percolation et avons comparé les données expérimentales obtenues avec la théorie de la percolation (Equation IV-7 p143).

Pour ce faire, des mesures électriques ont été réalisées sur des nanonets élaborés à partir de nanofils de différentes longueurs après croissance (6, 10 et 20 μm). Nous avons reporté sur le graphe de la Figure IV-18, les valeurs expérimentales du seuil de percolation (défini comme la densité la plus faible pour obtenir la conduction dans les nanonets) en fonction de la longueur des nanofils après croissance (triangles rouges). Nous observons que pour chaque longueur de nanofils, le seuil de percolation expérimental est supérieur au seuil théorique (courbe noire Figure IV-18). Comme précédemment, ce résultat s'explique par le raccourcissement des nanofils lors du traitement aux ultrasons. Toutefois, nous pouvons noter que la loi de variation du seuil de percolation expérimental avec la longueur de nanofils est similaire à la loi théorique ($1/L_{\text{NF}}^2$, donnée Equation IV-7).

Afin de tenir compte de la longueur réelle des nanofils, une nouvelle approche a été considérée en définissant de façon différente la densité de nanofils. En effet, jusqu'à présent (partie II.2.2.1, p57 chapitre II), la densité a été obtenue en considérant la surface totale recouverte par les nanofils et la surface projetée d'un nanofil en tenant compte de ses caractéristiques après croissance. Nous venons de montrer (Figure IV-17b) qu'en réalité, le traitement aux ultrasons scinde les nanofils en deux populations : une de nanofils longs (en moyenne 5, 8 et 15 μm respectivement) et une de nanofils courts (en moyenne 1, 2 et 5 μm respectivement), la somme des deux longueurs donnant la longueur initiale. Ainsi, pour être plus proche de la réalité, nous avons défini une densité d_L , qui ne tient compte que des nanofils longs, et qui est déterminée à partir des images MEB en comptant manuellement le nombre de nanofils longs par unité de surface.

De la même façon que précédemment, le seuil de percolation a été déterminé et est reporté en fonction de la longueur des longs nanofils sur la Figure IV-18 (carrés bleus). Avec cette approche, le seuil de percolation suit de nouveau la loi de variation du seuil théorique ($1/L_{\text{NF}}^2$, Equation IV-7) mais est cette fois-ci inférieur à celui prédit par le modèle (courbe noire). Cette différence est due au fait que les nanofils courts, non considérés dans la définition de la densité d_L , participent également à la conduction et contribuent à avancer le seuil de percolation.

⁶ **P. Serre**, P. Chapron, Q. Durlin, A. Francheteau, A. Lantreibecq, C. TERNON, Role of Nanowire Length in Morphological and Electrical Properties of Silicon Nanonets, doi : 10.1109/PRIME.2014.6872755, Prime 2014

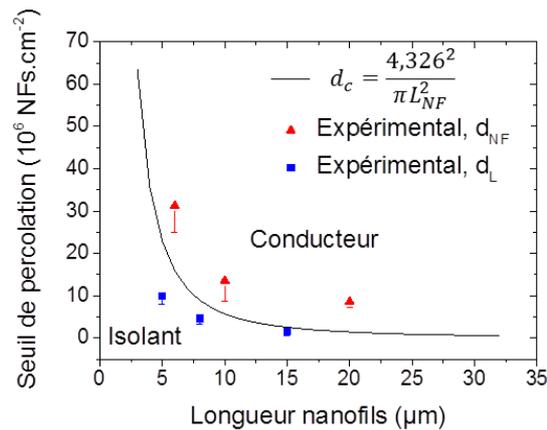


Figure IV-18 : Variation du seuil de percolation en fonction de la longueur des nanofils et comparaison des valeurs obtenues expérimentalement avec celles prédites par le modèle théorique (courbe noire). Pour cette étude, deux approches différentes ont été envisagées pour définir la densité de nanofils au sein des nanonets. La première (triangles rouges) est issue d'une analyse d'image automatique (définie partie II.2.2.1 p57 du chapitre II) et considère que la taille des nanofils au sein des nanonets est identique à celle après croissance (densité d_{NF}). La seconde (carrés bleus) est issue d'une analyse d'images manuelles et tient compte de la taille réelle des nanofils au sein des nanonets tout en négligeant les petits nanofils (densité d_L). Le bas de la barre d'erreur indique la dernière densité étudiée pour laquelle les nanonets sont isolants.

En conclusion, afin de modéliser correctement l'évolution du seuil de percolation en fonction de la longueur des nanofils, il serait nécessaire de développer un modèle propre tenant compte de la dispersion bimodale de la taille des nanofils après traitement aux ultrasons. Néanmoins, nous constatons tout de même que la loi théorique, bien qu'inadaptée pour des populations inhomogènes en longueur, permet de prédire la tendance du seuil de percolation des nanonets de silicium élaborés dans ce projet, en fonction de la longueur des nanofils, quelle que soit la définition de la densité utilisée.

IV.3.4 Effet de la distance interélectrode sur le comportement électrique des nanonets

Selon la théorie, la conductance des nanonets adopte une dépendance en densité de nanofils et en distance interélectrode différente selon le régime dans lequel on se trouve, ohmique (Equation IV-9, p143) ou percolant (Equation IV-8, p143).

Afin de déterminer expérimentalement l'influence de la distance interélectrode sur la conductivité des réseaux de nanofils de silicium, différents motifs de contacts métalliques ont été évaporés sur les nanonets de silicium en faisant varier la distance interélectrode de 30 à 1000 μm (Figure IV-1a). La conductance des nanonets a ensuite été déterminée à -5 V pour des réseaux de différentes densités de nanofils et a été tracée en fonction de la distance interélectrode sur la Figure IV-19a. Nous observons une diminution de la conductance en augmentant la distance interélectrode et cette diminution dépend de la densité de nanofils dans les réseaux. En effet, la Figure IV-19a met

en évidence que pour les densités de nanofils étudiées cette décroissance de la conductance est comprise entre le régime ohmique (exposant de percolation $m = 1$) et la limite avec le seuil de percolation ($m = 1,93$). A partir des courbes de ce graphe, l'exposant de percolation $m(d_{NF})$ a été déterminé par un ajustement en loi de puissance inverse en fonction de la densité de nanofils dans les nanonets (Figure IV-19b). Ainsi, nous observons la transition entre les régimes ohmique et percolant. Par ailleurs, nous pouvons noter que le régime ohmique est atteint pour une densité de nanofils de $90 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ car l'exposant $m(d_{NF})$ est alors proche de 1. Cette densité est alors égale à 5 à 6 fois la valeur du seuil de percolation ($15,9 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$). Ce résultat est cohérent avec les modélisations issues de la littérature [48] qui prévoient que le régime ohmique est atteint pour des densités de nanofils supérieures à 5 à 7 fois la densité critique.

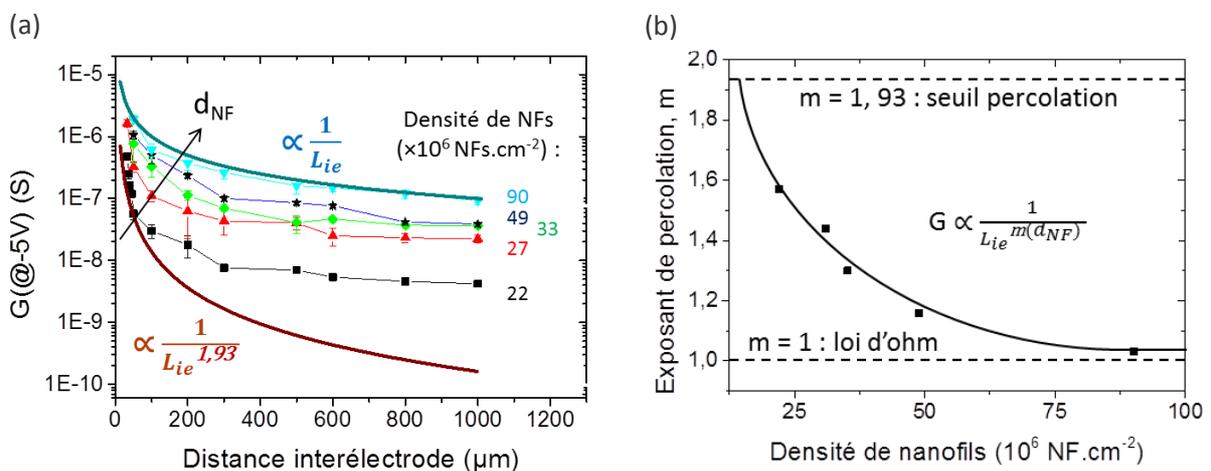


Figure IV-19 : (a) Variation de la conductance des nanonets de silicium avec la distance interélectrode pour différentes densités de nanofils comprises entre le seuil de percolation ($m=1,93$) et la limite avec le régime ohmique ($m=1$). (b) Variation de l'exposant de percolation, m , en fonction de la densité de nanofils. Ce graphe montre la transition entre le régime ohmique ($m=1$) et le seuil de percolation ($m=1,93$).

IV.3.5 Conclusions

Nous venons donc de démontrer que la conductance des nanonets augmente avec la densité de nanofils en suivant les lois de la percolation. Ce phénomène est attribué à l'augmentation du nombre de chemins de conduction en parallèle dans les réseaux de nanofils lorsque la densité de nanofils augmente. Par ailleurs, nous avons pu mettre en évidence l'existence de 3 domaines de conduction des nanonets de silicium en fonction de la densité de nanofils, que nous avons synthétisés sur la Figure IV-20.

- (i) Tout d’abord, pour des densités inférieures à 8×10^6 NFs.cm⁻², la conductance des nanonets est nulle, et les réseaux sont isolants.
- (ii) Ensuite, pour des densités comprises entre $15,9 \times 10^6$ NFs.cm⁻² et 90×10^6 NFs.cm⁻², la conductance des nanonets suit les lois de la percolation avec un seuil de percolation de $15,9 \times 10^6$ NFs.cm⁻² et un exposant de percolation de 1,28 proche de l’exposant de la théorie 2D : $G \propto (d_{NF} - 15,9)^{1,28}$. De plus, dans ce régime, la conductance varie également en inverse de la distance interélectrode : $G \propto \frac{1}{L_{ie}^m(d_{NF})}$, avec l’exposant m , variant de 1 (loin du seuil de percolation) à 1,93 (proche du seuil).
- (iii) Enfin, pour des densités supérieures à 90×10^6 NFs.cm⁻², la conductance des nanonets suit la loi d’Ohm : elle est proportionnelle à la densité de nanofils et inversement proportionnelle à la distance interélectrode. Il est intéressant de noter, qu’à cette densité, le recouvrement de surface des nanofils sur le substrat est très proche de 100%.

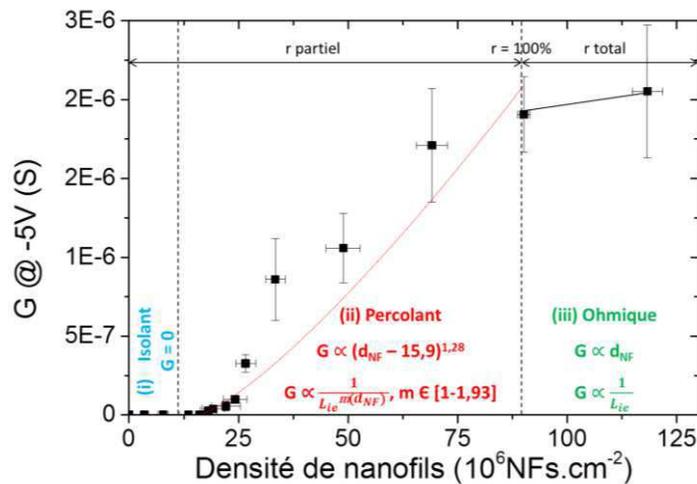


Figure IV-20 : Synthèse des phénomènes de conduction des nanonets de silicium en fonction de la densité de nanofils. Ces différents domaines (isolant, percolant et ohmique) sont délimités par des pointillés. L’information sur le recouvrement de surface, r , (partiel ou total) est également donnée.

De nombreuses études sur les nanonets à base de nanotubes de carbone (CNT) [49,51,52] ou de nanofils métalliques (argent ou cuivre) [41,53,54] ont également montré l’augmentation de la conductivité avec la densité de nanotubes ou de nanofils selon les lois de la percolation. Nous montrons ici pour la première fois à notre connaissance, que les nanonets de silicium se comportent bien comme un matériau percolant.

IV.4 Conclusions générales du chapitre

A partir des résultats présentés dans ce chapitre, les nanonets de silicium apparaissent comme un matériau électriquement actif dont les propriétés électriques sont extrêmement reproductibles et prévisibles pour une densité de nanofils donnée. Ces résultats confirment la bonne efficacité de la géométrie des nanonets pour moyenniser les divergences des nanofils individuels et sont donc cruciaux dans la quête de matériaux innovants, électriquement actifs, robustes et reproductibles qui prend une part majeure de la recherche actuelle. Les propriétés électriques des nanonets de silicium sont également stables dans l'air, ce qui est prometteur pour de nombreuses applications et ce qui ouvre des perspectives intéressantes pour l'intégration de ces réseaux au sein de dispositifs fonctionnels. Par ailleurs, l'intégration aisée des nanonets dans des dispositifs électriques permet d'envisager le développement de ces réseaux de nanofils sur de grandes échelles.

Contrairement aux idées reçues, l'oxyde natif recouvrant la surface des nanofils de silicium n'est pas un frein à la conduction électrique dans ces structures en réseaux. Les dispositifs à base de nanonets ont été optimisés par un recuit thermique qui permet d'une part de favoriser le transport électronique à l'interface contact métallique-nanofils de silicium en siliciurant les contacts et d'autre part d'éviter la dégradation des propriétés électriques des nanonets au cours du temps en effectuant un frittage des nanofils au niveau des jonctions NF-NF. En utilisant des réseaux de nanofils de silicium dégénérés, nous avons négligé la résistance intrinsèque des nanofils et nous avons démontré que les nanonets de silicium se comportent comme des matériaux percolant 2D. Ces mécanismes de conduction des nanonets de silicium ont été étudiés pour la première fois dans ce projet.

De plus, ce travail a permis de souligner l'importance de la densité de nanofils dans la conduction des nanonets de silicium et a permis de mettre en évidence trois mécanismes de conduction en fonction de la densité de nanofils : (i) isolant, (ii) percolant et (iii) ohmique.

Au vu de ces résultats, nous sommes confiants dans le fort potentiel des nanonets de silicium pour un large choix d'applications et en particulier pour la détection électrique de l'ADN. En effet, l'utilisation de nanonets à base de nanofils peu dopés devrait donc permettre de détecter électriquement l'ADN ou d'autres molécules biologiques ou chimiques chargées par une variation de la conductance des nanonets de silicium. Cette méthode de détection est actuellement réalisée sur un nanofil unique et permet d'atteindre des limites de détection de l'ordre du femtomolaire [55].

Références bibliographiques

- [1] Gentile P, Solanki A, Pauc N, Oehler F, Salem B, Rosaz G, Baron T, Den Hertog M and Calvo V 2012 Effect of HCl on the doping and shape control of silicon nanowires. *Nanotechnology* **23** 215702
- [2] Liu B, Wang Y, Dilts S, Mayer T S and Mohny S E 2007 Silicidation of silicon nanowires by platinum. *Nano letters* **7** 818–24
- [3] Chung S-W, Yu J-Y and Heath J R 2000 Silicon nanowire devices. *Applied Physics Letters* **76** 2068
- [4] Cui Y, Duan X, Hu J and Lieber C M 2000 Doping and Electrical Transport in Silicon Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry B* **104** 5213–6
- [5] Coes D J and Rhoderick E H 1976 Silicide formation in Ni-Si Schottky barrier diodes. *Journal of Physics D: Applied Physics* **9** 965
- [6] Smith B L and Rhoderick E H 1971 Schottky barriers on p-type silicon. *Solid-State Electronics* **14** 71–5
- [7] Rosaz G, Salem B, Pauc N, Gentile P, Potié A, Solanki A and Baron T 2011 High-performance silicon nanowire field-effect transistor with silicided contacts. *Semiconductor Science and Technology* **26** 085020
- [8] Iwai H, Ohguro T and Ohmi S 2002 NiSi silicide technology for scaled CMOS. *Microelectronic Engineering* **60** 157–69
- [9] Mongillo M, Spathis P, Katsaros G, Gentile P and De Franceschi S 2012 Multifunctional devices and logic gates with undoped silicon nanowires. *Nano letters* **12** 3074–9
- [10] Lavoie C., Detavernier C. B P 2004 *Silicide Technology for integrated circuits* ed L J Chen
- [11] Knoch J, Zhang M, Zhao Q T, Lenk S, Mantl S and Appenzeller J 2005 Effective Schottky barrier lowering in silicon-on-insulator Schottky-barrier metal-oxide-semiconductor field-effect transistors using dopant segregation. *Applied Physics Letters* **87** 263505
- [12] Byon K, Tham D, Fischer J E and Johnson a. T 2007 Systematic study of contact annealing: Ambipolar silicon nanowire transistor with improved performance. *Applied Physics Letters* **90** 143513
- [13] Zheng G, Lu W, Jin S and Lieber C M 2004 Synthesis and Fabrication of High-Performance n-Type Silicon Nanowire Transistors. *Advanced Materials* **16** 1890–3
- [14] Rosaz G 2012 *Elaboration d'un procede d'integration 3D pour la realisation de transistors verticaux a canal nanofil Si et SiGe.* (Université de Grenoble)
- [15] Chiquito A J, Amorim C a, Berengue O M, Araujo L S, Bernardo E P and Leite E R 2012 Back-to-back Schottky diodes: the generalization of the diode theory in analysis and extraction of electrical parameters of nanodevices. *Journal of physics: Condensed matter* **24** 225303

- [16] Heo Y W, Tien L C, Norton D P, Pearton S J, Kang B S, Ren F and LaRoche J R 2004 Pt/ZnO nanowire Schottky diodes. *Applied Physics Letters* **85** 3107
- [17] Morales A M and Lieber C M 1998 A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires. *Science* **279** 208–11
- [18] Hofmann S, Ducati C, Neill R J, Piscanec S, Ferrari a. C, Geng J, Dunin-Borkowski R E and Robertson J 2003 Gold catalyzed growth of silicon nanowires by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics* **94** 6005
- [19] Mulazimoglu E, Coskun S, Gunoven M, Butun B, Ozbay E, Turan R and Unalan H E 2013 Silicon nanowire network metal-semiconductor-metal photodetectors. *Applied Physics Letters* **103** 083114
- [20] Borowik Ł, Florea I, Deresmes D, Ersen O, Hourlier D and Mélin T 2012 Surface and Intrinsic Conduction Properties of Au-Catalyzed Si Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry C* **116** 6601–7
- [21] Hu L, Hecht D S and Grüner G 2010 Carbon nanotube thin films: fabrication, properties, and applications. *Chemical reviews* **110** 5790–844
- [22] Langley D, Giusti G, Mayousse C, Celle C, Bellet D and Simonato J-P 2013 Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks: a review. *Nanotechnology* **24** 452001
- [23] Rhoderick E H 1978 *Metal-semiconductor contacts*.
- [24] Mathieu H 2006 *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. ed Dunod
- [25] Den Hertog M I, Rouviere J-L, Dhalluin F, Desré P J, Gentile P, Ferret P, Oehler F and Baron T 2008 Control of gold surface diffusion on si nanowires. *Nano letters* **8** 1544–50
- [26] Potié A, Baron T, Latu-Romain L, Rosaz G, Salem B, Montès L, Gentile P, Kreisel J and Roussel H 2011 Controlled growth of SiGe nanowires by addition of HCl in the gas phase. *Journal of Applied Physics* **110** 024311
- [27] Mott N F 1990 *Metal-Insulator Transitions*.
- [28] Zhang Z, Yao K, Liu Y, Jin C, Liang X, Chen Q and Peng L-M 2007 Quantitative Analysis of Current–Voltage Characteristics of Semiconducting Nanowires: Decoupling of Contact Effects. *Advanced Functional Materials* **17** 2478–89
- [29] Zhang Z Y, Jin C H, Liang X L, Chen Q and Peng L-M 2006 Current-voltage characteristics and parameter retrieval of semiconducting nanowires. *Applied Physics Letters* **88** 073102
- [30] Turners M J and Rhoderick E H 1968 Metal-Silicon Schottky Barriers. *Solid-State Electronics* **11** 291–300
- [31] Streetman B G and Banerjee S 2000 *Solid State electronic Devices*

- [32] Niquet Y, Lherbier A, Quang N, Fernández-Serra M, Blase X and Delerue C 2006 Electronic structure of semiconductor nanowires. *Physical Review B* **73** 165319
- [33] Nishimura T, Kita K and Toriumi A 2007 Evidence for strong Fermi-level pinning due to metal-induced gap states at metal/germanium interface. *Applied Physics Letters* **91** 123123
- [34] Bardeen J 1947 Surface states and rectification at a metal semiconductor contact *Physical Review* **71** 717–27
- [35] Ma D D D, Lee C S, Au F C K, Tong S Y and Lee S T 2003 Small-diameter silicon nanowire surfaces. *Science* **299** 1874–7
- [36] Bashouti M Y, Sardashti K, Ristein J and Christiansen S H 2012 Early stages of oxide growth in H-terminated silicon nanowires: determination of kinetic behavior and activation energy. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **14** 11877–81
- [37] Bashouti M Y, Sardashti K, Ristein J and Christiansen S 2013 Kinetic study of H-terminated silicon nanowires oxidation in very first stages. *Nanoscale research letters* **8** 41
- [38] Ollivier M 2013 *Élaboration de nanostructures à une dimension à base de carbure de silicium* (Université de Grenoble)
- [39] Langley D ., Giusti G, Lagrange M, Collins R, Jiménez C, Bréchet Y and Bellet D 2013 Silver nanowire networks Physical properties and potential integration in solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **125** 318–24
- [40] Lee J-Y, Connor S T, Cui Y and Peumans P 2008 Solution-Processed Metal Nanowire Mesh Transparent Electrodes. *Nano letters* **8** 689–92
- [41] Madaria A R, Kumar A, Ishikawa F N and Zhou C 2010 Uniform, Highly Conductive, and Patterned Transparent Films of a Percolating Silver Nanowire Network on Rigid and Flexible Substrates Using a Dry Transfer Technique. *Nano Research* **3** 564–73
- [42] S.R. B and J.M. H 1956 Percolation processes, crystals and mazes. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **53** 629–41
- [43] Stauffer D and Aharony A 1992 *Introduction to Percolation Theory*.
- [44] Bauhofer W and Kovacs J Z 2009 A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites Science and Technology* **69** 1486–98
- [45] Coleman J, Curran S, Dalton A, Davey A, McCarthy B, Blau W and Barklie R 1998 Percolation-dominated conductivity in a conjugated-polymer-carbon-nanotube composite. *Physical Review B* **58** R7492–R7495
- [46] Pike G . and Seager C . 1974 Percolation and conductivity, a computer study. I. *Physical Review B* **10** 1421–34
- [47] Kumar S, Murthy J and Alam M 2005 Percolating Conduction in Finite Nanotube Networks. *Physical Review Letters* **95** 066802

- [48] Pimparkar N 2008 *Nonlinear Electronic and Photovoltaic Characteristics of Nanonet Transistors and Solar Cells*. (Purdue University)
- [49] Hu L, Hecht D S and Gruner G 2004 Percolation in Transparent and Conducting Carbon Nanotube Networks. *Nano letters* **4** 2513–7
- [50] Shelimov K B, Esenaliev R O, Rinzler A G, Huffman C B and Smalley R E 1998 Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration. *Chemical Physics Letters* **282** 429–34
- [51] Gruner G 2006 Carbon nanotube films for transparent and plastic electronics. *Journal of Materials Chemistry* **16** 3533
- [52] Zhou Y, Hu L and Grüner G 2006 A method of printing carbon nanotube thin films. *Applied Physics Letters* **88** 123109
- [53] De S, Higgins T M, Lyons P E, Doherty E M, Nirmalraj P N, Blau W J, Boland J J and Coleman J N 2009 Silver Nanowire Networks as Flexible, Transparent, Conducting Films: Extremely High DC to Optical Conductivity Ratios. *ACS nano* **3** 1767–74
- [54] Rathmell A R, Bergin S M, Hua Y-L, Li Z-Y and Wiley B J 2010 The Growth Mechanism of Copper Nanowires and Their Properties in Flexible, Transparent Conducting Films. *Advanced Materials* **22** 3558–63
- [55] Hahm J and Lieber C M 2004 Direct Ultrasensitive Electrical Detection of DNA and DNA Sequence Variations Using Nanowire Nanosensors. *Nano Letters* **4** 51–4

Conclusion générale

Au cours de ces travaux de thèse, nous nous sommes focalisés sur l'élaboration de nanonets de silicium et l'étude de leurs propriétés morphologiques et électriques pour la détection de l'hybridation de l'ADN. Ces réseaux de nanostructures 1D aléatoirement orientés suscitent depuis plusieurs années un grand intérêt grâce à leurs propriétés induites par leurs composants unidimensionnels mais également en raison de leur structure en réseau permettant une meilleure reproductibilité des propriétés des nanonets et une tolérance aux défauts remarquables. Ces nanonets s'inscrivent dans la course vers le développement de nanomatériaux innovants afin d'améliorer les performances de dispositifs fonctionnels dans une large gamme d'applications. Depuis plusieurs années, les biocapteurs font l'objet d'une activité intense car les besoins sont énormes dans de nombreux domaines tels que la santé, l'environnement ou l'industrie agroalimentaire. Le développement de biocapteurs portables permettant la détection rapide et fiable d'espèces biologiques représente un enjeu réel, notamment dans les applications médicales où la demande en capteurs simples et peu encombrants est énorme.

Dans cette étude, plusieurs percées significatives sont à noter concernant les nanonets de silicium pour la détection de l'ADN.

Tout d'abord, nous avons élaboré, par la méthode de filtration, des nanonets de silicium uniformes, bien interconnectés et de densité de nanofils contrôlée précisément par l'absorbance de la solution de nanofils et le volume de solution de nanofils filtré. Cette technique d'élaboration effectuée à température ambiante est compatible avec le but de créer des nanosystèmes fonctionnels à bas coûts et sur de grandes échelles. Nous avons également mis en évidence par microscopie électronique à transmission, le frittage des nanofils de silicium au niveau des jonctions suite à un recuit thermique qui, nous l'avons vu, a des conséquences considérables sur les propriétés électriques de ces réseaux.

Ensuite, nous avons intégré les nanonets de silicium au sein de capteurs biologiques et nous avons pu démontrer les avantages de ces structures de matériaux pour la détection de l'hybridation

de l'ADN par microscopie à fluorescence. Nous avons montré que l'intensité de fluorescence sur les nanonets de silicium est exacerbée par rapport à tout substrat plan, prouvant que ces réseaux de nanofils présentent un réel intérêt pour la détection par fluorescence de l'ADN. En outre, nous avons élaboré des capteurs d'ADN et des puces à ADN à base de nanonets de silicium montrant une grande sélectivité (discrimination de une seule base mismatch dans la séquence d'ADN) et une limite de sensibilité prometteuse (centaine de picomolaire pour les réseaux les plus denses).

Enfin, nous avons effectué une étude approfondie du comportement électrique des nanonets de silicium dégénérés, ce qui nous a permis de mettre en avant les propriétés électriques intéressantes de ces structures. Nous avons démontré que les réseaux de nanofils de silicium sont des matériaux électriquement actifs dont les propriétés électriques sont extrêmement reproductibles et prévisibles pour une densité de nanofils donnée et dont les jonctions entre nanofils ont un effet primordial sur leur comportement électrique. Par ailleurs, nous avons optimisé les dispositifs à base de nanonets par un recuit thermique qui permet d'une part de favoriser le transport électronique à l'interface contact métallique-nanofils de silicium en siliciurant les contacts, et d'autre part d'éviter la dégradation des propriétés électriques des nanonets au cours du temps en effectuant un frittage des nanofils au niveau des jonctions entre nanofils. Pour finir, nous avons prouvé que les nanonets de silicium se comportent comme des matériaux percolant 2D.

En somme, compte tenu des propriétés des nanonets de silicium observées, les réseaux de nanofils de silicium sont particulièrement bien conçus pour une intégration dans des dispositifs fonctionnels tels que des capteurs biologiques et chimiques, permettant d'obtenir une très bonne sensibilité et sélectivité tout en utilisant un procédé de fabrication à faible coût compatible avec des applications à grandes échelles. Par conséquent, nous concluons que les nanonets silicium représentent une structure captivante dont les propriétés permettent d'envisager la conception de nanocapteurs très performants.

Dans ce projet, nous avons travaillé avec des réseaux de nanofils de silicium dégénérés afin de pouvoir négliger la résistance intrinsèque des nanofils. La compréhension des phénomènes physiques mis en jeu au sein de ces nanonets permet d'envisager des systèmes électriques plus performants. En effet, l'utilisation de nanonets à base de nanofils peu dopés permettrait de détecter électriquement l'ADN ou d'autres molécules biologiques ou chimiques chargées par une variation de la conductance des nanonets de silicium. Cette méthode de détection est actuellement réalisée sur des nanofils uniques et permet d'atteindre déjà des limites de détection de l'ordre du femtomolaire qui sont meilleures que celles atteintes par fluorescence. Des premières mesures électriques effectuées sur des dispositifs à base de réseaux de nanofils de silicium peu dopés ont démontré qu'il était possible d'obtenir une légère modulation de courant par effet de champ. Ces résultats nous

permettent d'espérer atteindre rapidement des propriétés intéressantes en termes de modulation de courant par une grille dans le cas d'un transistor et par des molécules biologiques ou chimiques chargées dans le cas de capteurs.

Plusieurs pistes pourraient alors être explorées par la suite, qu'elles soient liées au matériau comme l'optimisation des propriétés électriques de nanonets à base de nanofils de silicium peu dopés (de type n ou p), qu'elles soient technologiques comme la fabrication de dispositifs électriques ayant des dimensions précises, ou encore biologiques par la détection d'espèces biologiques grâce à une variation du courant au sein des nanonets en présence de molécules chargées. Ces études feront l'objet d'une thèse à partir d'octobre 2014 entre les laboratoires du LMGP et de l'IMEP. Le but à terme est de pouvoir intégrer les nanonets de silicium que nous avons élaborés dans des capteurs biologiques et chimiques dont la détection, réalisée électriquement, permettra d'atteindre de meilleures limites de détection.

Annexes

Techniques expérimentales

Cette annexe détaille les différentes techniques expérimentales utilisées dans ce travail de thèse ainsi que les principes fondamentaux des outils d'analyse et de caractérisation employés pour étudier les propriétés des nanonets de silicium.

Dans un premier temps, le mécanisme Vapeur Liquide Solide (VLS) (approche ascendante) et la gravure du silicium massif (approche descendante) utilisés pour la croissance des nanofils de silicium sont décrits ainsi que les détails du processus de fonctionnalisation des réseaux de nanofils de silicium. Afin d'étudier les propriétés électriques de ces réseaux, des électrodes métalliques ont été déposées par évaporation à canon d'électrons dont le principe est présenté dans cette annexe. L'intégration d'un nanofil unique de silicium au sein d'un dispositif électrique est également décrite. Cette intégration a permis de comparer les propriétés électriques des nanonets avec celles d'un nanofil unique et de mettre en avant le rôle des jonctions NF-NF sur le comportement électrique des réseaux.

Dans un second temps, les techniques de caractérisations permettant une analyse morphologique, structurale et optique des nanonets de silicium sont décrites brièvement. Les principes des microscopes électroniques à balayage (MEB), en transmission (MET) et celui d'un profilomètre sont présentés. La spectroscopie d'absorbance permettant de déterminer qualitativement la concentration de nanofils en solution et donc de contrôler la densité de nanofils dans les réseaux est également expliquée. Pour finir, les principes des microscopes à épifluorescence et confocal permettant la détection de l'hybridation de l'ADN par fluorescence sont détaillés.

V.1 Etapes technologiques

V.1.1 Synthèse des nanofils de silicium

V.1.1.1 Elaboration des nanofils VLS

Les nanofils de silicium étudiés dans cette thèse ont été synthétisés dans un réacteur CVD Easy Tube™ 3000 commercialisé par First nano grâce au mécanisme VLS (Vapeur Liquide Solide). Le nom VLS reflète le chemin du silicium (Si) qui venant de la phase vapeur, diffuse à travers une gouttelette liquide pour finir sous forme solide dans le nanofil de silicium. Pour réaliser ce processus, un substrat, recouvert de métal servant de catalyse à la croissance des nanofils, a été placé dans un réacteur (Figure V-1a et b) et est soumis à une température supérieure à celle de l'eutectique métal-Si. Sous l'effet de la température, le démouillage du métal se produit menant à la formation de gouttelettes métalliques de taille nanométrique. Les précurseurs de silicium sont ensuite injectés sous forme gazeuse et diffusent au sein du catalyseur métallique, formant ainsi un alliage liquide métal-Si. Alors que le silicium continue à diffuser dans l'alliage, la condition de sursaturation est atteinte entraînant la précipitation du silicium et la formation des nanofils.

Le diagramme de phase du système binaire Au-Si, présenté sur la Figure V-1c, est la clé du mécanisme VLS. Le point de fusion de l'alliage Au-Si dépend de la composition de l'alliage. Pour un mélange de 18,6% d'atomes de Si et 82,4% d'atomes de Au, la température de fusion de l'alliage Au-Si est de 370°C qui est très inférieure à la température de fusion de l'or pur (1063°C) et du silicium pur (1420°C), réduisant ainsi les coûts de production.



Figure V-1 : (a, b) Réacteur CVD Easy Tube™ 3000 utilisé pour la croissance des nanofils de silicium (a) schéma et (b) photo. (c) Diagramme de phase du système binaire Au-Si.

V.1.1.2 *Elaboration des nanofils gravés*

La gravure du silicium a été effectuée à travers un masque dur de SiO_2 , fabriqué par des méthodes standard de photolithographie avec des motifs circulaires de 200 nm de diamètre. Cette gravure a été réalisée à l'aide d'une plateforme DPS AdvantEdge ICP (« *inductively coupled plasma* ») 300 mm commercialisée par Applied Materials, et composée de deux réacteurs plasmas sous vide radiofréquence à couplage inductif (Figure V-2). Le champ électrique RF est induit dans le plasma par une antenne externe connectée à un générateur. Le courant RF circulant dans l'antenne crée un champ magnétique permettant d'initier un plasma à haute densité par impact électronique avec les molécules de gaz introduit dans la chambre. Un deuxième générateur fonctionnant à 13,56 MHz a été utilisé afin de contrôler l'énergie des ions bombardant le substrat. Les gaz employés pour la gravure du silicium sont l'hexafluorure de soufre SF_6 , gaz standard pour la gravure rapide du silicium et le dioxygène O_2 qui empêche la gravure latérale en générant un polymère SiOF_x sur les flancs des motifs. Pour améliorer la sélectivité de gravure vis-à-vis du masque oxyde, du tétrafluorure de silicium, SiF_4 , et du bromure d'hydrogène, HBr , ont également été ajoutés. Le plasma SF_6 forme des radicaux fluorés qui réagissent avec le silicium et forment des espèces volatiles SiF_4 , gravant ainsi le silicium. La gravure a été réalisée pendant 500 s pour obtenir des nanofils de 10 μm de long, avec 28 sccm de SF_6 , 45 sccm d' O_2 , 60 sccm de HBr et 20 sccm de SiF_4 à 25 mTorr, avec une puissance RF source de 1500 W et une puissance rf bias de 200 W. Le masque dur a ensuite été retiré en le plongeant dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) 49%, permettant ainsi d'obtenir les nanofils de silicium.

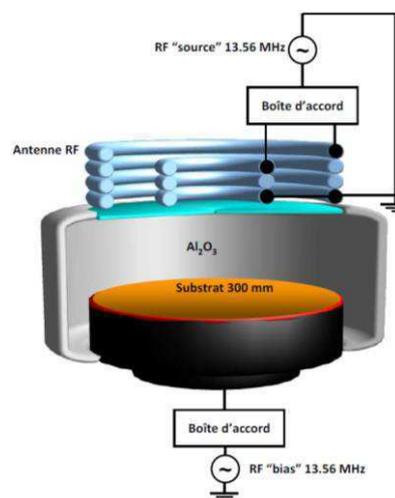


Figure V-2 : Schéma du réacteur de gravure DPS utilisé pour l'élaboration des nanofils de silicium.¹

¹ Azarnouche L 2006 *Défis liés à la réduction de la rugosité des motifs de résine photosensible 193 nm.* (Thèse, Université de Grenoble)

V.1.2 Fonctionnalisation de surface des nanonets de silicium

V.1.2.1 Hydroxylation

La première phase de la fonctionnalisation est l'hydroxylation de la surface des nanofils de silicium qui crée des liaisons hydroxyle -OH à la surface des nanofils favorisant la réaction des nanofils avec le silane. Après un nettoyage des échantillons à l'acétone, à l'éthanol et à l'eau désionisée, le processus d'hydroxylation a été réalisé pendant 4 min par plasma d'oxygène à l'aide d'un système Evactron Decontaminator commercialisé par XEI Scientific (Figure V-3a). Dans une enceinte, mise sous vide (0,4 Torr), avec une puissance RF de 12 W, un champ électrique a été créé entre deux électrodes générant un plasma. Les molécules d'oxygène présentes sont alors radicalisées par le plasma et deviennent très réactives. Ces espèces actives circulent dans la chambre, réagissent avec les contaminants présents à la surface des échantillons et produisent ainsi des composants volatils qui sont retirés de l'enceinte par un système de pompage. Ces molécules réagissent également avec la surface oxydée des échantillons coupant les ponts époxyde liant les atomes d'oxygène au substrat et créant ainsi des liaisons -OH à la surface du substrat (Figure III-1a et b dans le chapitre III p77).

V.1.2.2 Silanisation en phase vapeur

L'hydroxylation est suivie immédiatement par l'étape de silanisation en phase vapeur. Pour cela, les nanonets de silicium hydroxylés ont été placés dans un pot en polytétrafluoroéthylène (PTFE) avec une coupelle en verre. Ce pot a ensuite été mis dans un sac à gants (Figure V-3b) dans lequel l'air a été pompé et remplacé par de l'azote (humidité \approx 5%), afin d'éviter toute réaction du silane avec les molécules d'eau présentes dans l'air. 150 μ L d'APTES ont alors été versés dans la coupelle en verre et le pot en PTFE a été fermé hermétiquement. Ce pot a été placé dans une étuve ventilée et la silanisation en phase vapeur a été effectuée à 80°C pendant 1h (Figure III-1c).

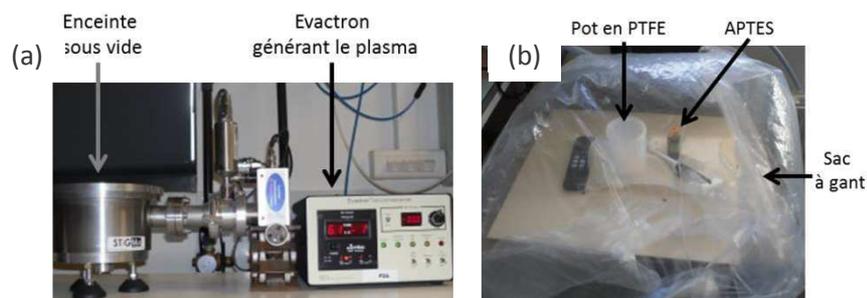


Figure V-3 : (a) Système Evactron utilisé pour générer un plasma d'oxygène permettant l'hydroxylation de la surface des nanonets de silicium. (b) Equipement utilisé pour effectuer la silanisation en phase vapeur des nanonets de silicium.

V.1.3 Dépôt des électrodes métalliques par évaporation à canon d'électrons

Le dépôt des électrodes métalliques sur les nanonets de silicium a été effectué dans une chambre sous vide (10^{-6} mbar) dans un équipement MEB550S de Plassys situé dans la salle blanche de la PTA (Plateforme Technologique Amont au CEA Grenoble). La chambre dispose de 8 creusets permettant de déposer 8 matériaux différents. Le métal à déposer est bombardé par un faisceau d'électrons et lorsque le matériau cible atteint sa température de fusion, il s'évapore dans toutes les directions de l'espace et se dépose à la surface des échantillons positionnés au-dessus du creuset (principe schématisé Figure V-4). Pendant le processus, le porte-substrat est en rotation face au creuset de manière à obtenir un dépôt homogène et de bonne qualité.

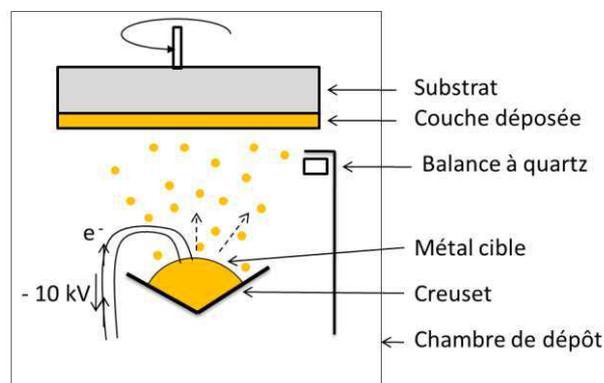


Figure V-4 : Principe de fonctionnement du dépôt par évaporation à canon d'électrons.

Les vitesses de dépôt par évaporation à canon d'électrons varient en fonction du courant d'émission envoyé dans le filament du canon à électrons et sont régulées à l'aide d'une balance à quartz. Le quartz est un matériau piézoélectrique dont la fréquence propre d'oscillation, f_0 , dépend de sa constante de raideur, k , de sa masse, m , et donc de l'épaisseur du métal déposé (Equation V-1).

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (\text{V-1})$$

Le principe de la balance à quartz consiste à détecter le changement de la fréquence d'oscillation du quartz dû à la modification de sa masse lors de la croissance de la couche déposée. En effet, le dépôt s'effectue également sur le quartz, donc sa masse varie en fonction de l'épaisseur du dépôt. En mesurant la différence de fréquence de résonance, Δf , il est possible de déterminer la différence de masse, Δm , à l'aide de la relation de Sauerbrey (Equation V-2) :

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

avec f_0 la fréquence propre de résonance du quartz, A la surface active du quartz, ρ_q la densité du quartz et μ_q le module de cisaillement du quartz.

V.1.4 Intégration d'un nanofil unique de silicium dans un dispositif électrique

Afin d'étudier les propriétés électriques des nanofils de silicium, un dispositif planaire à base d'un nanofil unique de silicium a été réalisé. Les nanofils synthétisés par VLS ont tout d'abord été dispersés dans de l'eau désionisée par sonication pendant une vingtaine de secondes. Puis un volume d'environ 10 μL a été prélevé et déposé sur un substrat de silicium recouvert de nitrure de silicium de 200 nm d'épaisseur. La goutte d'eau a été ensuite séchée sur une plaque chauffante à 150°C pendant quelques secondes donnant ainsi une dispersion aléatoire des nanofils sur le substrat désiré. Par la suite, des contacts métalliques ont été réalisés aux deux extrémités d'un nanofil par des techniques standard de lithographie. Ces étapes technologiques ont été réalisées par Virginie Brouzet, étudiante en thèse au LTM, et sont schématisées sur la Figure V-5.

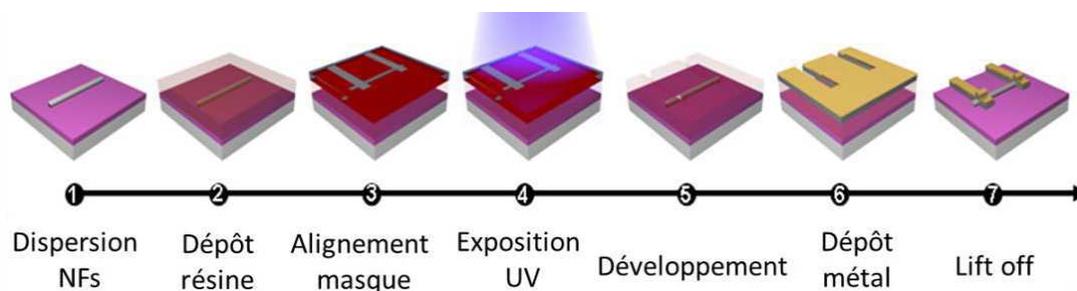


Figure V-5 : Etapes technologiques réalisées pour l'intégration d'un nanofil unique de silicium dans un dispositif planaire².

Une couche de résine négative (Deep-UV) de type MA-N 2410 a tout d'abord été étalée sur le substrat avec les nanofils à l'aide d'une tournette à 1000 $\text{tr}.\text{pm}^{-1}$ avec une accélération de 4000 $\text{tr}.\text{pm}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pendant 50 secondes puis recuite à 90°C pendant 2 min 30 s. L'échantillon a ensuite été placé sous un aligneur optique (de SÜSS Microtec, modèle MJB4), équipé d'un système d'insolation à lampe Deep-UV. Une fois le nanofil localisé et aligné sous le masque de lithographie, la résine a été exposée aux rayons UV de longueur d'onde 250 nm pendant 5,4 s et a ensuite été développée avec de l'AZ developer MIF 326 pendant 45 s. L'échantillon a ensuite été rincé à l'EDI, séché à l'azote et

² Rosaz G 2012 *Elaboration d'un procede d'integration 3D pour la realisation de transistors verticaux à canal nanofil Si et SiGe*. (Thèse, Université de Grenoble)

Annexes. Techniques expérimentales.

nettoyé à l'aide d'un plasma oxygène afin d'éliminer les éventuels résidus de résine. Juste avant le dépôt des contacts, l'oxyde natif recouvrant les nanofils de silicium a été retiré par un traitement à l'HF vapeur 49% pendant 30 s, puis les contacts ont été déposés par évaporation par faisceau d'électron (120 nm Ni/ 180 nm Al/ 50 nm Au). Après le dépôt des contacts, l'échantillon a été plongé dans un bain d'acétone procédant au lift off de la résine et du métal révélant ainsi les contacts. Enfin, un dernier nettoyage plasma a été effectué permettant de retirer les éventuels résidus de résine.

V.1.5 Recuit thermique

Le traitement thermique a été effectué dans un four Jipelec (compagnie JetFirst) qui est un système RTP (« *Rapid Thermal Processing* »). Ce four est composé de 18 lampes halogène et peut atteindre une montée en température de $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$. La température est contrôlée de manière précise à l'aide d'un pyromètre sur une large gamme de température (de 150°C à 1300°C). Un recuit thermique à 400°C pendant 1 min sous azote a été réalisé sur les nanonets de silicium.

V.2 Techniques de caractérisation

V.2.1 Analyse morphologique et structurale

V.2.1.1 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais, « *scanning electron microscopy* ») est une technique de microscopie électronique non destructive capable de produire des images de haute résolution de la topographie des échantillons. Cette technologie a été mise en place dans les années 1930 par Max Knoll et repose sur les interactions électrons-matière (Figure V-6a). Le MEB est composé d'un canon à électrons et accélérés par un champ électrique. Des lentilles électromagnétiques situées sous un vide élevé dans la colonne MEB (Figure V-6b) permettent de focaliser le faisceau qui balaye la surface de l'échantillon à analyser. L'interaction entre les électrons et les échantillons provoque alors la rétrodiffusion de certains électrons et la formation d'électrons secondaires de plus basse énergie. Ces signaux sont ensuite analysés par des détecteurs puis envoyés par l'intermédiaire d'un amplificateur vers l'écran de contrôle. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du faisceau électronique et l'ensemble des signaux permet ainsi de reconstruire la topographie de la surface de l'échantillon.

Lors de ce travail, deux appareils MEB ont été utilisés pour la caractérisation de la morphologie des nanofils de silicium et des nanonets de silicium : un microscope ultra plus Zeiss commercialisé par Gemini Technology et un microscope de Hitachi, modèle 5400. La distance de

travail a été fixée entre 8 et 10 mm et la tension d'accélération des électrons a été fixée entre 3 et 10 kV.

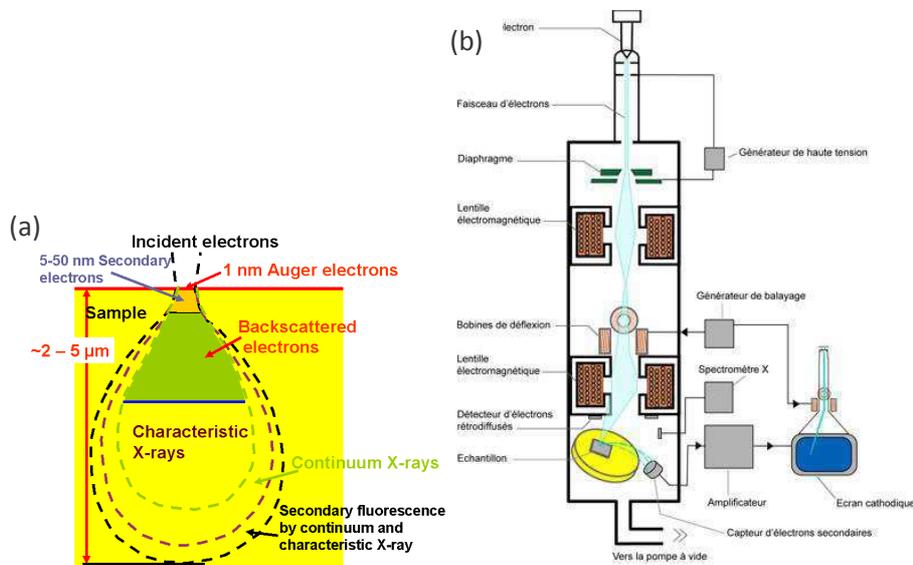


Figure V-6 : (a) Interaction électron-matière et (b) colonne d'un microscope électronique à balayage (MEB) et ses principaux composants [© C. Reyraud].

Le MEB ultra plus Zeiss, utilisé dans ce projet, est couplé avec un système de microanalyse de spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (« *Energy Dispersive X-ray* », EDX), Quantax, commercialisé par Bruker. Ce système permet de donner des informations sur la composition chimique de l'échantillon observé. Le principe de l'EDX consiste à détecter les rayons X, issus de la désexcitation des atomes après ionisation. L'énergie de ces rayons X est ensuite discrétisée et est directement reliée au numéro atomique des atomes présents. Dans ce projet, une analyse EDX a été réalisée afin de démontrer la diffusion du nickel dans les nanofils de silicium après traitement thermique.

V.2.1.2 Microscopie électronique à transmission (MET)

- Protocole de préparation d'une lame mince par FIB-STEM

L'équipement FIB-STEM (« *Focus Ion Beam* » et « *Scanning Transmission Electron Microscopy* ») est un appareil qui permet de mettre en forme des échantillons massifs sous forme de lame mince de taille nanométrique. Dans notre étude, le FIB-STEM a permis d'élaborer une lame mince centrée sur une jonction NF-NF dans le but de caractériser cette jonction par microscopie électronique à transmission. Le FIB-STEM est composé d'une sonde ionique focalisée orientée à 52° et d'une colonne électronique placée verticalement dans le microscope. Cet équipement permet à la fois de créer des nanoobjets grâce à sa colonne ionique en gravant des échantillons massifs, de

manipuler ces nanoobjets et de les visualiser grâce à sa colonne électronique. L'équipement utilisé dans ce projet est un microscope double colonne FIB-STEM, modèle Helios 450S de marque FEI® (Figure V-7).

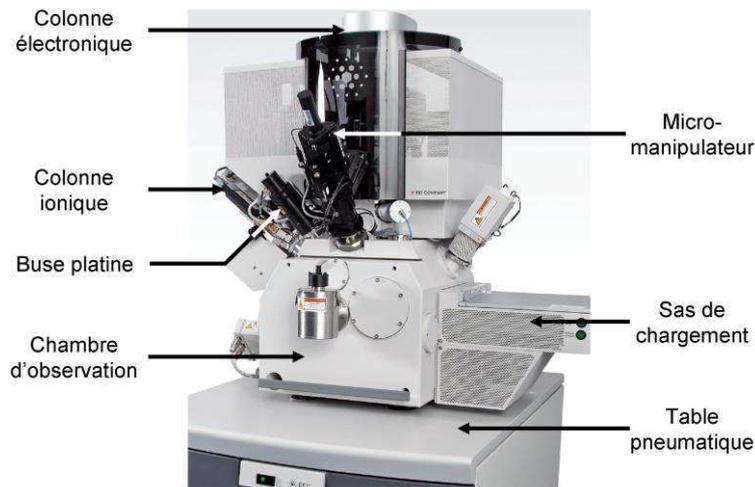


Figure V-7 : Equipement FIB-STEM utilisé dans ce projet avec les principales parties le composant.

Les étapes de préparation d'une lame mince sont détaillées ci-dessous et illustrées par des images MEB de la Figure V-8.

- Une fois placé dans une chambre à 10^{-7} mbar, l'échantillon est positionné à la perpendiculaire de la colonne MEB et une image MEB est capturée afin de localiser la zone d'intérêt sur laquelle la coupe FIB sera effectuée (ici, une jonction NF-NF) (Figure V-8a).
- Afin de protéger les nanostructures lors de la gravure par FIB, une encapsulation de la zone d'intérêt est réalisée par trois dépôts successifs de différents métaux (Figure V-8b) :
 - Tout d'abord, un dépôt de carbone de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur.
 - Ensuite, un dépôt de platine assisté par faisceau d'électrons, d'environ 100 nm d'épaisseur, (tension d'accélération 5 keV, courant de sonde 26 nA).
 - Enfin, un dépôt de platine assisté par faisceau d'ions (tension d'accélération 30 keV, courant de sonde 0.23 nA), d'épaisseur comprise entre 300 et 400 nm.
- La lame est ensuite extraite de l'échantillon massif :
 - Pour cela, l'échantillon est tourné de 18° et une zone de pulvérisation de profondeur $3 \mu\text{m}$ est définie autour des dépôts métalliques. Cette zone de pulvérisation est tout d'abord placée au-dessus de la lame avec le faisceau ionique (tension d'accélération 30 keV, courant de sonde 9,3 nA, diamètre de sonde environ 20 nm), puis la gravure est réalisée.

Annexes. Techniques expérimentales.

- Ensuite, la même zone de pulvérisation est utilisée pour graver la zone en dessous de la lame. L'angle de 18° permet de graver sous la lame afin de ne la faire tenir que par les deux extrémités (Figure V-8c).
- L'extraction de la lame est enfin réalisée avec un micromanipulateur qui est mis en contact avec la lame puis soudé à cette lame par un dépôt de platine assisté par faisceau ionique (Figure V-8d).
- Une première découpe effectuée à l'aide du faisceau ionique libère la lame à l'extrémité droite suivie d'une seconde découpe qui libère la lame à l'extrémité gauche la détachant complètement de l'échantillon massif.
- Une fois extraite, la lame est déplacée et mise en contact avec le porte-lame (Figure V-8e) :
 - La lame est tout d'abord fixée au porte-lame par un dépôt de platine assisté par faisceau ionique (tension d'accélération 30 keV, courant de sonde 230 pA).
 - Puis le micromanipulateur est dessoudé de la lame par une gravure ionique.
- La lame est ensuite amincie par gravure assistée par faisceau ionique afin d'observer la jonction entre les nanofils de silicium. L'épaisseur finale de la lame est de plusieurs dizaines de nm.

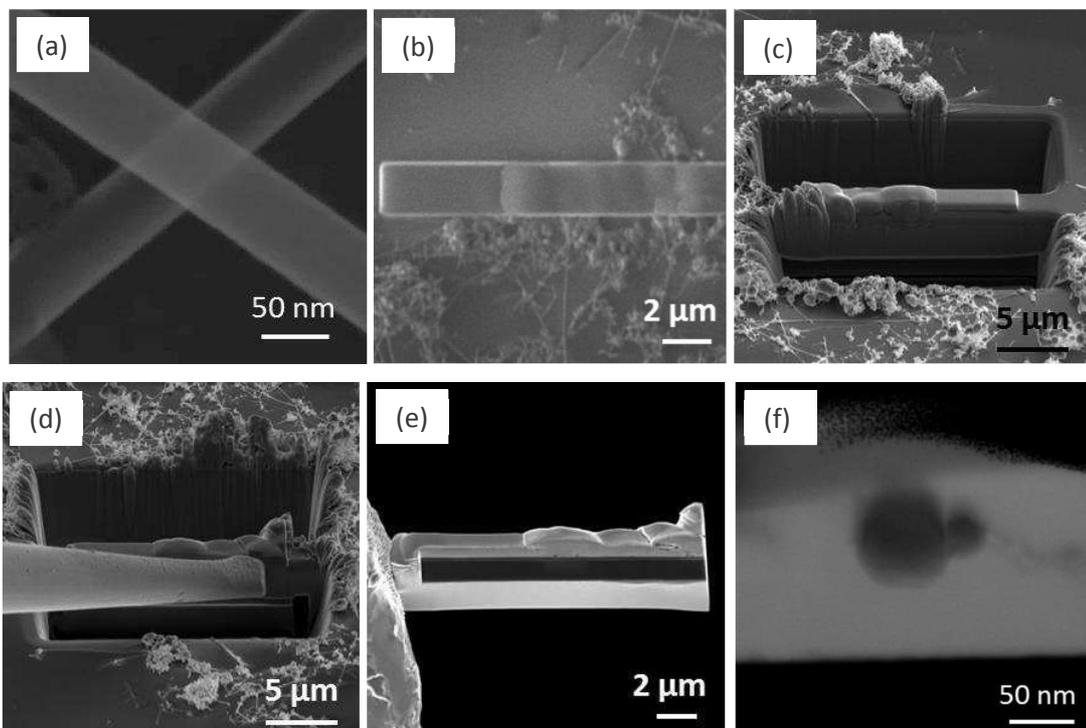


Figure V-8 : Etapes de la préparation d'une lame mince par FIB-STEM illustrées par des images MEB. (a) Choix de la zone d'intérêt : une jonction NF-NF. (b) Encapsulation de la zone d'intérêt par trois dépôts métalliques successifs, (c) Pulvérisation autour de la zone d'intérêt, (d) Extraction de la lame d'intérêt à l'aide d'un micromanipulateur, (e) Mise en contact de la lame avec le porte-lame et (f) coupe transversale d'une jonction NF-NF obtenue par STEM après amincissement de la lame par FIB.

- Une fois amincie, la lame est observée in-situ à l'aide du détecteur de type STEM (tension d'accélération 30 keV, courant de sonde 25 pA) (Figure V-8f) et ex-situ dans un microscope électronique à transmission dont le principe de fonctionnement est décrit dans la partie suivante.
- Microscope électronique à transmission (MET)

Le microscope électronique à transmission (MET ou TEM en anglais, « *Transmission Electron Microscopy* ») est une technique de microscopie qui permet de visualiser des échantillons à l'échelle atomique grâce à la transmission d'un faisceau d'électrons à travers une lame mince. Comme celui du MEB, le principe du MET repose sur les interactions électrons-matière mais la résolution du MET est largement supérieure à celle du MEB. Le MET utilisé dans cette thèse est un JEOL JEM 2010 commercialisé par Jeol (Figure V-9a). Le but de ces observations est d'étudier les propriétés structurales des nanonets de silicium à l'échelle atomique au niveau des jonctions entre nanofils.

Le principe de base d'un MET consiste à envoyer sur l'échantillon à analyser un faisceau d'électrons d'énergie constante de l'ordre d'une centaine de kiloélectron-volts (100 à 200 keV). Ces faisceaux sont obtenus par un système (schéma Figure V-9b) constitué d'un canon à électrons et d'une colonne optique comportant des lentilles électromagnétiques servant à focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon et de diaphragmes de diffraction électronique permettant de faire varier le courant du faisceau électronique (10 pA à 30 nA) et la taille de la zone d'impact du faisceau sur l'échantillon à étudier (du dixième de nm à quelques dizaines de μm).

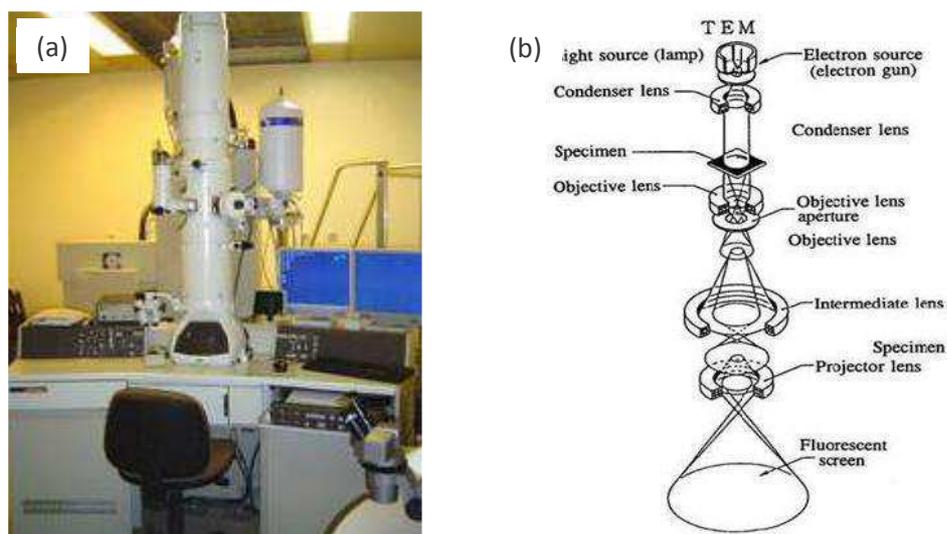


Figure V-9 : (a) Schéma d'une colonne MET et (b) équipement MET utilisé dans ce projet pour la caractérisation structurale des jonctions entre nanofils dans les nanonets de silicium.

Le faisceau électronique transmis à travers l'échantillon est projeté sur l'écran du microscope ou sur un capteur d'image qui transforme l'image électronique en image optique (camera CCD). Différents types d'images peuvent alors être obtenues : (i) une image en champ clair, formé à partir du faisceau transmis, (ii) une image en champ sombre, formé à partir du faisceau diffracté et (iii) un cliché de diffraction constitué d'un ensemble de taches correspondant aux nœuds du réseau réciproque. Le contraste de ces images dépend essentiellement de la nature et donc de la masse des atomes rencontrés, de l'épaisseur de l'échantillon et de son orientation par rapport au faisceau électronique.

V.2.1.3 Profilométrie

L'épaisseur des nanonets de silicium a été déterminée grâce à un profilomètre Dektak 150 (Figure V-10). Cet équipement fonctionnant grâce à une interface windows (logiciel Dektak 150), permet de réaliser des mesures de marche de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de millimètres sur des substrats pouvant atteindre jusqu'à 15 cm de diamètre. La mesure est faite grâce à une pointe, appelée stylet, de rayon de courbure $12,5\ \mu\text{m}$, qui est déplacée automatiquement à la surface des échantillons. Un capteur de position permet alors de relever les variations du stylet par rapport au substrat et permet ainsi d'obtenir un profil des échantillons étudiés. Dans ce projet, nous avons fait varier la longueur du profil entre 150 et 300 μm . De faibles forces de pression ont été appliquées au stylet (3 mg environ) afin de ne pas détériorer les nanonets de silicium.

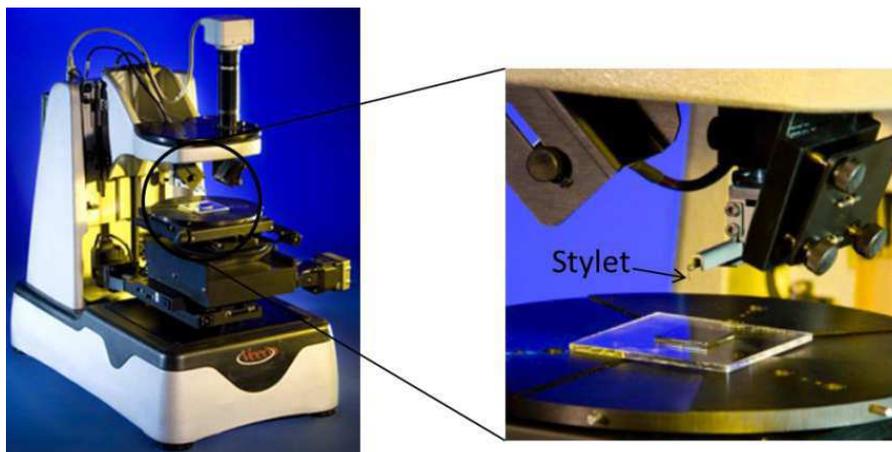


Figure V-10 : Profilomètre utilisé dans ce projet pour la mesure de l'épaisseur des nanonets de silicium.

V.2.2 Caractérisations optiques

V.2.2.1 Spectroscopie d'absorbance

L'analyse des solutions par spectroscopie d'absorbance permet de déterminer qualitativement la concentration d'espèces en solution par la loi de Beer Lambert (Equation V-3) :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon C l \quad (\text{V-3})$$

avec A l'absorbance de la solution étudiée, ε , le coefficient d'extinction, C , la concentration de l'espèce en solution et l , la longueur parcourue par le faisceau lumineux qui est fixée par l'équipement utilisé (Figure V-11a).

Dans cette étude, les solutions de nanofils ont été caractérisées par spectroscopie d'absorbance à l'aide d'un lecteur microplaques Infinite 1000 commercialisé par Tecan (Figure V-11b). Les microplaques utilisées sont composées de 96 puits transparents de diamètre 5 mm de Greiner Bio-one et le logiciel employé pour piloter le lecteur Infinite 1000 sous environnement Excel est Icontrol. Des scans d'absorbance ont été réalisés de 230 nm à 1000 nm par pas de 2 nm afin d'étudier les propriétés spectrales des solutions de nanofils de silicium. Pour chaque scan, 100 μL de solution de nanofils ont été versés dans les puits et analysés ainsi qu'un puits témoin avec de l'eau désionisée permettant de déterminer l'absorbance de référence sans les nanofils. Cette référence a ensuite été soustraite des spectres d'absorbance obtenus pour chaque solution de nanofils donnant ainsi la réponse due aux nanofils. Plusieurs dilutions ont été réalisées afin d'obtenir des solutions de concentration de nanofils de silicium différentes afin de déterminer qualitativement la quantité de silicium en solution. Ainsi, la densité de nanofils dans les nanonets qui est directement liée à la quantité de nanofils en solution est précisément contrôlée.

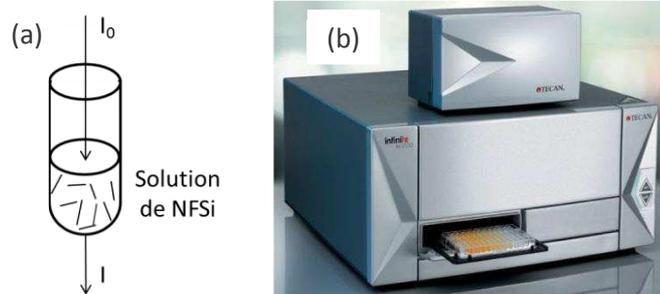


Figure V-11 : (a) Schéma illustrant la loi de Beer Lambert et (b) équipement expérimental pour l'analyse des solutions de nanofils de silicium (NFSi) par spectroscopie d'absorbance permettant de déterminer qualitativement la concentration de nanofils de silicium en solution.

V.2.2.2 Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique d'analyse optique, non destructive, qui est largement utilisée dans l'industrie pour caractériser et mesurer l'épaisseur des couches minces d'oxyde, de nitrure ou de siliciure formées pour la fabrication des circuits intégrés. Le principe de cette méthode repose sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. Dans ce projet, un ellipsomètre spectroscopique commercialisé par Horiba a été utilisé pour mesurer l'épaisseur et l'indice optique des différentes couches diélectriques utilisées.

V.2.2.3 Microscopie à fluorescence

- Microscopie à épifluorescence

Le microscope en épifluorescence (ou microscope à fluorescence) utilisé dans cette étude est un microscope Olympus BX41M couplé à une lampe à mercure de 100 W. Ce microscope est constitué d'un miroir dichroïque et de deux filtres donnant un rayonnement monochromatique et qui peuvent être changés en fonction des molécules fluorescentes utilisées. Le filtre d'excitation sélectionne parmi le spectre du mercure une longueur d'onde qui excite les fluorophores (494 nm pour la 6-FAM et 550 nm pour la Cy3). Le filtre d'émission sélectionne une des longueurs d'ondes émises par ces fluorophores (521 nm pour la 6-FAM et 570 nm pour la Cy3) en réponse à l'excitation. Le rôle du miroir est de dévier le faisceau incident vers l'échantillon étudié. Il possède un fort coefficient de réflexion pour les longueurs d'ondes d'excitation du fluorophore et un fort coefficient de transmission pour les longueurs d'onde d'émission. Une caméra RT monochrome spot de Diagnostic Instrument permet de capturer le signal de fluorescence émis et le logiciel Image Pro plus est utilisé pour l'analyse d'image. Le principe de fonctionnement du microscope à fluorescence est présenté sur le schéma de la Figure V-12.

Le temps d'acquisition des images de fluorescence a été fixé à 1 seconde, le gain à 1 et les mesures de fluorescence ont été effectuées dans un environnement sec, en dehors de la solution d'hybridation. Les intensités de fluorescence émises par les échantillons étudiés ont été calculées à l'aide du logiciel d'acquisition Image Pro Plus. Pour chaque type de nanonets de silicium ou de substrats plans étudiés, l'intensité de fluorescence a été mesurée dans 3 zones différentes des micrographes et sur 2 échantillons indépendants menant à l'analyse de 6 images minimum par type de réseaux de nanofils ou substrats. A partir de ces données, une intensité de fluorescence moyenne a été obtenue pour chaque type d'échantillons et la variabilité des intensités mesurées d'une zone à

l'autre du micrographe et d'un dispositif à l'autre est représentée par les barres d'erreur sur les graphes de fluorescence. Les intensités de fluorescence émises par les échantillons étudiés ont été calculées en soustrayant des intensités d'intérêt, l'intensité du bruit de fond qui a été déterminée sur une zone des échantillons où aucun ADN sonde n'a été immobilisé. Ces intensités sont dépendantes de l'équipement de fluorescence utilisé et sont exprimées en unité arbitraire.

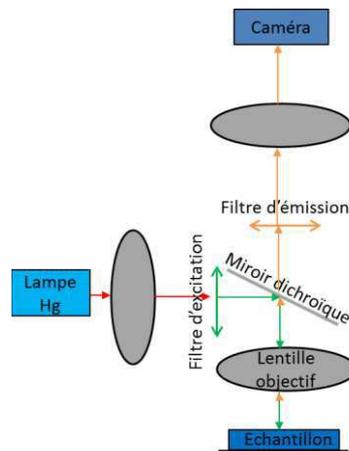


Figure V-12 : Schéma du microscope en épifluorescence utilisé dans ce projet.

- Microscopie confocal

Le microscope confocal employé pour confirmer le signal discret de fluorescence sur les nanofils de silicium est un microscope à balayage laser Zeiss LSM700 équipé d'un objectif 63x à immersion d'huile. La longueur d'onde d'émission de la diode laser a été réglée à 555 nm et des images confocales ont été capturées en utilisant un filtre dichroïque MBS405 allant de 560 à 700 nm. Cet équipement permet de capturer des séries d'images à différents niveaux de profondeur dans l'échantillon en faisant varier la position du plan focal de l'objectif sur l'épaisseur de l'échantillon à étudier. Cela permet ainsi d'obtenir une représentation tridimensionnelle de l'objet. Cependant, la résolution verticale étant de 500 nm, elle n'a pas pu être obtenue dans ce projet car les nanonets de silicium ne sont pas assez épais. Ce microscope a néanmoins permis d'avoir une meilleure résolution que le microscope à épifluorescence allant jusqu'à des résolutions de l'ordre du micromètre.

Liste des communications

Publications :

P. Serre, V. Stambouli-Séné, M. Weidenhaupt, T. Baron, C. Ternon, Silicon nanonet for biological sensing applications with enhanced optical detection ability. Biosensors and Bioelectronics. Volume 68, 2015, 336-342.

P.Serre, M. Mongillo, P. Periwal, T. Baron, C. Ternon, Highly Reproducible Percolating Silicon Nanowire Networks and Device Implications. Nanotechnology, Volume 26, 2015, 015201.

P. Serre, P. Chapron, Q. Durlin, A. Francheteau, A. Lantreibecq, C. Ternon, Role of Nanowire Length in Morphological and Electrical Properties of Silicon Nanonets, Microelectronics and Electronics (PRIME), 2014 10th Conference on Ph.D, doi : 10.1109/PRIME.2014.6872755.

C. Ternon, **P. Serre**, G. Rey, C. Holtzinger, P. Periwal, M. Martin, T. Baron, V. Stambouli, M. Langlet, High aspect ratio semiconducting nanostructure random networks: highly versatile materials for multiple applications. Physica Status Solidi (RRL), Volume 7, Issues 1, 2013, 919-923.

P. Serre, C. Ternon, V. Stambouli-Séné, P. Periwal, T. Baron, Fabrication of silicon nanowire networks for biological sensing. Sensors & Actuators: B. Chemical, Volume 182, 2013, 390-395.

Chapitres de livre :

J. Bolten, P.E. Hellström, M. Östling, C. Ternon, **P. Serre**, Beyond-CMOS Nanodevices 1, Partie 1 Silicon nanowire bio-chemical sensors, Chapter 2 Fabrication of nanowires. First Edition, edited by Francis Balestra. 2014. Published by ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc.

V.Stambouli, C.Ternon, **P.Serre**, L. Fradetal, Beyond-CMOS Nanodevices 1, Partie 1 Silicon nanowire bio-chemical sensors, Chapter 3 Functionalization of Si based NW FETs for DNA detection. First Edition, edited by Francis Balestra. 2014. Published by ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc.

Conférences internationales :

P. Serre, P. Chapron, Q. Durlin, A. Francheteau, A. Lantreibecq, C. Ternon, Role of Nanowire Length in Morphological and Electrical Properties of Silicon Nanonets, Prime 2014, Grenoble, **Oral**.

P. Serre, V.Stambouli, P.Periwal, T. Baron and C. Ternon, Silicon nanowire nanonet for enhancing fluorescent signal intensity in DNA hybridization detection, Biosensors 2014, Melbourne, **Poster**.

P. Serre, V. Stambouli-Séné, M. Mongillo, P. Periwal, T. Baron, C. Ternon, Elaboration of a DNA sensor based on a silicon nanowire random network, ICON 2013, Annecy, **Poster**.

C. Ternon, **P. Serre**, C. Holtzinger, P. Periwal, M. Martin, T. Baron, V. Stambouli, M. Langlet, High aspect ratio nanostructure networks: highly versatile materials for multiple applications, ICON 2013, Annecy, **Poster**.

C. Ternon, **P. Serre**, G. Rey, C. Holtzinger, P. Periwal, C.M. Aguirre, M. Martin, T. Baron, V. Stambouli, M. Langlet, High aspect ratio nanostructure networks: highly versatile materials for multiple applications, FAW French and American Workshop 2013, Grenoble, **Oral**.

P. Serre, C. Ternon, V. Stambouli-Séné, T. Baron, Conductive randomly oriented silicon nanowire networks for biological sensing, E-MRS 2012 Fall Meeting, Varsovie, **Oral** Symposium E.

Journées scientifiques :

P.Serre, Propriétés structurales et électriques de nanonets de silicium. Séminaire LMGP 2014, Grenoble **Oral** 45 min.

P.Serre, V.Stambouli, P.Periwal, T. Baron and C. Ternon, Synthèse en solution de réseaux de nanofils de silicium pour des applications biologiques, Journée Sol Gel 2014, Saint Etienne, **Oral**.

P.Serre, M. Mongillo, P. Periwal, T. Baron, C. Ternon, Structural and electrical properties of silicon nanonets. Journées scientifiques LTM 2014, Autrans, **Oral** 15 min.

P.Serre, P. Periwal, V. Stambouli, T. Baron, T. Demes, D. Riassetto, M. Langlet, T. Baron, C. Ternon, Assembly and integration of 2D nanonets into functional devices. Séminaire LMGP 2014, Grenoble **Oral** 20 min.

P.Serre, V. Stambouli-Séné, T. Baron, C. Ternon, Elaboration and characterization of active layers based on 1D nanomaterials for biological sensing. Journée de revue des thèses, DCOS-CEA 2014, Grenoble, **Oral** 10 min.

P. Serre, V. Stambouli-Séné, M. Mongillo, P. Periwal, T. Baron, C. Ternon, Elaboration of a DNA sensor based on a silicon nanowire random network, TechnoParade 2013, Grenoble, **Poster**.

P. Serre, C. Ternon, V. Stambouli-Séné, T. Baron, Fabrication and electrical characterisations of silicon nanowire networks: towards an integration into DNA sensors. Journée de revue des thèses, DCOS-CEA 2013, Grenoble, **Poster**.

P. Serre, C. Ternon, T. Baron, Fabrication and electrical characterisation of silicon nanowire networks for biological sensing. Journées scientifiques LTM 2013, Grenoble, **Oral** 15 min.

P. Serre, C. Ternon, T. Baron, Fabrication and characterisation of nanowires networks: integration into biological and gas sensors. Journée de revue des thèses, DCOS-CEA 2012, Grenoble, **Poster**.

P. Serre, C. Ternon, V. Stambouli-Séné, T. Baron, Fabrication and electrical characterisations of silicon nanowire networks: towards an integration into DNA sensors, GDR Nanofils Semiconducteurs Rennes, 2012, **Poster**.

M. Mongillo, **P. Serre**, M. Mouis , V. Stambouli-Séné , C. Ternon , L. Montès, D. Delabougliuse, G.Ghibaudo, Biological Sensing With Silicon Nanowires. MIGAS summer school 2012, **Poster**.

Résumé

Un « Nanonet », acronyme pour « *NANOstructured NETwork* », est défini comme un réseau de nanostructures unidimensionnelles à fort facteur de forme et aléatoirement orientées sur un substrat. Dans ce travail de thèse, une étude approfondie de nanonets à base de nanofils de silicium est présentée en vue d'une intégration dans des capteurs d'ADN. Une méthode de fabrication simple de ces réseaux a tout d'abord été développée afin d'obtenir des nanonets homogènes et reproductibles. La surface des nanofils a ensuite été fonctionnalisée afin de permettre la détection de l'hybridation de l'ADN par fluorescence. Les capteurs ainsi réalisés présentent une excellente sélectivité et une meilleure limite de sensibilité que des substrats plans. Les propriétés électriques des nanonets de silicium ont également été étudiées, ce qui a mené à la description des mécanismes de conduction de ces réseaux. Ainsi, il a été démontré que le comportement électrique de ces structures est dominé par les nombreuses jonctions nanofil-nanofil et suit la théorie de la percolation électrique. De plus, une procédure d'optimisation de ces jonctions a finalement permis de stabiliser les propriétés électriques des nanonets de silicium.

Ces réseaux possèdent donc des propriétés remarquables provenant des constituants individuels, les nanofils, qui présentent une surface spécifique élevée, mais également de leur structure en réseaux aléatoires offrant la possibilité de les manipuler simplement et à bas coût à l'échelle macroscopique. Ces travaux ouvrent la voie à l'intégration des nanonets de silicium dans des capteurs d'ADN reposant sur la détection électrique.

Mots clés : nanonet, nanofils de silicium, percolation, conduction électrique, puce à ADN, détection par fluorescence

Abstract

A "nanonet", acronym for "NANOstructured NETwork", is defined as a network of one-dimensional nanostructures with high aspect ratio and randomly oriented on a substrate. In this work, a comprehensive study of nanonets based on silicon nanowires is presented for integration into DNA sensors. First, a simple method for the network fabrication has been developed in order to obtain homogeneous and reproducible nanonets. Then, the nanowire surface has been functionalized, so that the DNA hybridization detection is possible by fluorescence. The elaborated sensors exhibit excellent selectivity and a better sensitivity limit than planar substrates. The electrical properties of the silicon nanonets have also been investigated which resulted in the description of the conduction mechanisms of these networks. It has been shown that the electrical behaviour of such structures is ruled by the numerous nanowire-nanowire junctions and follows the electrical percolation theory. Moreover, an optimization procedure of these junctions has allowed stabilizing the electrical properties of silicon nanonets.

Therefore, these networks have attractive characteristics which arise not only from the individual components, the nanowires with a high specific surface, but also from the structural properties of the network itself which can be simply manipulated, at a low cost, on macroscopic scales. This work paves the way for the integration of silicon nanonets into DNA sensors based on electrical detection.

Mots clés : nanonet, silicon nanowires, percolation, electrical conduction, DNA chip, fluorescence detection