



**HAL**  
open science

# Croissance, assemblage et intégration collective de nanofils de ZnO : application à la biodétection

Thomas Demes

► **To cite this version:**

Thomas Demes. Croissance, assemblage et intégration collective de nanofils de ZnO : application à la biodétection. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAI008 . tel-01688259

**HAL Id: tel-01688259**

**<https://theses.hal.science/tel-01688259>**

Submitted on 19 Jan 2018

**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 LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES**

Spécialité : 2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil,  
Electrochimie

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Thomas DEMES**

Thèse dirigée par **Valérie STAMBOULI-SENE**  
et codirigée par **Michel LANGLET** et **Céline TERNON**

préparée au sein du **Laboratoire des matériaux et du génie  
physique**  
dans l'**École Doctorale I-MEP2 – Ingénierie – Matériaux,  
Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés,  
Production**

## **Croissance, assemblage et intégration collective de nanofils de ZnO : Application à la biodétection**

Thèse soutenue publiquement le **17 mars 2017**,  
devant le jury composé de :

**Madame Geneviève CHADEYRON**

Professeure, Sigma Clermont, ICCF, Présidente

**Madame Yamin LEPRINCE-WANG**

Professeure, Université Paris-Est MLV, ESYCOM, Rapporteuse

**Monsieur Khalifa AGUIR**

Professeur, Université Aix-Marseille, IM2NP, Rapporteur

**Madame Valérie STAMBOULI-SENE**

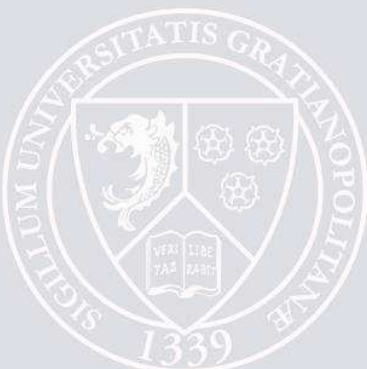
Chargée de recherche, CNRS, Directrice de thèse

**Monsieur Michel LANGLET**

Directeur de recherche, CNRS, CoDirecteur de thèse

**Madame Céline TERNON**

Maitresse de conférences, Grenoble INP, CoDirectrice de thèse





# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury, Yamin Leprince-Wang et Khalifa Aguir, en tant que rapporteurs, et Geneviève Chadeyron, en tant qu'examinatrice, d'avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse.

Je voudrais également remercier les directeurs successifs du LMGP, Bernard Chenevier et Franz Bruckert, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire pendant ces quelques trois années de thèse.

Je remercie ensuite chaleureusement mes trois encadrants de thèse, Céline Ternon, Michel Langlet et Valérie Stambouli-Sene, pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer cette thèse et m'avoir fait découvrir des thématiques passionnantes telles que les nanonets, le sol-gel ou les biocapteurs. Vous m'avez beaucoup appris, tant au niveau scientifique qu'en termes de présentation orale ou de valorisation des résultats. Mais surtout, travailler avec vous a été très agréable en raison de votre enthousiasme et votre bonne humeur au quotidien. Chacun à votre manière, vous avez su m'encourager et positiver lorsque c'était nécessaire. Je vous remercie également pour votre forte implication tout au long de cette thèse. Vous avez toujours été prêts à vous rendre disponibles que ce soit pour discuter des résultats, préparer les présentations ou pour faire des « barbeclefs ». Merci également pour m'avoir donné l'opportunité de participer à des conférences scientifiques à St-Etienne, Varsovie ou Amsterdam.

Naturellement, je remercie aussi David Riassetto, qui a été, non officiellement, le quatrième encadrant de cette thèse pour ses conseils et son aide en particulier au niveau expérimental. Merci de m'avoir notamment aidé à mettre au point certains procédés au début de la thèse, montré comment faire (ou ne pas faire) certaines expériences et communiqué ta passion du téflon.

Je souhaite aussi remercier l'ensemble du personnel support du LMGP, notamment Hervé pour toutes les caractérisations DRX qu'il a réalisées et toutes ses explications concernant cette technique, Laetitia et Béatrice respectivement pour les caractérisations MET et MEB à haute résolution, Isabelle G et Carmen pour les caractérisations ATG/ATD et FTIR et Isabelle P, Raphael et Fabien pour leur aide et leurs conseils pour les expériences concernant la partie biologie de cette thèse. Merci également à Serge, Matthieu, Joseph et Mikhail pour leur aide précieuse dans l'atelier ou en salle de manip. Merci à Arnaud pour sa gestion des problèmes informatiques en particulier pour sa réactivité lorsque mon ordinateur a rendu l'âme quelques jours avant la soutenance, sans oublier bien sûr Michèle, Nicole, Josiane et Virginie pour la gestion de la partie administrative.

Par ailleurs, je remercie Marianne, Franz, Didier et Catherine pour toutes les discussions concernant la fonctionnalisation de surface, l'ADN ou les biopuces. J'aimerais également remercier Gustavo de l'IMEP-LaHC qui m'a permis de découvrir un autre projet et un autre type d'application pour les nanofils de ZnO.

Je remercie également les deux stagiaires avec qui j'ai travaillé durant cette thèse, Devesh (pendant 6 semaines) et surtout Fanny (pendant 6 mois) qui aura apporté une contribution importante à ce travail. Merci aussi aux étudiants de Phelma, Antoine, Emilie, Jean, Manuel, Mathie, Matthieu, Stéphanie et Victor, que j'ai encadré dans le cadre de leur projet et qui ont contribué à la mise au point d'un des protocoles de greffage de l'ADN.

Enfin, je remercie tous les doctorants et post-doctorants du LMGP avec qui j'ai passé de bons moments, notamment les « anciens », Yunji, Karim, Thibaut, Quentin, Mélanie, Stéphane, Morgane L et particulièrement Pauline, Louis et Lijie qui m'ont transmis leur savoir et apporté une aide précieuse pour le début de thèse, mais aussi les actuels et nouveaux, Hoang-Long, Thomas, Viet, Antalya, Klaasjan, Hongjun, Joao, Sara, Evgeni, Romain B, Shiqi, Lu, Soraya, Caroline, Damir, Sarunas et bien évidemment les membres de l'équipe Clefs, Morgane B, Thuy, Maxime, que je remercie pour son aide et à qui je souhaite bon courage pour la rédaction, et Fanny qui a la chance (?) de poursuivre ce travail de thèse et à qui je souhaite de réussir.

Un grand merci à tous !

# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Les nanonets de ZnO, matériau de choix pour les biocapteurs électriques à ADN .....</b>	<b>5</b>
I.1 Détection de l'hybridation de l'ADN.....	6
I.1.1 Les biocapteurs à ADN.....	6
I.1.1.1 La molécule d'ADN .....	6
I.1.1.2 Principe de fonctionnement .....	8
I.1.2 Méthodes de détection de l'hybridation de l'ADN .....	9
I.1.2.1 Détection avec marqueur .....	9
I.1.2.2 Détection sans marqueur (« label-free ») .....	10
I.1.3 Détection électrique de l'hybridation par effet de champ.....	11
I.1.3.1 Principe.....	11
I.1.3.2 Mise en œuvre.....	13
I.1.4 A la recherche du matériau sensible approprié .....	14
I.1.4.1 Propriétés requises.....	14
I.1.4.2 Avantages des nanofils .....	14
I.1.4.3 Quel dispositif à nanofil choisir ? .....	15
I.1.4.3.1 Nanofil unique .....	16
I.1.4.3.2 Nanofils en parallèle .....	17
I.1.4.3.3 Nanonets (« Nanowire networks ») .....	17
I.2 Nanonets.....	18
I.2.1 Définition.....	18
I.2.2 Méthodes d'assemblage des nanonets .....	18
I.2.3 Propriétés et avantages.....	20
I.2.4 Applications potentielles .....	21
I.3 Oxyde de zinc .....	22
I.3.1 Propriétés du ZnO .....	22
I.3.2 Stabilité physico-chimique.....	23
I.3.3 Structure cristalline .....	23
I.3.4 Nanofils de ZnO .....	24
I.3.4.1 Synthèse en phase vapeur .....	24
I.3.4.2 Synthèse en phase liquide .....	25
I.3.5 ZnO et biodétection.....	26
I.4 Objectifs de la thèse .....	30
I.4.1 Projet européen Nanonets2Sense .....	31
I.4.2 Etapes et objectifs de la thèse .....	31
Références.....	34

<b>Chapitre 2 : Couches minces de ZnO .....</b>	<b>43</b>
II.1 Dépôt des couches minces de ZnO .....	44
II.1.1 L'approche sol-gel .....	44
II.1.2 Choix des constituants du sol .....	46
II.1.2.1 Précurseur .....	46
II.1.2.2 Additif.....	46
II.1.2.3 Solvant.....	47
II.1.3 Techniques de dépôt .....	48
II.1.3.1 Protocole .....	48
II.1.3.2 Paramètres étudiés.....	49
II.2 Résultats.....	51
II.2.1 Propriétés opto-géométriques .....	51
II.2.2 Propriétés morphologiques .....	53
II.2.3 Propriétés structurales .....	57
II.2.4 Influence de la température.....	60
II.3 Discussion.....	63
II.3.1 Rôle des traitements thermiques .....	63
II.3.2 Caractéristiques morphologiques et structurales .....	66
II.4 Conclusion.....	67
Références.....	69
<b>Chapitre 3 : Nanofils de ZnO .....</b>	<b>73</b>
III.1 Synthèse hydrothermale de nanofils de ZnO.....	74
III.1.1 Réactions en solution .....	74
III.1.2 Influence de la couche de germination.....	76
III.1.3 Stratégies pour accroître le facteur de forme des NFs.....	77
III.2 Protocoles expérimentaux .....	78
III.2.1 Protocole P0 .....	79
III.2.2 Protocole P1 .....	80
III.2.3 Protocole P2 .....	80
III.2.4 Conclusion .....	81
III.3 Croissance de nanofils avec le protocole P1.....	82
III.3.1 Premières observations.....	82
III.3.2 Influence de la taille de grains de la couche de germination .....	86
III.3.3 Influence du temps de croissance .....	89
III.3.4 Influence du nombre de croissances .....	92
III.3.5 Conclusion .....	93
III.4 Croissance de nanofils avec le protocole P2.....	94
III.4.1 Propriétés morphologiques et structurales des NFs .....	94
III.4.2 Influence des propriétés de la couche de germination.....	96
III.4.3 Influence des paramètres de croissance.....	98
III.4.4 Discussion et modélisation .....	100
III.4.5 Conclusion .....	105
III.5 Mécanismes de croissance .....	106
III.6 Conclusion.....	110
Références.....	112

<b>Chapitre 4 : Nanonets de ZnO.....</b>	<b>117</b>
IV.1 Assemblage des nanonets de ZnO.....	118
IV.1.1 Vue d'ensemble du procédé.....	118
IV.1.2 Dispersion des nanofils de ZnO en solution.....	119
IV.1.3 Analyse de la solution .....	120
IV.1.4 Filtration de la solution .....	123
IV.1.5 Transfert du filtre sur un substrat .....	123
IV.2 Morphologie des nanonets de ZnO .....	124
IV.3 Biofonctionnalisation des nanonets de ZnO.....	127
IV.3.1 Protocole APTES.....	128
IV.3.1.1 Présentation du protocole APTES sur SiO <sub>2</sub> /Si .....	128
IV.3.1.1.1 Nettoyage et hydroxylation .....	129
IV.3.1.1.2 Silanisation avec l'APTES.....	129
IV.3.1.1.3 Glutaraldéhyde .....	131
IV.3.1.1.4 Greffage et hybridation de l'ADN .....	131
IV.3.1.1.5 Validation du protocole d'hybridation.....	133
IV.3.1.2 Protocole APTES adapté aux nanonets de ZnO.....	135
IV.3.2 Protocole GOPS.....	138
IV.3.2.1 Mise au point du protocole GOPS sur SiO <sub>2</sub> /Si .....	138
IV.3.2.1.1 Nettoyage et hydroxylation .....	138
IV.3.2.1.2 Silanisation avec le GOPS.....	138
IV.3.2.1.3 Greffage et hybridation de l'ADN .....	142
IV.3.2.1.4 Validation du protocole d'hybridation.....	142
IV.3.2.2 Adaptation du protocole GOPS aux nanonets de ZnO .....	144
IV.3.3 Conclusion.....	146
IV.4 Dispositifs fonctionnels à base de nanonets de ZnO .....	147
IV.4.1 Contexte théorique de la percolation.....	147
IV.4.2 Dispositifs à canal court .....	150
IV.4.2.1 Objectifs .....	150
IV.4.2.2 Fabrication des dispositifs .....	152
IV.4.2.3 Premiers résultats .....	153
IV.4.3 Dispositifs à canal long .....	154
IV.4.3.1 Les capteurs d'acétone.....	155
IV.4.3.1.1 Principe de la détection.....	155
IV.4.3.1.2 Intérêt des nanonets de ZnO .....	157
IV.4.3.1.3 Objectifs du projet Nanonets2Sense .....	158
IV.4.3.2 Fabrication des dispositifs .....	159
IV.4.3.3 Comportement électrique des dispositifs.....	160
IV.4.3.4 Premiers résultats de détection de l'acétone .....	162
IV.5 Conclusion.....	163
Références.....	165
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>173</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>175</b>
A.1 Nanofils de ZnO.....	176
A.1.1 Protocole P0.....	176
A.1.2 Protocole P1.....	176



A.1.3	Protocole P2.....	176
A.1.4	Séchage supercritique .....	177
A.2	Techniques de caractérisation .....	178
A.2.1	Microscopie électronique à balayage.....	178
A.2.2	Microscopie électronique en transmission.....	180
A.2.3	Diffractométrie des rayons X.....	182
A.2.4	Analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles .....	185
A.2.5	Ellipsométrie spectroscopique .....	186
A.2.6	Spectrophotométrie en transmission.....	186
A.2.7	Spectroscopie ATR-FTIR.....	188
A.2.8	Microscopie en épifluorescence.....	189
A.2.9	Mesure d'angle de contact de l'eau .....	189
	Références.....	191
	<b>Liste des communications .....</b>	<b>193</b>
	<b>Résumé/Abstract .....</b>	<b>194</b>

# Introduction générale

Les biocapteurs basés sur la détection électrique par effet de champ permettent d'analyser des espèces biologiques spécifiques (ADN, protéines, virus...) de façon rapide et directe à l'aide de dispositifs portables, bas coût et simples d'utilisation. Ils présentent de ce fait un intérêt considérable pour de nombreux domaines tels que l'agroalimentaire, le traitement de l'eau, la police scientifique ou la santé. A titre d'exemple, ce type de biocapteurs pourrait constituer un nouvel outil puissant pour le diagnostic médical en permettant, à partir d'une goutte de sang ou de salive, de dépister un cancer, d'identifier rapidement un agent pathogène ou de contrôler quotidiennement la glycémie de façon non-invasive.

Un point essentiel pour le développement de ce type de biocapteurs est de définir le matériau sensible le mieux adapté. A ce titre, les nanofils (NFs), nanostructures unidimensionnelles, sont des candidats très prometteurs en raison, d'une part, de leur dimension « nano » comparable à celle des biomolécules et, d'autre part, de leur rapport surface sur volume élevé qui les rendent extrêmement sensibles vis-à-vis de leur environnement et notamment vis-à-vis de biomolécules immobilisées sur leur surface. Cependant, malgré leur grand potentiel pour la biodétection confirmé par de nombreuses études de la littérature, l'utilisation de dispositifs à base de NFs dans des applications commerciales reste très marginale. Une des raisons principales est que, dans la majorité des cas, les NFs sont exploités de façon individuelle au sein de dispositifs, ce qui requiert des étapes d'intégration complexes et coûteuses, peu compatibles avec une production industrielle à grande échelle. De plus, les dispositifs à NF unique ne sont pas suffisamment reproductibles notamment en raison de la difficulté d'élaborer des NFs parfaitement identiques.

Une alternative prometteuse et innovante repose sur l'utilisation collective des NFs sous la forme de réseaux bidimensionnels de NFs interconnectés et aléatoirement orientés appelés « nanonets » (abréviation de « nanowire networks »). Outre ceux inhérents aux NFs, ces réseaux présentent de nombreux avantages tels que, entre autres, une intégration aisée au sein de dispositifs, une bonne reproductibilité, une tolérance à la faute élevée et une importante surface spécifique. A ces propriétés s'ajoutent également celles du matériau constituant les NFs. Par exemple, l'oxyde de zinc (ZnO) possède des propriétés physiques, chimiques et structurales remarquables, puisque c'est un matériau semi-conducteur, stable à l'air, non-toxique, biocompatible, qui peut être fonctionnalisé avec des biomolécules et surtout qui peut être aisément synthétisé sous la forme de NFs. Ainsi, les nanonets de ZnO, qui combinent ces différentes propriétés, sont très prometteurs pour une large variété d'applications, notamment pour la détection de biomolécules ou de gaz. Le potentiel d'innovation des nanonets est d'autant plus important que ces réseaux bidimensionnels n'ont été que très peu étudiés dans la littérature et n'ont encore jamais été utilisés pour des applications à la biodétection.

La maîtrise de la fabrication des NFs de ZnO est un point essentiel pour le développement des nanonets de ZnO. Une des méthodes de fabrication les plus populaires de ces NFs est la croissance hydrothermale qui s'effectue généralement sur des couches minces « de germination » de ZnO selon un protocole basse température, bas coût et adaptable à grande échelle. Cependant, la morphologie

des NFs de ZnO obtenus par cette méthode reste difficile à contrôler. En particulier, l'élaboration de NFs longs et fins, à facteur de forme élevé, constitue une problématique récurrente et fait l'objet de nombreuses recherches, ces caractéristiques étant essentielles pour de multiples applications dont la détection de biomolécules.

L'objectif de cette thèse est donc de parvenir, d'une part, à contrôler la morphologie des NFs de ZnO élaborés par synthèse hydrothermale, et d'autre part, de développer des nanonets de ZnO à partir de ces derniers, avec pour perspective de les intégrer au sein de biocapteurs basés sur la détection électrique par effet de champ. Plusieurs exemples de capteurs seront adressés, et tout particulièrement celui de biocapteurs à ADN.

Dans ce travail, la fabrication des nanonets de ZnO s'effectue suivant une procédure multi-étapes en utilisant des procédés bas coût et industrialisables, compatibles avec l'application visée : (i) le dépôt de couches minces de germination de ZnO sur des substrats de silicium par *voie sol-gel*, (ii) la croissance de NFs de ZnO sur ces couches de germination par *synthèse hydrothermale*, et (iii) *l'assemblage par filtration sous vide* de ces NFs en nanonets de ZnO.

Afin de contrôler précisément sur une large gamme la morphologie des nanonets de ZnO, il sera nécessaire d'étudier, de mettre au point et d'optimiser chacun des procédés mis en œuvre. Ensuite, il sera important de caractériser électriquement les nanonets et également de les fonctionnaliser avant d'envisager leur intégration au sein de biocapteurs électriques à ADN.

De façon générale, cette thèse s'inscrit en partie dans le cadre du projet européen Nanonets2Sense (2016-2019) dont l'objectif est non seulement de développer des biocapteurs à ADN, mais aussi de développer des capteurs d'acétone pour des applications biomédicales. De ce fait, des essais de détection de l'acétone seront également effectués avec les nanonets de ZnO.

Ce travail de thèse pluridisciplinaire a été réalisé au sein du Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) à Grenoble, au sein de deux équipes : l'équipe Chimie Liquide et Fonctionnalisation de Surface (CLeFS) du groupe « Films Minces, Nanomatériaux et Nanostructures » (FM2N) et l'équipe Biocapteur du groupe « Interfaces entre Matériaux et Matière Biologique » (IMBM).

Ce manuscrit de thèse est divisé en quatre chapitres.

Le chapitre 1 présente tout d'abord de façon générale les biocapteurs à ADN, notamment leur intérêt, leur principe de fonctionnement et les différentes méthodes de détection. Les biocapteurs à ADN basés sur la détection électrique par effet de champ sont ensuite décrits plus en détail, et les différents matériaux sensibles pouvant être envisagés pour ce type de biocapteurs sont exposés. Puis, les propriétés et les avantages des nanonets et de l'oxyde de zinc sont décrits. Il est montré à quel point les nanonets de ZnO sont des matériaux prometteurs pour la biodétection électrique par effet de champ, en particulier la détection de l'hybridation de l'ADN. Enfin, les objectifs et les étapes de ce travail de thèse sont présentés de façon détaillée.

Le chapitre 2 est consacré à l'étude du dépôt des couches minces de germination de ZnO par voie sol-gel. Après une courte description de la technique de dépôt utilisée, ce chapitre détaille les études menées afin de déterminer l'influence de différents paramètres de dépôt sur les propriétés morphologiques et structurales des couches minces de ZnO.

Le chapitre 3 est dédié à l'étude de la croissance des NFs de ZnO par synthèse hydrothermale. Cette méthode de synthèse est d'abord présentée de manière générale. La difficulté d'obtenir des NFs de ZnO de faibles diamètres et de longueurs élevées ainsi que les différentes stratégies existantes pour y remédier sont abordées. Puis, les différents protocoles expérimentaux utilisés sont décrits. Enfin, l'influence de différents paramètres du procédé de croissance ainsi que celle des propriétés morphologiques et structurales des couches minces de germination de ZnO sont étudiées en détail. Un mécanisme de croissance est proposé.

Le chapitre 4 concerne l'étude des nanonets de ZnO. Le procédé de fabrication des nanonets est d'abord décrit. Puis, l'influence des paramètres du procédé ainsi que celle de la morphologie des NFs de ZnO sur les propriétés morphologiques des nanonets sont étudiées. Ensuite, des procédés de biofonctionnalisation des nanonets de ZnO avec de l'ADN sont mis au point en vue de leur intégration au sein de biocapteurs. Enfin, des premiers dispositifs fonctionnels à base de nanonets de ZnO sont présentés et des premiers essais de détection de l'acétone sont réalisés.

Une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus au cours de ce travail de thèse tout en présentant les perspectives découlant de ce travail.

Des informations complémentaires concernant les méthodes expérimentales et les techniques de caractérisation utilisées sont présentées en annexes.



# Chapitre 1 : Les nanonets de ZnO, matériau de choix pour les biocapteurs électriques à ADN

## Chapitre 1 : Les nanonets de ZnO, matériau de choix pour les biocapteurs électriques à ADN ..... 5

I.1	Détection de l'hybridation de l'ADN.....	6
I.1.1	Les biocapteurs à ADN.....	6
I.1.1.1	La molécule d'ADN .....	6
I.1.1.2	Principe de fonctionnement .....	8
I.1.2	Méthodes de détection de l'hybridation de l'ADN .....	9
I.1.2.1	Détection avec marqueur .....	9
I.1.2.2	Détection sans marqueur (« label-free ») .....	10
I.1.3	Détection électrique de l'hybridation par effet de champ.....	11
I.1.3.1	Principe.....	11
I.1.3.2	Mise en œuvre.....	13
I.1.4	A la recherche du matériau sensible approprié .....	14
I.1.4.1	Propriétés requises .....	14
I.1.4.2	Avantages des nanofils .....	14
I.1.4.3	Quel dispositif à nanofil choisir ? .....	15
I.1.4.3.1	Nanofil unique .....	16
I.1.4.3.2	Nanofils en parallèle .....	17
I.1.4.3.3	Nanonets (« Nanowire networks ») .....	17
I.2	Nanonets.....	18
I.2.1	Définition.....	18
I.2.2	Méthodes d'assemblage des nanonets .....	18
I.2.3	Propriétés et avantages.....	20
I.2.4	Applications potentielles .....	21
I.3	Oxyde de zinc .....	22
I.3.1	Propriétés du ZnO .....	22
I.3.2	Stabilité physico-chimique.....	23
I.3.3	Structure cristalline .....	23
I.3.4	Nanofils de ZnO .....	24
I.3.4.1	Synthèse en phase vapeur .....	24
I.3.4.2	Synthèse en phase liquide .....	25
I.3.5	ZnO et biodétection.....	26
I.4	Objectifs de la thèse .....	30
I.4.1	Projet européen Nanonets2Sense .....	31
I.4.2	Etapas et objectifs de la thèse .....	31
	Références.....	34

Un biocapteur est un dispositif permettant de détecter des biomolécules ou des espèces biologiques telles que des antigènes, des enzymes, des virus, ou encore, comme cela va nous intéresser dans ce travail, de l'ADN. Les biocapteurs à ADN permettent d'identifier des gènes spécifiques ou, de façon plus générale, tout type d'être vivant (virus, bactéries, micro-organismes, individus...). Ce sont donc des outils d'analyse biomoléculaire puissants qui suscitent un attrait considérable pour des domaines nombreux et variés tels que la recherche, l'agroalimentaire, le traitement de l'eau ou la police scientifique, mais aussi et surtout la santé et notamment, le diagnostic médical.

Cependant, analyser de l'ADN reste actuellement une procédure longue, nécessitant généralement l'envoi d'échantillons vers un laboratoire possédant les équipements adaptés, souvent complexes et coûteux. Par conséquent, une intense activité de recherche est consacrée au développement de biocapteurs portables, bon marché, simples d'utilisation et fournissant une réponse rapide. De tels biocapteurs, capables de réaliser une « analyse sur le terrain », permettraient par exemple à un médecin d'établir rapidement un diagnostic dès l'arrivée d'un patient à l'hôpital, ou encore d'identifier plus facilement des personnes contaminées lors d'une épidémie, et représentent donc un enjeu majeur.

Dans ce chapitre, nous présenterons les différents types de biocapteurs à ADN. Nous nous intéresserons notamment aux biocapteurs électriques qui sont particulièrement attractifs pour des applications portables et bas coût. Le développement de ces derniers dépend de façon critique du matériau sensible. Il est donc important de le choisir judicieusement. Nous verrons en quoi les nanonets de ZnO constituent des candidats idéaux pour la détection électrique de l'ADN.

## **I.1 Détection de l'hybridation de l'ADN**

### **I.1.1 Les biocapteurs à ADN**

#### **I.1.1.1 La molécule d'ADN**

L'acide désoxyribonucléique, ou ADN, est une macromolécule constituant le support de l'information génétique de chaque être vivant. Elle est composée de deux brins complémentaires enroulés l'un autour de l'autre en forme de double hélice et constitués d'un enchainement de nucléotides (Figure I-1a). Ces derniers sont composés d'un groupement phosphate, d'un désoxyribose et d'une base azotée, qui peut être l'adénine (A), la cytosine (C), la guanine (G) ou la thymine (T) (Figure I-1b). En raison des groupements phosphates  $PO_4^-$  présents tout le long de la molécule, l'ADN possède une charge électrique négative [Alberts 2008].

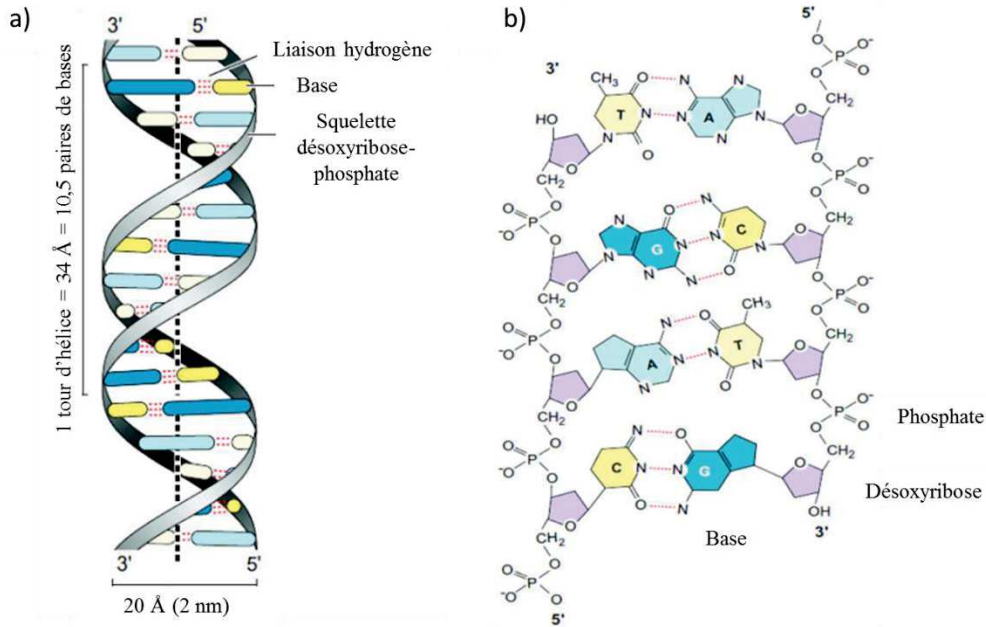


Figure I-1 : a) Représentation de la double hélice d'ADN. b) Représentation plus détaillée montrant la composition chimique de la double hélice [He 2015].

Les deux brins d'ADN sont liés l'un à l'autre par l'intermédiaire de liaisons hydrogène entre bases azotées complémentaires, où A s'associe par deux liaisons hydrogène avec T et C par trois liaisons hydrogène avec G. L'appariement entre deux brins d'ADN complémentaires est appelé hybridation, à opposer à la dénaturation, qui correspond à la séparation des deux brins. Comme nous le verrons dans la suite, le principe de détection de l'ADN est basé sur le concept d'hybridation sélective.

L'hybridation de l'ADN peut être influencée par différents paramètres comme le pH, la présence de polymères ou d'agents dénaturants (comme le formamide), la « force ionique » (liée à la concentration en ions) ou encore la température.

Par exemple, la Figure I-2 montre l'évolution de la fraction d'ADN double brins en fonction de la température. On constate qu'à faible température, l'hybridation est favorisée. Dans ces conditions, même des brins non complémentaires peuvent se lier par une ou deux bases seulement. Puis, plus la température augmente, plus le nombre d'ADN double brin diminue car de plus en plus de liaisons hydrogène sont rompues. A partir d'une certaine température, appelée température de fusion ( $T_m$ ), il ne reste plus que 50 % de l'ADN sous forme double brin. Cette température peut être calculée grâce à la formule empirique suivante [Sambrook 1989] :

$$T_m = 81,5 + 16,6 \log_{10}[Na^+] + 0,41 \cdot (\% G + C) - \frac{600}{N} - 0,65 \cdot (\% \text{ formamide}) \quad \text{Equation I.1}$$

Où  $[Na^+]$  est la concentration en ions sodium (jusqu'à 1 M),  $(\% G + C)$  est le pourcentage de G et C dans la séquence,  $N$  le nombre de bases de la séquence (de 14 à 70 pour cette formule) et  $(\% \text{ formamide})$  le pourcentage de formamide dans la solution.

On observe que c'est à  $T_m$  que la différence entre la quantité des doubles brins complémentaires et celles des doubles brins non complémentaires (à 1 base mismatch) est la plus élevée. C'est donc à cette température que la spécificité de la réaction est maximale.



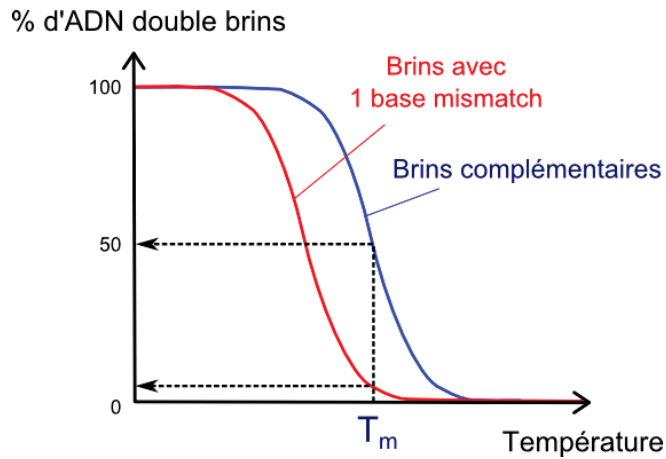


Figure I-2 : Représentation de l'évolution du pourcentage d'ADN double brins en fonction de la température pour des brins complémentaires ou avec 1 base mismatch.

Un autre paramètre essentiel est la force ionique de la solution. En effet, une concentration en ions élevée va favoriser la réaction d'hybridation, car cela va diminuer les forces de répulsion entre brins d'ADN, chargés négativement.

Les biocapteurs à ADN reposant sur le concept d'hybridation, il est essentiel de contrôler avec précision ces différents paramètres (température, force ionique...) pour un fonctionnement optimal lors de la mise en présence du biocapteur avec l'ADN inconnu. Ainsi, sur la base de l'hybridation, un biocapteur à ADN permet de déterminer si un analyte, une goutte de sang par exemple, contient un brin d'ADN « cible » donné.

### I.1.1.2 Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement se décompose en deux étapes, comme illustré sur la Figure I-3. La première consiste à capturer le brin d'ADN cible recherché. Pour cela, un brin d'ADN « sonde », qui n'est autre que le complémentaire du brin cible, est immobilisé à la surface du biocapteur. Si l'ADN cible est présent dans l'analyte, il va s'hybrider avec le brin sonde et sera donc capturé à la surface du biocapteur. Dans la seconde étape, le biocapteur va détecter si l'hybridation a eu lieu et produira alors un signal informant l'utilisateur de la présence d'ADN cible dans l'analyte. La nature du signal conditionne alors le type de détection utilisée.

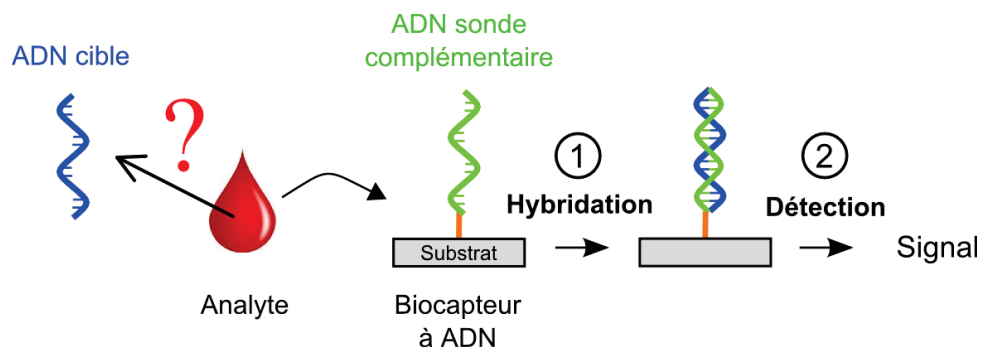


Figure I-3 : Principe de fonctionnement d'un biocapteur à ADN

## I.1.2 Méthodes de détection de l'hybridation de l'ADN

Il existe de nombreux types de biocapteurs à ADN selon la méthode de détection de l'hybridation de l'ADN utilisée, qui elle-même repose sur le signal choisi. Ces biocapteurs sont généralement divisés en deux catégories : la détection avec marqueur, où l'on détecte un marqueur préalablement fixé sur l'ADN cible, et celle sans marqueur ou « label-free », où l'on détecte l'ADN lui-même, par exemple par sa masse ou sa charge électrique.

Dans la suite, nous présentons quelques-unes des principales méthodes de détection existantes ainsi que les problématiques associées à chacune d'elles.

Les caractéristiques principales d'un biocapteur à ADN qui seront prises en compte ici sont :

- ✓ la sensibilité qui représente la variation du signal induite par les molécules cibles
- ✓ la limite de détection qui est la concentration minimale d'ADN cible détectable. Celle-ci doit être aussi faible que possible, du picomolaire (pM,  $10^{-12}$ M) au femtomolaire (fM,  $10^{-15}$ M), voire moins, afin d'être non seulement capable de détecter de très faibles concentrations d'ADN mais aussi de ne nécessiter qu'une faible quantité d'analyte (telle une goutte de sang ou de salive).
- ✓ la sélectivité, qui représente la capacité à ne détecter que la molécule cible. Dans certains cas, il est important de distinguer le brin cible d'un autre brin n'ayant qu'une seule base de différence (« 1 base mismatch »).
- ✓ le temps de réponse
- ✓ sans oublier des aspects plus pratiques comme la portabilité, la simplicité d'utilisation (faible niveau d'expertise requis), ainsi que le coût de fabrication.

### I.1.2.1 Détection avec marqueur

Le principe de la détection avec marqueur consiste à fixer un marqueur sur l'ADN cible, tel qu'un radio-isotope, un indicateur électro-actif, une nanoparticule métallique ou encore un fluorophore, puis de le détecter suite à l'hybridation, par exemple respectivement, par des mesures de radioactivité, électrochimiques, colorimétriques ou de fluorescence (Figure I-4). La détection de l'hybridation par microscopie à fluorescence est une des méthodes les plus couramment utilisées actuellement. Cette technique a l'avantage d'être fiable et bien maîtrisée. Elle permet d'atteindre des seuils de détection extrêmement bas (jusqu'au fM). Toutefois, ces molécules fluorescentes sont onéreuses et se dégradent lorsqu'elles sont exposées à la lumière (effet de photoblanchiment ou « photo-bleaching »). De plus, fixer un fluorophore, et plus généralement un marqueur, sur l'ADN requiert des étapes de marquage additionnelles, coûteuses en temps et en argent qui sont donc difficilement compatibles avec des applications bas coût, portables et demandant une réponse rapide. C'est pourquoi une partie de la recherche s'est tournée vers le développement de méthodes de détection sans marqueur [Gervais 2011; Sassolas 2008].

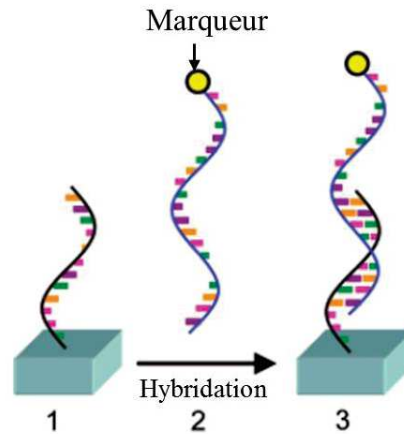


Figure I-4 : Principe de la détection de l'hybridation de l'ADN avec marqueur (adapté de [Sassolas 2008])

### I.1.2.2 Détection sans marqueur (« label-free »)

Dans le cas de la détection sans marqueur (« label-free »), dont nous allons présenter quelques-unes des principales méthodes, ce sont des variations induites par l'hybridation de la molécule d'ADN qui sont analysées.

On peut tout d'abord mentionner les méthodes de détection optique. La résonance de plasmons de surface (SPR) (Figure I-5a), par exemple, permet de détecter l'hybridation de la molécule d'ADN à la surface d'une couche métallique en analysant la variation locale de son indice de réfraction [Sassolas 2008; Cooper 2002]. La spectroscopie SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering), quant à elle, utilise la spectroscopie Raman afin d'identifier les bandes de vibration spécifiques des molécules constituant l'ADN. Celui-ci est déposé sur un substrat présentant à sa surface des nanostructures métalliques qui vont interagir avec le signal Raman et l'exacerber fortement par effet SERS [He 2015]. Cependant, ces techniques nécessitent une instrumentation relativement complexe (lasers, systèmes optiques...), difficile à intégrer dans des biocapteurs portables et bas coût [Gervais 2011].

L'hybridation de l'ADN peut être également détectée par la variation de masse. Un exemple classique est la microbalance à quartz. Le principe consiste à faire vibrer un cristal de quartz à sa fréquence de résonance à l'aide d'une tension alternative. La présence d'ADN sur le cristal va se traduire par un changement de la fréquence de résonance due à l'augmentation de la masse. D'autres systèmes plus perfectionnés s'inspirant de ce principe sont apparus ensuite en améliorant la limite de détection. C'est le cas par exemple des micro- ou nano-poutres (Figure I-5b), dont la déformation (en mode statique) ou la fréquence de résonance (en mode dynamique) sont mesurées avec un laser [Fritz 2000; Sassolas 2008]. Toutefois, ces systèmes sont relativement fragiles, notamment vis à vis des étapes de fonctionnalisation et de greffage de l'ADN. De plus, leurs oscillations sont amorties en milieu liquide, ce qui limite leurs performances, en termes de masse minimale détectable ou de rapport signal sur bruit [Nicu 2012].

Enfin, on peut citer les méthodes de détection électrique ou électrochimique, la frontière entre les deux étant assez ténue, qui peuvent prendre des formes très variées [Cagnin 2009; Drummond 2003; Sassolas 2008]. Elles s'appuient en général sur l'électro-activité des bases de l'ADN, le plus souvent sur l'oxydation de la guanine [Jung 2014; Wang 1998; Ganguly 2009], ou sur la charge électrique intrinsèque de l'ADN, due aux groupements phosphates, qui peut être par exemple détectée par

effet de champ. La détection électrique, qui ne requiert pas d'équipement complexe ou coûteux, est une des options les plus prometteuses pour la réalisation de biocapteurs à ADN portables, bas coût et rapides. Dans ce travail, nous souhaitons développer la méthode de détection électrique par effet de champ, qui va maintenant être présentée plus en détail.

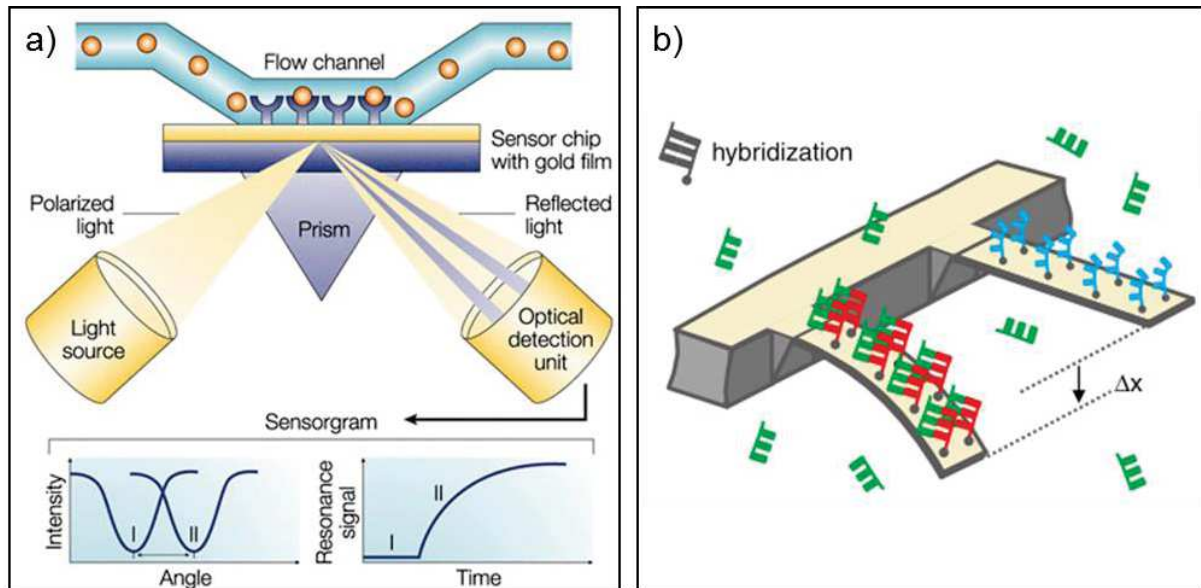


Figure I-5 : Exemples de détection de l'hybridation de l'ADN sans marqueur : a) Détection optique par SPR [Cooper 2002]. b) Détection mécanique à l'aide de nano-poutres [Fritz 2000].

### I.1.3 Détection électrique de l'hybridation par effet de champ

#### I.1.3.1 Principe

L'effet de champ désigne l'effet que peut avoir un champ électrique externe (découlant par exemple de l'application d'une tension ou de la présence de molécules chargées en surface) sur la concentration en porteurs de charges d'un matériau. Les transistors à effet de champ (field-effect transistor ou FET), qui sont les composants de base de la microélectronique, s'appuient sur ce mécanisme. Dans le cas du MOSFET (empilement Métal/Oxyde/Semi-conducteur) par exemple, le courant circulant dans le canal semi-conducteur, de la source vers le drain, est modulé par l'application d'une tension entre le métal (grille) et la source.

Dans le cas d'un biocapteur électrique, c'est la présence de molécules d'ADN chargées négativement à la surface du matériau semi-conducteur constituant le biocapteur qui va modifier la densité de charges en surface par effet de champ. Pour un semi-conducteur de type n, les électrons vont être repoussés loin de la surface, ce qui va créer une zone de déplétion, tandis que pour un semi-conducteur de type p, les trous vont être attirés vers la surface, ce qui va créer une zone d'accumulation. A noter que si l'ADN était chargé positivement, les effets seraient inversés. Ces variations locales vont affecter de façon plus ou moins prononcée les propriétés électriques du semi-conducteur qu'il suffira alors de mesurer afin de déceler la présence d'ADN. Généralement, suivant les configurations, des variations de courant (ou de conductance), de tension de seuil ou de capacité sont mesurées. Par exemple, comme illustré sur la Figure I-6, l'apparition d'une zone de déplétion causera une diminution du courant (ou de la conductance), tandis qu'une zone d'accumulation

induera une augmentation du courant. S'il y a hybridation de l'ADN, ces phénomènes seront bien sûr accentués [Chen 2011].

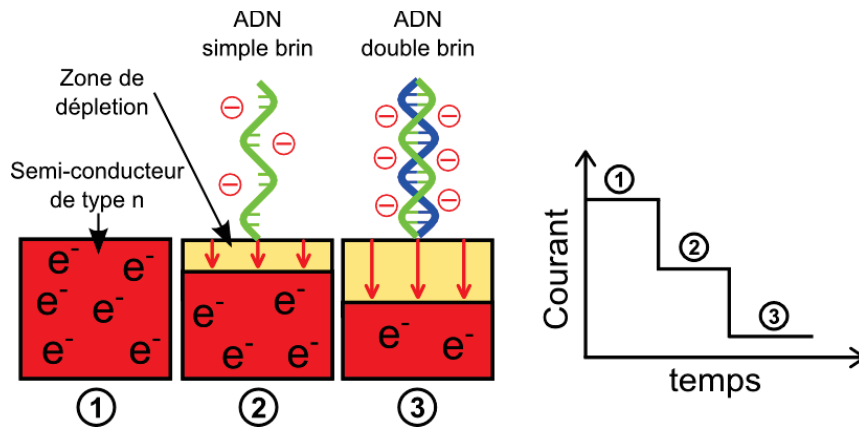


Figure I-6 : Principe de la détection électrique par effet de champ de l'ADN dans le cas d'un semi-conducteur de type n. La présence d'ADN simple brin puis double brin induit une zone de déplétion à la surface du semi-conducteur, ce qui a pour effet de diminuer le courant le traversant.

La Figure I-7a présente une configuration usuelle de biocapteur électrique à effet de champ avec une grille métallique en face arrière. La caractéristique typique d'un tel dispositif est représentée, dans le cas d'un semi-conducteur de type n, sur la Figure I-7b :  $I_{DS} = f(V_{GS})$  à  $V_{DS}$  constant (courant drain-source en fonction de la tension de grille à tension drain-source fixée). A partir d'une certaine tension de seuil, notée  $V_{th}$ , le transistor devient passant : un courant ( $I_{DS}$ ) se met à circuler entre la source et le drain. On note qu'en se plaçant à une tension de grille proche de la tension de seuil, on se trouvera dans un domaine où le courant sera particulièrement sensible aux charges en surface, ce qui montre l'intérêt de la grille en face arrière [Gao 2010]. En présence d'ADN, le courant  $I_{DS}$  diminue (en particulier pour une  $V_{GS}$  proche de  $V_{th}$ ), et la tension de grille nécessaire pour qu'il y ait conduction ( $V_{th}$ ) augmente à cause de la zone de déplétion induite par l'ADN en surface [Zheng 2004; Reyes 2011].

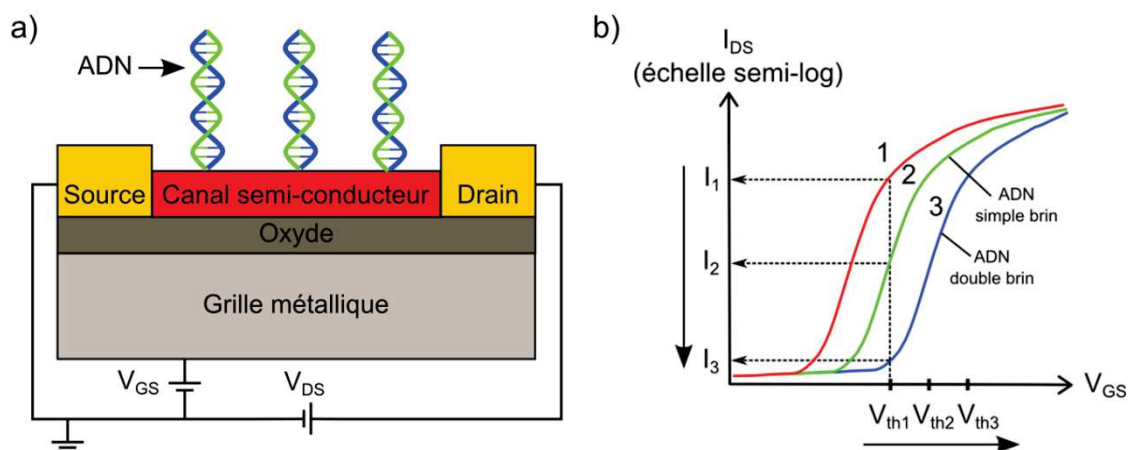


Figure I-7 : a) Représentation schématique d'un biocapteur FET typique avec une grille en face arrière servant à moduler la densité de charges dans le canal. b) Exemple de caractéristique typique  $I_{DS} = f(V_{GS})$  (en échelle semi-log), à  $V_{DS}$  constant, d'un biocapteur FET à canal n. La présence d'ADN induit une diminution du courant  $I_{DS}$  à  $V_{GS}$  donné et fait augmenter la tension de seuil  $V_{th}$ .

### I.1.3.2 Mise en œuvre

La mise en œuvre d'un biocapteur consiste d'abord à mettre en contact la solution contenant l'ADN cible avec la surface du biocapteur sur laquelle se trouvent les brins d'ADN sondes afin que la réaction d'hybridation ait lieu, puis à réaliser la détection de l'hybridation de l'ADN. Celle-ci peut être effectuée en milieu liquide ou à sec, après avoir rincé et séché la surface du biocapteur. Actuellement, un grand nombre de groupes travaillent sur la détection de l'hybridation de l'ADN en milieu liquide et en temps réel. Cependant, cette approche bien qu'attractive est limitée par des effets d'écrantage dus aux sels présents dans la solution.

En effet, pour la plupart des applications concernées par les biocapteurs à ADN, la solution à analyser, contenant l'ADN cible, est une solution physiologique, c'est-à-dire présentant des concentrations en sels élevées, de l'ordre de 100 mM. Du point de vue de l'hybridation, ces conditions sont très favorables car l'écrantage des charges de l'ADN permet de diminuer les forces de répulsion entre les brins sonde et cible et donc facilite la formation de doubles brins. Du point de vue de la détection en revanche, l'écrantage des charges de l'ADN rend la détection électrique de l'hybridation de l'ADN très difficile. La longueur de Debye est souvent utilisée pour décrire ce phénomène. Celle-ci représente la distance maximale à partir de laquelle une charge peut être détectée. Pour une solution aqueuse, à température ambiante, la longueur de Debye  $\lambda_D$  s'exprime par [Stern 2007b] :

$$\lambda_D = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_B \sum_i (c_i z_i^2)}} \quad \text{Equation I.2}$$

Où  $\lambda_B$  longueur de Bjerrum qui vaut 0,7 nm et  $c_i$  et  $z_i$  concentration et valence de l'ion  $i$  de la solution.

On constate que  $\lambda_D$  décroît avec la force ionique de la solution. Par exemple, pour une solution de tampon phosphate (PBS) à 100 mM,  $\lambda_D$  vaut 0,67 nm [Gao 2015], ce qui rend toute détection électrique difficile.

Différentes solutions ont été proposées afin de résoudre ce problème de faible longueur de Debye en conditions physiologiques [Zhang 2016].

Une solution prometteuse a été récemment proposée par l'équipe de Lieber qui a montré que l'immobilisation d'un polymère (le polyéthylène glycol) à la surface d'un biocapteur FET permettait d'augmenter la longueur de Debye en modifiant l'environnement ionique local. Il est ainsi parvenu à détecter électriquement des protéines chargées (la PSA) dans des solutions tampon de PBS avec des concentrations allant jusqu'à 150 mM [Gao 2015].

Une autre possibilité est d'ajouter une étape préliminaire de « dessalement » [Stern 2010; Zheng 2005]. Cependant, cette étape additionnelle peut engendrer des pertes de biomolécules et ne rend plus possible une mesure en temps réel.

On peut également, après avoir mis en contact la solution à force ionique élevée avec le biocapteur et attendu que l'hybridation se soit effectuée, rincer la solution, puis la remplacer par une solution plus diluée et faire la mesure [Zhang 2012a].

Enfin, une alternative est de faire la détection à sec, c'est-à-dire après rinçage de la solution à force ionique élevée et séchage de la surface du biocapteur. D'après des simulations effectuées par Nair et Alam, la détection de l'hybridation de l'ADN pourrait même être plus sensible à sec pour un semi-conducteur de type n, car sous air, la charge de l'ADN créerait un profil de déplétion de charge plus confiné et plus profond [Nair 2007]. Expérimentalement, des résultats prometteurs ont été obtenus au sein du laboratoire LMGP par Louis Fradetal durant sa thèse. Il a pu détecter avec succès l'hybridation de l'ADN en conditions sèches à l'aide de FETs à base de nanofils (NFs) uniques de carbure de silicium (SiC) [Fradetal 2014]. On peut également citer les groupes de Gui [Gui 2007] et Baek [Baek 2009] qui ont détecté l'hybridation de l'ADN à sec à l'aide de dispositifs à base de réseaux de nanotubes de carbone.

## **I.1.4 A la recherche du matériau sensible approprié**

### **I.1.4.1 Propriétés requises**

Le matériau semi-conducteur constitue l'élément central du biocapteur électrique. C'est de lui que dépend principalement le développement de ce type de biocapteurs. Il est donc capital de le choisir judicieusement.

Ce matériau semi-conducteur doit tout d'abord présenter une grande sensibilité vis-à-vis des biomolécules. Par conséquent, il doit de préférence être peu dopé, de faible dimension et avoir un rapport surface sur volume élevé, afin que les phénomènes se produisant en surface aient un impact maximal sur ses propriétés [Nair 2007; Gao 2010]. Par ailleurs, ses propriétés doivent rester stables à l'air ou en solution. Enfin, afin de rendre une commercialisation envisageable, les étapes de fabrication et d'intégration de ce matériau doivent être bas coût et aisément industrialisables.

### **I.1.4.2 Avantages des nanofils**

Historiquement, la première détection d'espèces chargées dans un électrolyte à l'aide d'un transistor à effet de champ (FET) a été réalisée par Bergveld au début des années 70 [Bergveld 1970; Bergveld 1972]. Le dispositif qu'il a développé, l'ISFET (Ion-Sensitive Field-Effect Transistor), est une structure de type électrolyte/oxyde/semi-conducteur (également appelé EOSFET). Cette structure s'inspire directement de la structure métal/oxyde/semi-conducteur du MOSFET, l'adsorption d'espèces chargées (des ions dans son cas) à la surface de l'oxyde modifiant les propriétés électriques du semi-conducteur.

En 1997, l'équipe de Souteyrand adapte pour la première fois ce type de dispositif, toujours sous forme d'EOSFET planaire, à la détection de l'hybridation de l'ADN [Souteyrand 1997].

En 2001, l'équipe de Lieber a l'idée de remplacer les transistors planaires classiques utilisés jusqu'alors par des dispositifs à base de NF unique (NF-FET) [Cui 2001]. Cette nouvelle géométrie leur permet d'atteindre des limites de détection extrêmement basses et marque le début de l'ère des biocapteurs basés sur les dispositifs à base de NF unique. Le groupe de Lieber parvient d'abord à détecter de la streptavidine à des concentrations allant jusqu'à 10 pM avec des NFs uniques de silicium [Cui 2001]. Puis, en 2004, l'équipe de Lieber, presque simultanément suivie de celle de Li [Li 2004], étend ces dispositifs à base de NF unique (toujours à base de silicium) à la détection de l'ADN,

et montre qu'il est possible de descendre jusqu'à 10 fM en concentration [Hahm 2004]. L'utilisation de NFs semi-conducteurs dans les biocapteurs électriques s'est alors peu à peu imposée comme étant l'une des voies les plus attractives. Depuis, d'autres équipes sont parvenues à détecter des concentrations d'ADN allant jusqu'à 0,1 fM [Gao 2012; Chu 2013] à l'aide de dispositifs à base de NF unique.

Un nanofil (NF) désigne de manière générale une nanostructure quasiment unidimensionnelle (1D) possédant un diamètre de l'ordre du nanomètre à la centaine de nanomètres ( $10^{-9} - 10^{-7}$  m) et très inférieur à sa longueur, typiquement de l'ordre du micromètre à la centaine de micromètres ( $10^{-6} - 10^{-4}$  m), donc avec un facteur de forme (rapport longueur sur diamètre) élevé ( $> 10$ ). Ces dimensions confèrent aux NFs des propriétés uniques qui suscitent un intérêt croissant dans de nombreux domaines, en particulier celui des capteurs et des biocapteurs. En effet, leurs faibles dimensions, proches de celles des biomolécules, les rendent par nature plus sensibles vis-à-vis d'elles. De plus, leur rapport surface sur volume élevé les rend extrêmement sensibles aux phénomènes se produisant en surface : une petite modification de la concentration de porteurs de charges en surface, provoquée par la présence de biomolécules chargées, aura un fort impact sur les propriétés électriques du NF. Enfin, leur surface spécifique élevée leur permet d'accueillir une grande quantité de molécules, ce qui contribue à accroître leur sensibilité (Figure I-8) [Chen 2011; Ramgir 2010; Zhang 2016]. Ces propriétés font des NFs semi-conducteurs des candidats idéaux pour la biodétection.

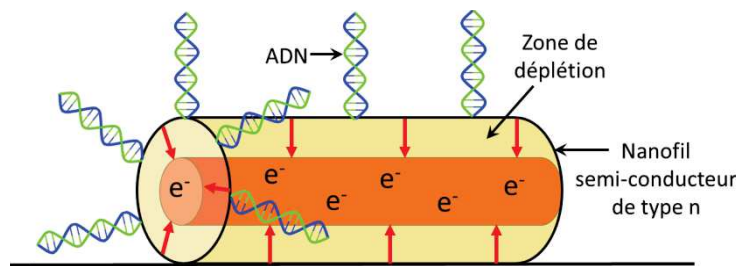


Figure I-8 : Représentation schématique de molécules d'ADN greffées et hybridées sur un NF semi-conducteur de type n, créant une zone de déplétion en surface.

### I.1.4.3 Quel dispositif à nanofil choisir ?

Les NFs peuvent être intégrés au sein de différents types de dispositifs, illustrés sur la Figure I-9.

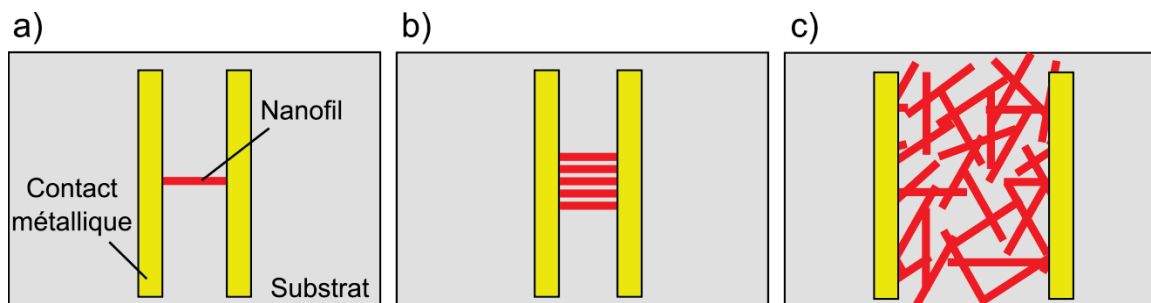


Figure I-9 : Représentation schématique en vue du dessus de dispositifs (a) à NF unique, (b) à NFs en parallèle et (c) à nanonets. Contrairement aux deux premiers, le réseau de NFs aléatoirement orientés ne nécessite pas de positionner précisément les contacts métalliques ou d'aligner les NFs.



#### *I.1.4.3.1 Nanofil unique*

Comme on l'a vu précédemment, l'équipe de Lieber [Hahm 2004] a été la première à détecter électriquement de l'ADN à l'aide de dispositifs à NF unique à base de silicium. Depuis, divers matériaux semi-conducteurs ont été employés : NFs de silicium Si [Hahm 2004; Li 2004; Stern 2007a], de carbure de silicium SiC [Fradetal 2014], d'oxyde de zinc ZnO [Cao 2016], ou encore nanotubes de carbone [So 2005].

On distingue généralement deux méthodes pour fabriquer des dispositifs à base de NF unique. La méthode « bottom-up » consiste à fabriquer les NFs dans un procédé séparé, puis ceux-ci sont déposés sur le substrat final et finalement contactés (Figure I-10a). La méthode « top-down » consiste à graver directement les NFs sur le substrat final (on parle alors plutôt de lignes gravées ou de nanorubans), puis ceux-ci sont contactés (Figure I-10b). Cette dernière méthode permet un contrôle relatif de la fabrication des NFs en termes de dopage, de dimensions, de nombre ou de positionnement sur le substrat. Cependant, elle n'est compatible qu'avec un nombre restreint de matériaux, principalement le silicium. De plus, elle est limitée par la résolution des instruments. En effet, il est difficile de descendre en-dessous de 20 nm en diamètre. Elle comprend de nombreuses étapes comme la lithographie électronique, la photolithographie ou la gravure ionique réactive. Ces étapes sont longues, coûteuses et font appel à des équipements complexes. La méthode « bottom-up », quant à elle, n'est pas restrictive en termes de matériau ou de dimensions. De plus, elle permet de synthétiser de grandes quantités de NFs à faible coût. Cependant, l'intégration de NFs uniques au sein de dispositifs nécessite de déposer précisément des contacts métalliques à chaque extrémité du NF. Typiquement, cela nécessite de repérer la position du NF à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), puis de déposer les contacts via l'utilisation de la technique de lithographie électronique. Ces étapes d'intégration, coûteuses en temps et en argent, rendent difficilement imaginable une production à grande échelle [Chen 2011; Kwiat 2013; Noor 2014].

Par ailleurs, si la grande sensibilité d'un NF vis-à-vis de son environnement représente l'un de ses points forts, elle constitue aussi l'un de ses points faibles. En effet, les propriétés du NF peuvent être fortement affectées par de légères fluctuations du diamètre, de la longueur, du dopage ou du nombre de défauts. De ce fait, les dispositifs à base de NF unique souffrent d'une faible reproductibilité d'un dispositif à l'autre [Shen 2014a].

Afin de réduire cette variabilité, certaines équipes fabriquent plusieurs dispositifs à base de NF unique sur un même substrat et effectuent des statistiques sur leurs dispositifs [Chu 2013; Gao 2011; Gao 2012; Zhang 2008].

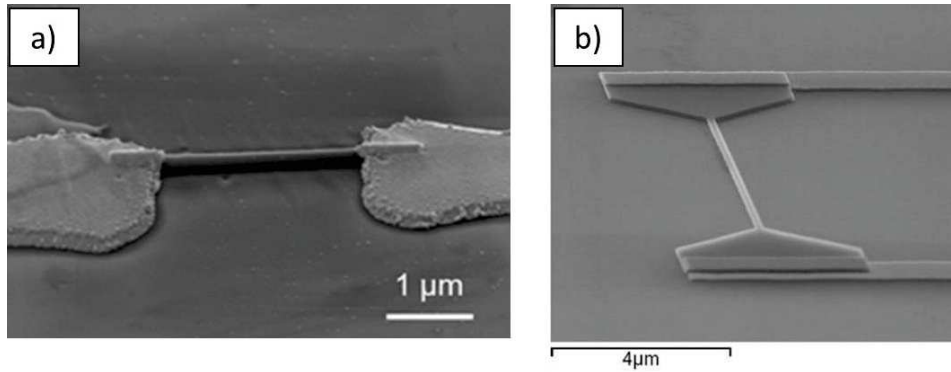


Figure I-10 : Images MEB de dispositifs à NF unique à base de : (a) carbure de silicium SiC, fabriqué par approche bottom-up [Fradetal 2014] ; (b) de silicium, fabriqué par approche top-down. [Lehoucq 2010]

### I.1.4.3.2 Nanofils en parallèle

Un certain nombre de groupes utilisent des dispositifs constitués de NFs connectés en parallèle pour la détection électrique de l'ADN [Bunimovich 2006; Kulkarni 2012; Vu 2010; Li 2013a] (Figure I-11). Ces dispositifs offrent plusieurs avantages par rapport aux dispositifs à NF unique. Tout d'abord, comme ils prennent plusieurs NFs en compte, ils sont moins dépendants de variations entre NFs et sont donc plus reproductibles et fiables. De plus, leur surface active plus élevée leur permet de capturer plus de biomolécules [Shen 2014a]. Enfin, la connexion en parallèle permet d'avoir des courants drain-source plus élevés et donc de réduire le rapport signal sur bruit [Li 2013b].

Pendant, la fabrication de ces dispositifs reste problématique. En effet, l'approche top-down comporte toujours les inconvénients mentionnés précédemment. Quant à l'approche bottom-up, les étapes d'intégration ou d'alignement des NFs restent souvent assez complexes [Noor 2014].

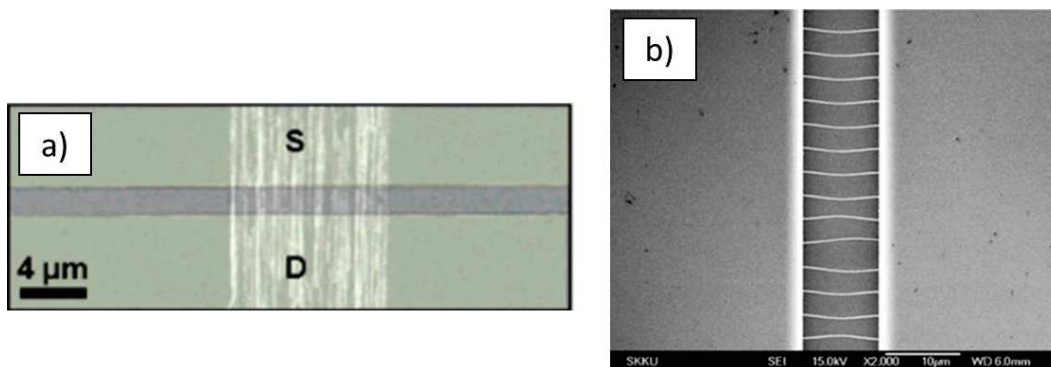


Figure I-11 : Images MEB de dispositifs à NFs en parallèle à base de : (a) germanium/silicium, fabriqués par approche bottom-up [Fan 2008] ; (b) silicium, fabriqués par approche top-down [Kulkarni 2012].

### I.1.4.3.3 Nanonets (« Nanowire networks »)

Plutôt que de déposer quelques NFs à un endroit précis, une solution prometteuse consiste à déposer un réseau de NFs aléatoirement orientés et interconnectés sur toute la surface du substrat en guise de canal semi-conducteur (Figure I-12). Ce réseau macroscopique, appelé nanonet, permet de faciliter grandement l'intégration des NFs puisqu'il n'y a plus besoin de positionner précisément les contacts métalliques qui peuvent être déposés par des techniques de microélectronique

standard. De plus, ces nanonets présentent de nombreux autres avantages que nous allons découvrir plus en détail dans la partie suivante.

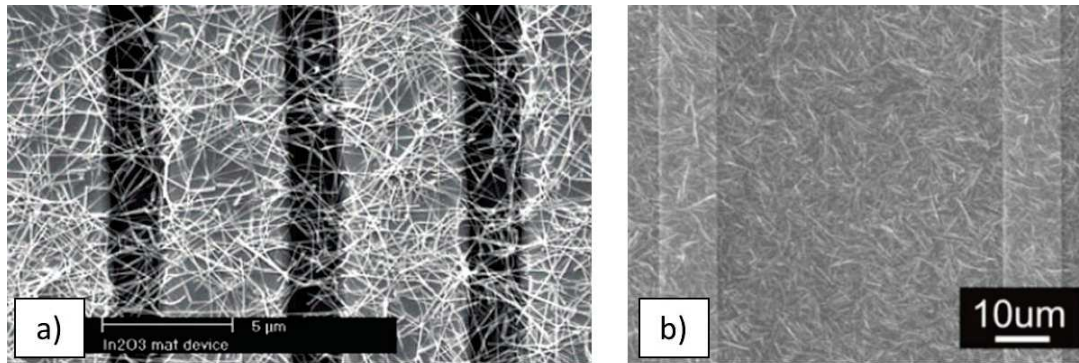


Figure I-12 : Images MEB de dispositifs à base de nanonets (a) d'oxyde d'indium  $\text{In}_2\text{O}_3$  [Zhang 2004] et (b) de ZnO [Dalal 2008]

## I.2 Nanonets

### I.2.1 Définition

Le mot nanonet, introduit par George Grüner en 2006 [Grüner 2006], est l'abréviation de « nanowire network ». Il désigne un réseau bi- ou tri-dimensionnel de NFs aléatoirement orientés. On parle de nanonets 3D lorsque l'épaisseur est équivalente à la longueur des NFs et de nanonets 2D (ou de couche mince de NFs) lorsqu'elle est équivalente au diamètre des NFs, donc très inférieure à leur longueur (Figure I-13) [Zhao 2012].

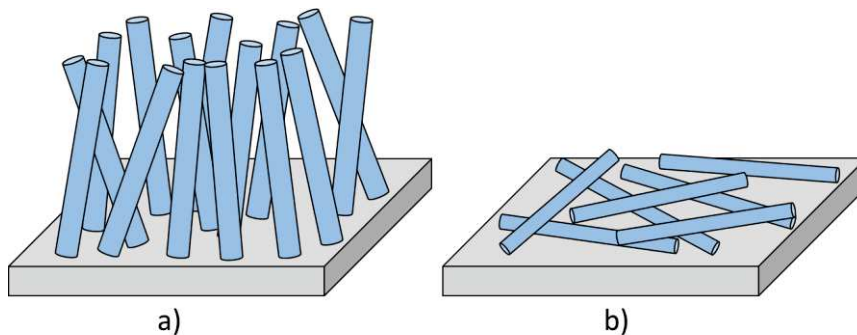


Figure I-13 : Représentation schématique de nanonets 3D (a) et 2D (b).

### I.2.2 Méthodes d'assemblage des nanonets

La fabrication des nanonets 2D se fait par approche « bottom-up » : les NFs sont d'abord synthétisés, puis transférés sur le substrat final. Dans la suite, nous allons présenter quelques-unes des principales techniques de transfert de NFs sur un substrat.

Une méthode relativement directe est celle du transfert par contact, ou « contact printing ». Elle consiste à appliquer avec une certaine pression le substrat donneur, sur lequel sont accrochés les

NFs, sur un substrat receveur. Une partie des NFs est alors transférée d'un substrat à l'autre. Cette opération peut être répétée pour augmenter la densité des NFs sur le substrat [Dalal 2008; Li 2008a]. Cependant, cette méthode, qui nécessite d'appliquer une pression uniforme sur tout le substrat, est délicate à mettre en œuvre et peut s'avérer difficilement reproductible [Dai 2012].

Par conséquent, des méthodes plus indirectes mais plus simples comme l'assemblage à partir de NFs en solution sont souvent préférées. Celles-ci nécessitent une étape préliminaire de décrochage des NFs du substrat donneur, par un bain d'ultrasons par exemple, afin de les disperser en solution.

Parmi les techniques d'assemblage à partir de NFs en solution, on peut mentionner le « drop-casting », où des gouttes sont déposées sur le substrat receveur et laissées sécher [Rabbani 2016]. Toutefois, les réseaux obtenus sont souvent inhomogènes et ne peuvent pas être déposés sur de grandes surfaces [Aksoy 2012].

Le « spin-coating » peut être également employé afin de mieux répartir la solution sur tout le substrat. Cependant, il en résulte souvent une distribution des NFs non-uniforme selon la direction radiale [Lagrange 2015; Hu 2010].

Le « spray-coating » consiste à projeter la solution sous forme de fines gouttelettes sur le substrat receveur qui est chauffé afin de faire évaporer le solvant. Cette méthode a l'avantage d'être simple et applicable à grande échelle. Néanmoins, elle peut se révéler relativement lente lorsqu'il s'agit de couvrir de grandes surfaces [Hu 2010].

« L'inkjet printing » permet d'imprimer des motifs très fins de façon contrôlée et peut être utilisée à grande échelle. Cependant, cette méthode n'est pas compatible avec tous les substrats. En effet, il faut que l'angle de contact des gouttes (de l'ordre du picolitre) déposées sur le substrat soit assez faible, afin qu'elles sèchent de façon uniforme [Hu 2010].

Dans la technique de Langmuir-Blodgett, les NFs sont maintenus à l'interface air/solvant à l'aide de surfactants. Le substrat receveur est ensuite immergé dans le solvant, puis retiré (verticalement ou horizontalement) afin de collecter les NFs [Noor 2014].

L'auto-assemblage consiste à faire adhérer les NFs sur le substrat receveur grâce à une fonctionnalisation de surface. Par exemple, Dai fonctionnalise des NFs de ZnO avec de l'APTES, organosilane possédant une fonction amine, et immerge un substrat de Si/SiO<sub>2</sub> dans la solution de NFs [Dai 2012]. Ceux-ci s'adsorbent alors petit à petit à la surface du substrat. En effet, à pH neutre, les amines chargées positivement sont attirées à la surface du substrat Si/SiO<sub>2</sub> chargé négativement. En jouant sur la durée d'immersion, Dai a ainsi pu obtenir des nanonets de densité variable. Cette technique est relativement bas coût, mais peut être difficile à contrôler et coûteuse en temps.

On peut finalement citer la méthode de filtration sous vide qui a été développée par Wu en 2004 [Wu 2004]. Elle consiste tout simplement à filtrer la solution de NFs à travers une membrane poreuse. La quantité (et donc la densité) de NFs déposés sur la membrane peut être précisément contrôlée à partir de la concentration en NFs et du volume de la solution filtrée. De plus, ce procédé permet d'obtenir des nanonets très homogènes, même à des densités élevées, grâce au phénomène d'autorégulation. En effet, lorsque des NFs se déposent sur une zone du filtre, ils la « bouchent » localement et la solution est aspirée dans des zones où la densité de NFs est moins élevée, ce qui a tendance à homogénéiser le réseau [Dalal 2008; Wu 2004]. Une fois les NFs déposés sur le filtre, il ne reste plus qu'à les transférer sur le substrat final. Ce transfert peut se faire soit en voie sèche, par un

procédé de « contact printing » analogue à celui évoqué plus haut, soit en voie humide (plus reproductible), en plaquant le filtre sur le substrat et en le dissolvant.

Pour résumer, en plus d'être reproductible, aisée à contrôler et de garantir une bonne homogénéité, la méthode de filtration sous vide est également bas coût, ne nécessite pas d'équipement complexe, opère à température ambiante, peut être utilisée sur toute sorte de substrat et est implémentable à grande échelle sur de grandes surfaces. Cette méthode, très attractive, est celle que nous avons choisi d'utiliser ici.

### I.2.3 Propriétés et avantages

Les nanonets 2D représentent une nouvelle classe de nanostructures très prometteuse et attractive. En effet, ils bénéficient à la fois des propriétés des NFs les constituant (effets nano, rapport surface sur volume et surface spécifique élevés), mais aussi des propriétés découlant de l'utilisation collective des NFs. Ces dernières incluent notamment [Serre 2014; Zhao 2012] :

- **Dimension macroscopique** : Les nanonets constituant un réseau macroscopique de NFs interconnectés, ils sont relativement aisés à intégrer au sein de dispositifs puisqu'ils ne requièrent pas de positionnement précis des contacts métalliques, contrairement aux NFs uniques par exemple. Les nanonets sont donc extrêmement attractifs car ils permettent de relier de façon simple les NFs au monde macroscopique.
- **Conductivité électrique** : A partir d'une certaine densité de NFs, appelée seuil de percolation, il est possible de trouver un ou plusieurs chemins continus reliant une électrode à une autre. Un courant peut alors circuler à travers les NFs constituant ces chemins.
- **Reproductibilité, fiabilité et tolérance à la faute** : Les nanonets prennent en compte une multitude de NFs. Leurs propriétés sont donc, par effet de moyenne, bien plus reproductibles et fiables que celles d'un NF unique. En effet, si les propriétés d'un NF fluctuent, le nanonet n'en sera que peu affecté. Les nanonets sont même tolérants à la faute car si un NF est défaillant, le courant circulant dans le réseau pourra emprunter de nombreux autres chemins. A ce titre, les nanonets peuvent être considérés comme des matériaux « intelligents ». Cette grande reproductibilité, fiabilité et tolérance à la faute des nanonets a notamment été confirmée expérimentalement par Pauline Serre au cours de sa thèse au LMGP [Serre 2014].
- **Surface spécifique élevée** : Celle-ci découle du grand nombre de NFs constituant le réseau. Cela lui permet par exemple dans le cas de capteurs de gaz ou de biomolécules d'accueillir une grande quantité de molécules et donc d'accroître la sensibilité.
- **Porosité élevée** : Celle-ci permet par exemple une bonne circulation des liquides ou des gaz à l'intérieur du nanonet, ce qui peut s'avérer intéressant pour des applications telles que les capteurs de gaz ou de biomolécules qui nécessitent une réponse rapide.

- **Transparence** : Conséquence directe de leur porosité élevée, la transparence des nanonets peut être particulièrement intéressante pour certaines applications comme on le verra plus loin.
- **Flexibilité** : La structure en réseau de NFs interconnectés confère aux nanonets une bonne flexibilité mécanique. Par conséquent, ils peuvent être déposés sur des substrats flexibles et ont une résistance mécanique élevée.

Ces propriétés, auxquelles s'ajoutent également celles du matériau les composants, rendent les nanonets très attractifs pour une grande variété d'applications.

## I.2.4 Applications potentielles

Les premiers nanonets ont été fabriqués en 2002, par l'équipe de Hennrich, à partir de nanotubes de carbone [Hennrich 2002]. Depuis, divers matériaux, métalliques ou semi-conducteurs, ont été utilisés.

Les nanonets métalliques sont généralement réalisés à partir de NFs d'or [Lyons 2011], d'argent [Lagrange 2015; Lee 2008; De 2009], de cuivre [Rathmell 2011], ou encore à partir de nanotubes de carbone (à comportement métallique) [Zhao 2012]. Ils constituent des candidats prometteurs pour fabriquer de nouveaux matériaux transparents et conducteurs (Transparent Conductive Materials ou TCM) et également flexibles, qui pourraient remplacer les couches minces TCM d'oxyde d'indium-étain (ITO) actuellement utilisées et en proie à certaines problématiques comme la raréfaction de l'indium ou la fragilité de la couche. L'enjeu est important, puisque le développement de nouveaux TCM concerne de nombreuses applications telles que les écrans tactiles, les OLEDs (Organic Light-Emitting Diode), les cellules solaires ou encore les dispositifs de blindage électromagnétique [Lagrange 2015; Grüner 2006].

Les nanonets semi-conducteurs peuvent être réalisés à partir de NFs de germanium (Ge) [Rabbani 2016; Aksoy 2012], de silicium (Si) [Serre 2014; Heo 2008; Mulazimoglu 2013; Rabbani 2016], d'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) [Zhang 2004], d'oxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) [Jiang 2011], d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) [Sysoev 2007], d'oxyde de zinc (ZnO) [Li 2008a; Unalan 2009; Dalal 2008; Sun 2005; Dai 2012] ou encore à partir de nanotubes de carbone [Star 2006; Gui 2007; Byon 2006]. Ces nanonets sont très attractifs pour de nombreux domaines applicatifs tels que l'électronique flexible (« thin film transistors ») [Unalan 2009; Dai 2012], les photo-détecteurs [Rabbani 2016; Aksoy 2012] ou encore les capteurs de gaz [Zhang 2004; Sysoev 2007] ou de biomolécules [Byon 2006; Gui 2007; Star 2006; Serre 2014].

Les nanonets à base de nanotubes de carbone (Figure I-14a) sont actuellement les plus étudiés. A ce jour, ce sont les seuls nanonets à avoir été utilisés au sein de biocapteurs électriques à ADN [Gui 2007; Star 2006; Baek 2009]. Cependant, les propriétés électriques des nanotubes de carbone peuvent être très variables, ceux-ci étant toujours constitués d'un mélange de nanotubes métalliques et semi-conducteurs [Zhang 2016].

Les nanonets à base de NFs de silicium (Figure I-14b) présentent un fort potentiel pour de multiples applications. Cependant, ils ont l'inconvénient de s'oxyder à l'air. Les NFs se retrouvent alors entourés d'une fine couche d'oxyde de silicium qui empêche le courant de passer aux jonctions NF-NF, ce qui a pour conséquence de rendre le nanonet isolant. De ce fait, les rares groupes

développant des nanonets de silicium (essentiellement pour des applications de photodétection) utilisent des distances inter-électrodes de l'ordre de la longueur des NFs [Mulazimoglu 2013; Heo 2008]. Toutefois, cette problématique a pu récemment être résolue par Pauline Serre au cours de sa thèse au LMGP (2011-2014). Celle-ci a montré qu'en soumettant le nanonet à un recuit adéquat, il est possible de fritter les NFs entre eux au niveau des jonctions, ce qui évite qu'une couche d'oxyde ne se forme entre deux NFs. Ainsi, grâce à ce traitement qui a fait l'objet d'un brevet [Serre 2014], les caractéristiques électriques des nanonets de silicium ne sont plus sensibles à l'oxydation et restent stables au cours du temps. Ces nanonets de Si sont actuellement développés au sein du laboratoire LMGP par Maxime Legallais dans le cadre de sa thèse (2014-2017), en vue de les intégrer dans des biocapteurs électriques à ADN.

Les nanonets à base de NFs d'oxyde de zinc (Figure I-14c) sont également très prometteurs, d'autant plus qu'ils sont naturellement stables à l'air. A ce jour, ces nanonets ont été relativement peu étudiés. On peut principalement mentionner l'équipe d'Unalan [Dalal 2008; Li 2008a; Unalan 2009] ainsi que quelques autres groupes [Sun 2005; Dai 2012] qui ont développé des nanonets 2D de ZnO afin de les utiliser essentiellement comme matériau actif dans des « thin film transistors » pour l'électronique flexible.

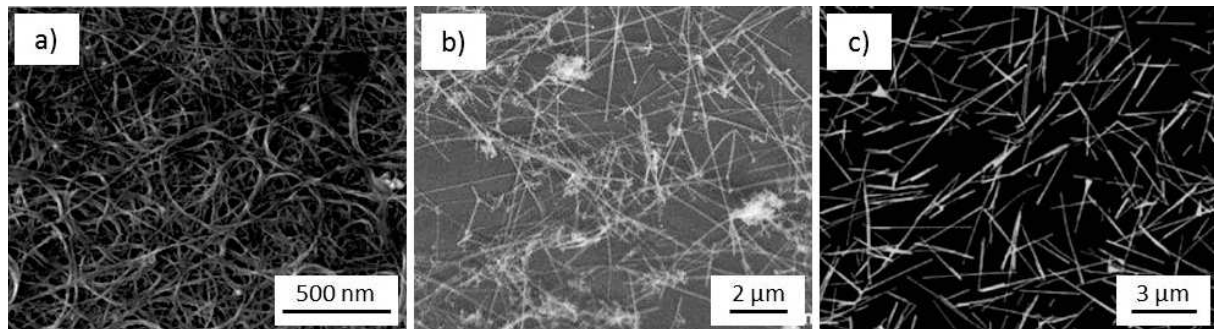


Figure I-14 : Exemples d'images MEB de nanonets à base (a) de nanotubes de carbone [Henrich 2002], (b) de NFs de silicium [Serre 2014] et (c) de NFs d'oxyde de zinc [Dai 2012].

Dans ce travail, nous avons choisi de développer des nanonets à base de ZnO pour les intégrer dans des biocapteurs électriques à ADN. En effet, le ZnO présente de nombreux avantages que nous allons exposer dans la suite.

## I.3 Oxyde de zinc

### I.3.1 Propriétés du ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau non-toxique, biocompatible, possédant des propriétés physico-chimiques uniques et pouvant être synthétisé en une grande variété de structures 0D, 1D, 2D ou 3D. Il est largement utilisé dans des domaines extrêmement variés, incluant l'énergie (cellules solaires, nanogénérateurs piézoélectriques), l'optoélectronique (lasers, DELs, photo-détecteurs), la microélectronique, les capteurs chimiques ou biologiques, la photocatalyse, en passant par l'alimentation ou encore les crèmes solaires [Zhang 2012b; Coleman 2006].

Le ZnO est un semi-conducteur II-VI possédant un large gap direct de 3,37 eV (correspondant à une longueur d'onde de 368 nm) à température ambiante. Par conséquent, il est transparent et peut émettre ou absorber dans le proche UV. Par ailleurs, le ZnO a la particularité d'être naturellement

dopé n. Attribuée à des défauts donneurs intrinsèques tels que des lacunes d'oxygène ( $V_O$ ), ou à des défauts extrinsèques tels que des atomes d'hydrogène en substitution ( $H_O$ ) ou en insertion ( $H_i$ ), l'origine de ce dopage n reste à ce jour sujet à débat dans la littérature [Brochen 2012; Janotti 2009].

### I.3.2 Stabilité physico-chimique

Contrairement à un certain nombre de semi-conducteurs, le ZnO a l'avantage d'être stable à l'air. Cependant, lorsque du ZnO est immergé dans de l'eau, une couche d'hydroxyde  $Zn(OH)_2$  se forme à sa surface. Cet hydroxyde, légèrement soluble dans l'eau, forme des ions  $Zn(OH)^+$  et  $Zn^{2+}$  à pH acide et  $Zn(OH)_3^-$  et  $Zn(OH)_4^{2-}$  à pH basique comme illustré sur la Figure I-15 qui montre la fraction d'ions zinc (II) en fonction du pH à 25°C [Degen 2000]. Par conséquent, il est important de prendre en compte cet aspect lorsque le ZnO est mis contact avec des solutions car le ZnO peut alors être solubilisé très rapidement.

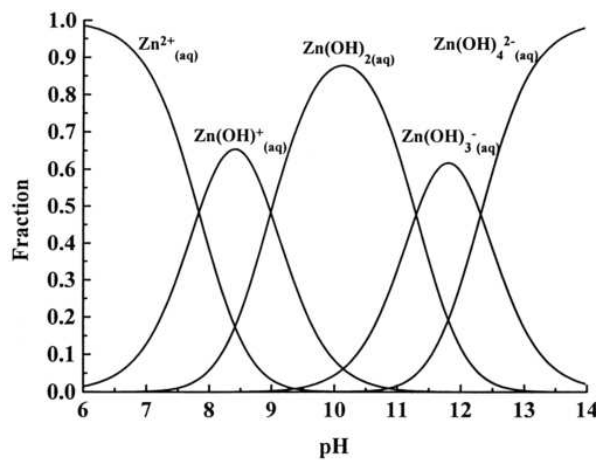


Figure I-15 : Diagramme représentant la fraction d'ions zinc (II) en fonction du pH à 25°C [Degen 2000].

### I.3.3 Structure cristalline

En conditions ambiantes, le ZnO cristallise dans la structure hexagonale de type wurtzite, correspondant à un empilement alternatif de plans d'ions zinc  $Zn^{2+}$  et oxygène  $O^{2-}$ . Chaque ion  $O^{2-}$  est au centre d'un tétraèdre constitué de quatre ions  $Zn^{2+}$  et vice-versa, comme représenté sur la Figure I-16. L'absence de centre de symétrie de cette structure confère au ZnO des propriétés piézoélectriques [Wang 2004].

Les quatre faces principales généralement considérées sont les suivantes [Wang 2004; Coleman 2006] :

- Les faces basales (polaires) (001) et  $(00\bar{1})$  (également notées (0001) et  $(000\bar{1})$  ou plans c) respectivement terminées par des ions zinc ou oxygène et donc respectivement chargées positivement ou négativement.
- Les faces latérales (non polaires) (100) et (110) (également notées  $(10\bar{1}0)$  ou plan m et  $(11\bar{2}0)$  ou plan a) qui contiennent autant d'ions zinc qu'oxygène et qui sont donc neutres.

Les faces polaires ont une énergie de surface plus élevée que les faces non-polaires. Les premières vont donc avoir tendance à minimiser leur surface, à l'inverse des secondes, résultant en une croissance plus rapide suivant l'axe  $\vec{c}$ . Ce phénomène favorise donc la formation de NFs de ZnO [Wang 2004].



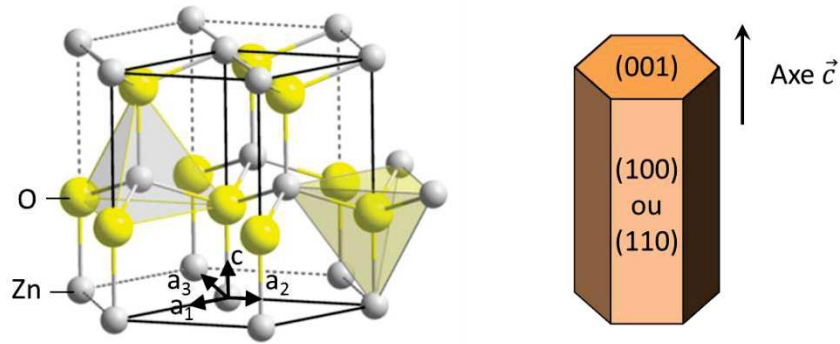


Figure I-16 : Structure wurtzite du ZnO [Brochen 2012] et indexation des faces principales du ZnO.

### I.3.4 Nanofils de ZnO

Les NFs de ZnO peuvent être synthétisés au moyen d'une large gamme de techniques qui peuvent être divisées en deux catégories : la synthèse en phase vapeur et celle en phase liquide.

#### I.3.4.1 Synthèse en phase vapeur

La synthèse en phase vapeur de NFs de ZnO inclut les techniques suivantes [Gomez 2013; Zhang 2012b; Panda 2013] :

- le dépôt physique en phase vapeur (PVD), tels que la pulvérisation cathodique, l'évaporation sous vide, l'épitéxie par jets moléculaires (MBE) ou l'ablation laser pulsé (PLD)
- le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), tel que le dépôt chimique à partir de précurseurs organométalliques en phase vapeur (MOCVD)

Une technique classique de PVD consiste à sublimer le matériau source à des températures pouvant aller jusqu'à 900-1100°C afin de produire un flux gazeux qui va se condenser sur le substrat, placé dans une zone plus froide du réacteur (Figure I-17a). En général, sont sublimées des poudres de ZnO sous atmosphère d'argon, ou des poudres de Zn ou un mélange de ZnO et de graphite (ce dernier permettant la réduction carbothermale du ZnO en Zn) sous atmosphère d'argon et d'oxygène. Cette synthèse peut s'effectuer aussi bien avec [Li 2008a; Zhang 2010b] que sans [Dai 2012; Greene 2005] catalyseurs métalliques sur le substrat.

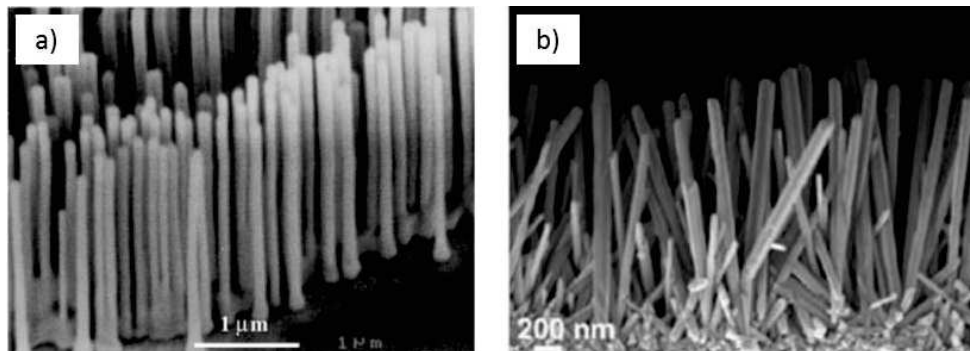


Figure I-17 : Images MEB de NFs de ZnO synthétisés (a) par PVD en présence de catalyseurs d'or sur un substrat d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  [Huang 2001] et (b) par électrodéposition sur un substrat d'ITO/Verre recouvert d'une couche mince de ZnO [Elias 2008].

La CVD consiste à faire réagir des précurseurs chimiques gazeux à la surface du substrat. Dans le cas de la MOCVD, un précurseur de type organométallique, qui se décompose aisément avec la température, est utilisé. Typiquement, les NFs de ZnO sont obtenus en faisant réagir un organométallique, tel que le diéthylzinc, le diméthylzinc, l'acétate de zinc ou l'acétylacétonate de zinc avec un précurseur d'oxygène, tel que le N<sub>2</sub>O ou l'O<sub>2</sub> [Rey 2012]. Cette méthode opère à des températures de l'ordre de 400-600°C et peut s'effectuer avec [Zhang 2006; Kim 2005] ou sans [Rey 2012; Baxter 2009] catalyseurs métalliques.

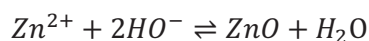
Que ce soit par PVD ou par CVD, la croissance de NFs est le plus couramment réalisée sur une couche mince de ZnO préalablement déposée sur un substrat [Rey 2012; Zeng 2005]. Il est également possible de faire croître les NFs de façon épitaxiale, avec ou sans catalyseurs, sur des substrats d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (saphir) [Baxter 2009; Zhang 2010b; Li 2008a], de GaN [Wang 2005], ou de SiC [Rey 2012], dont les paramètres de maille sont proches de celui du ZnO. On parle alors d'hétéroépitaxie. Enfin, des NFs de ZnO peuvent être aussi synthétisés, mais de façon moins contrôlée, sur des substrats de Si [Zhang 2006; Wang 2004] (en général à l'aide de catalyseurs métalliques) ou de SnO<sub>2</sub> [Rey 2012; Baxter 2009].

L'utilisation de catalyseurs métalliques est une méthode assez courante en PVD ou CVD. La nucléation et croissance des NFs s'opèrent alors suivant un mécanisme vapeur-liquide-solide (VLS). Concrètement, cette méthode consiste à former des nano-gouttelettes métalliques à la surface du substrat, en déposant par exemple une fine couche de métal, tel que l'or, le platine, l'argent ou l'étain, puis en la chauffant jusqu'à provoquer son démoillage. Les réactifs gazeux présents dans le réacteur vont alors s'adsorber sur les gouttelettes, puis diffuser à l'intérieur et s'y accumuler, jusqu'à ce que se produisent à l'interface liquide-solide la nucléation puis la croissance des NFs. La morphologie et la densité des NFs peuvent être contrôlées grâce à la taille et au nombre de gouttelettes, puisqu'en général un NF croît sous chaque gouttelette de catalyseur et présente un diamètre similaire à celle-ci. Cette méthode a cependant l'inconvénient de contaminer les NFs avec les catalyseurs métalliques.

De manière générale, la synthèse en phase vapeur présente deux inconvénients majeurs. Elle opère à température élevée, et est donc limitée en choix de substrats, et elle est coûteuse. Par conséquent, la synthèse en phase liquide lui est souvent préférée.

#### I.3.4.2 Synthèse en phase liquide

Une des méthodes de synthèse en phase liquide les plus répandues est la synthèse hydrothermale, où l'hydrolyse de sels de zinc tels que le nitrate de zinc Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, l'acétate de zinc Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> ou le chlorure de zinc ZnCl<sub>2</sub> en solution basique mène à la formation de ZnO selon la réaction simplifiée ci-dessous :



Différentes bases peuvent être employées comme source de HO<sup>-</sup>, telles que l'hydroxyde de sodium NaOH, l'hydroxyde de potassium KOH, l'ammoniaque NH<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O, ou l'hexamine HMTA. Le solvant utilisé est généralement l'eau mais peut être aussi organique, comme l'éthanol ou le butanol [Cao 2006], voire un mélange des deux [Wen 2008]. La synthèse hydrothermale peut être réalisée à pression ambiante, à des températures inférieures à 100°C, ou à pression contrôlée, dans un autoclave, à des températures pouvant aller jusqu'à 200°C [Xu 2011; Zhang 2012b]. La croissance

hydrothermale de NFs de ZnO peut se faire soit en solution, mais leur morphologie est alors difficile à contrôler, soit à la surface d'un substrat. Dans ce cas, de façon analogue à précédemment, la croissance est le plus souvent réalisée sur une couche de germination de ZnO préalablement déposée sur le substrat [Baxter 2006; Boercker 2009; Chevalier-César 2014]. Elle peut également se faire de façon épitaxiale sur de l'Au (111) [Xu 2008a; Xu 2009], du GaN [Xu 2008b], de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou du SiC [Xu 2011], dont les paramètres de maille sont proches de celui du ZnO, ou encore sur du Zn [Li 2008b; Tak 2005] ou du SnO<sub>2</sub> [Vayssieres 2003].

L'électrodéposition est une autre méthode relativement courante pour la croissance de NFs de ZnO (Figure I-17b). Celle-ci consiste à plonger dans un électrolyte un montage à trois électrodes, constitué d'une électrode de travail, à laquelle est connecté le substrat (qui doit donc être conducteur) sur lequel seront déposés les NFs, d'une électrode de référence (souvent Ag/AgCl), dont le potentiel est fixe, et d'une contre-électrode (souvent en platine), qui sert à mesurer la densité de courant au cours de la réaction. L'électrodéposition peut être réalisée en mode potentiostatique, en imposant une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, ou en mode galvanostatique, en imposant une intensité de courant entre l'électrode de travail et la contre-électrode. L'électrolyte contient en général un mélange aqueux de KCl et de sels de zincs, tels que le chlorure de zinc ZnCl<sub>2</sub> ou le nitrate de zinc Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, qui sont donc la source des ions Zn<sup>2+</sup>. Ces derniers vont réagir avec les ions HO<sup>-</sup> produits localement au niveau de l'électrode de travail par la réduction soit du dioxygène O<sub>2</sub> dissous, soit du nitrate NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, si c'est le nitrate de zinc qui a été choisi, et vont former des NFs de ZnO à la surface du substrat [Xu 2011; Brouri 2011].

De manière générale, la synthèse en phase liquide est très attractive comparée à celle en phase vapeur, car elle opère à faible température, ne requiert pas d'équipement complexe, est bas coût et aisément adaptable à grande échelle. C'est cette méthode que nous avons choisi d'utiliser dans ce travail, et plus précisément la synthèse hydrothermale à pression ambiante à partir du mélange aqueux nitrate de zinc/HMTA sur des substrats de silicium recouverts d'une couche de ZnO. Ce procédé est un des plus largement employés dans la littérature car il donne des NFs de ZnO de bonne qualité et de façon reproductible.

### I.3.5 ZnO et biodétection

Le ZnO est régulièrement utilisé en tant que matériau de support pour la détection de biomolécules, telles que l'ADN, le glucose, diverses protéines ou des antigènes spécifiques. Comme illustré dans le Tableau I-1, le ZnO se retrouve dans une large variété de biocapteurs, basés sur la détection avec marqueur, souvent fluorescent, ou sans marqueur, tels que la détection électrique par effet de champ, où les variations induites par les interactions électrostatiques entre la biomolécule et le matériau sont détectées, électrochimique, où des transferts de charge sont détectés, optique ou encore mécanique. Le ZnO est utilisé sous diverses formes, couche mince, NF unique ou réseaux de NFs verticaux [Arya 2012; Wei 2011]. Cependant, il n'a encore jamais été utilisé sous forme de nanonets 2D.

Tableau I-1 : Exemples de biocapteurs à base de ZnO répertoriés par méthode de détection : Détection avec marqueur fluorescent ; détection électrique par effet de champ ; détection électrochimique ; détection optique par SPR (Surface Plasmon Resonance) ; détection mécanique à l'aide de microbalances à quartz (QCM) recouvertes de ZnO. Les significations des sigles sont les suivantes : CEA désigne le « carcinoembryonic antigen » et EGFR l'« epidermal growth factor receptor ».

	Méthode de détection	Biomolécule détectée	Morphologie du ZnO	Références
Avec marquage	Détection avec marqueur fluorescent	ADN	Couche mince	[Iyer 2014] [Wang 2015]
			NF unique	[Kumar 2006] [Niepelt 2011] [Leiterer 2013]
			Réseaux de NFs verticaux	[Dorfman 2006] [Kumar 2006] [Zhao 2008] [Taratula 2009]
		Antigène CEA	Réseaux de NFs verticaux	[Hu 2011]
Sans marquage	Détection électrique par effet de champ	ADN	NF unique	[Cao 2016]
		Streptavidine	Couche mince	[Liu 2008]
			NF unique	[Kim 2006] [Liu 2008] [Choi 2010]
		Protéine EGFR	Couche mince	[Reyes 2011] [Shen 2014b]
		Riboflavine	Couche mince	[Hagen 2011]
	Détection électrochimique	ADN	Couche mince	[Ansari 2009] [Das 2010] [Jung 2014]
			Réseaux de NFs verticaux	[Congur 2015]
		Dopamine	Réseaux de NFs verticaux	[Yue 2014]
	Détection par SPR	ADN	Couche mince	[Kaur 2016]
			Réseaux de NFs verticaux	[Byun 2011]
	Détection mécanique	ADN	Réseaux de NFs verticaux	[Lee 2009] [Reyes 2009]

Ainsi, le ZnO apparaît comme un matériau relativement populaire pour la biodétection. Cette popularité découle de ses propriétés physico-chimiques uniques évoquées précédemment mais aussi du fait qu'il soit « biofonctionnalisable ». En effet, le greffage de biomolécules sondes à la surface du matériau sensible (ou « biofonctionnalisation ») qui permet de capturer les biomolécules cibles à détecter est une étape essentielle pour la réalisation de biocapteurs.

Une grande variété de stratégies existe pour greffer des biomolécules sondes sur des surfaces d'oxyde métallique comme le ZnO. Celles-ci sont généralement divisées en deux catégories : l'adsorption et le greffage covalent (Figure I-18).

L'adsorption électrostatique de biomolécules chargées peut être aisément réalisée sur le ZnO. En effet, le ZnO possède un point isoélectrique élevé d'environ 9,5 [Xu 2011], ce qui signifie qu'il est respectivement chargé positivement ou négativement à un pH inférieur ou supérieur à cette valeur.

De ce fait, à pH neutre, des biomolécules sondes chargées négativement, comme l'ADN, peuvent être immobilisées par interaction électrostatique sur la surface du ZnO chargée positivement [Das 2010; Ansari 2009]. Toutefois, un des principaux inconvénients de cette méthode est la liaison faible entre les biomolécules et la surface. Les biomolécules peuvent de ce fait se désorber lors d'étapes de rinçages [Dugas 2010].

A l'opposé, le greffage covalent permet de lier les biomolécules à la surface par des liaisons fortes et solides. Il est donc généralement préféré car plus fiable et plus contrôlé. Le principe de cette méthode consiste à d'abord greffer une « molécule de liaison » à la surface de l'oxyde, terminée par un groupement fonctionnel spécifique, tel qu'un groupement thiol, amine, ester, époxyde ou encore aldéhyde. Les plus couramment utilisées sont les organosilanes de formule  $RSiX_3$  (où  $X=Cl$  ou  $OR'$ ), les phosphonates de formule  $RPO_3R'_2$  ou les carboxylates de formule  $RCOOH$  (Figure I-19) [Pujari 2014; Neouze 2008; Dugas 2010; Hermanson 2008]. Ensuite, la biomolécule sonde, également terminée par un groupement fonctionnel approprié, est déposée à la surface et la réaction entre les groupes fonctionnels des deux molécules conduit à la formation d'une liaison covalente. Une seconde molécule de liaison est parfois utilisée pour faire le lien entre la première molécule de liaison et la biomolécule sonde (Figure I-18).

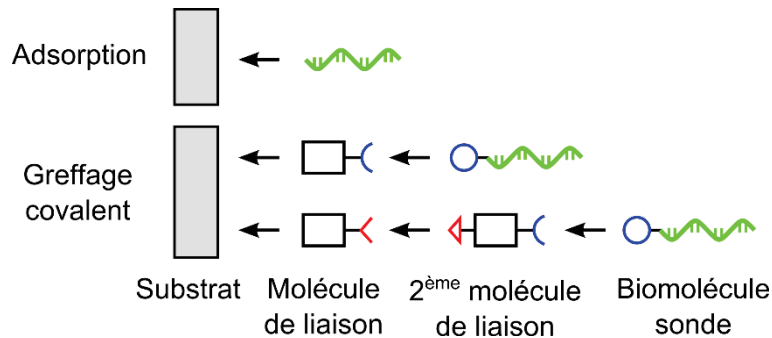


Figure I-18 : Représentation schématique des deux stratégies les plus courantes d'immobilisation de biomolécules à la surface d'un substrat.

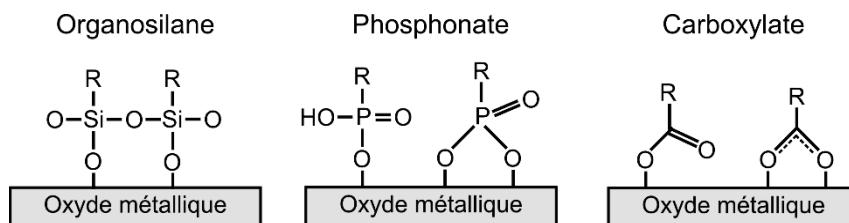
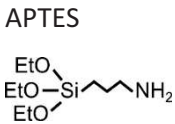
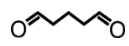
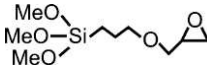
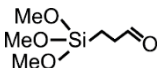
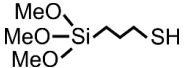
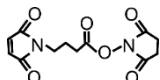
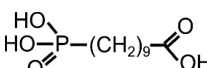
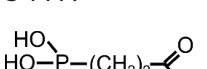
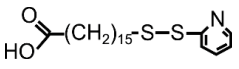
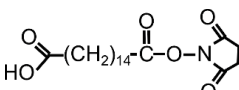


Figure I-19 : Exemples de molécules de liaison greffées à la surface d'un oxyde métallique. Les phosphonates et les carboxylates peuvent se lier à la surface selon différentes configurations dont deux exemples sont illustrés sur la figure (adapté de [Pujari 2014]).

Le Tableau I-2 présente quelques exemples de méthodes d'immobilisation de biomolécules sur le ZnO.

Tableau I-2 : Exemples de méthodes de greffage de biomolécules sur le ZnO. Les significations des sigles sont les suivantes : APTES désigne le 3-aminopropyltriéthoxysilane, GOPS le 3- glycidyloxypropyltriméthoxysilane, C4-ald le 3-triméthoxysilylpropylaldehyde, MPTS le 3- mercaptopropyltriméthoxysilane, 10-PDA le 10-phosphonodecanoic acid, 3-PPA le 3-phosphonopropionic acid, PDHA le 16-(2-pyridyldithiol)hexadecanoic acid, NHSHA le N-(15- carboxypentadecanoyloxy)succinimide, GMBS le N-maleimidobutyryloxysuccinimide ester, EDC le 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide, NHS le N-hydroxysuccinimide, BSA-IL6 le complexe bovine serum albumin-interleukin-6, PLL la poly-L-lysine, CEA le « carcinoembryonic antigen », IgG l'immunoglobuline G et EGFR l'« epidermal growth factor receptor ».

	Molécule de liaison	2 <sup>ème</sup> molécule de liaison	Biomolécule greffée	Morphologie du ZnO	Références
<b>Adsorption</b>	Adsorption électrostatique	-	ADN	Couche mince	[Ansari 2009] [Das 2010] [Iyer 2014]
	<b>Organosilane</b>	APTES 	Glutaraldéhyde 	BSA-IL6	Couche mince
			Streptavidine	Couche mince	[Singh 2015]
			Uricase	NF unique	[Liu 2013]
GOPS 		-	NH <sub>2</sub> -ADN	NF unique	[Niepelt 2011] [Leiterer 2013]
			SH-ADN	Couche mince	[Hagen 2011]
			NH <sub>2</sub> -PLL	Réseaux de NFs verticaux	[Kumar 2006]
			NH <sub>2</sub> -Anti-CEA	Réseaux de NFs verticaux	[Hu 2011]
			NH <sub>2</sub> -IgG	Couche mince	[Corso 2008]
C4-ald 		-	NH <sub>2</sub> -Biotine	NF unique	[Liu 2008] [Choi 2010]
			NH <sub>2</sub> -AntiEGFR	Couche mince	[Reyes 2011]
MPTS 	GMBS 	NH <sub>2</sub> -IgG	Couche mince	[Corso 2008]	
	-	ICH <sub>2</sub> CONR-Biotine	Couche mince	[SelegÅrd 2010]	
<b>Phosphonate</b>	10-PDA 	EDC+NHS	NH <sub>2</sub> -IgG	Réseaux de NFs verticaux ou substrat	[Zhang 2010a]
	3-PPA 	EDC+NHS	NH <sub>2</sub> -IgG	Réseaux de NFs verticaux ou substrat	[Zhang 2010a]

Carboxylate	HOOC-PDHA 	-	SH-ADN	Réseaux de NFs verticaux	[Taratula 2009]
	HOOC-NHSHA 	-	NH <sub>2</sub> -ADN	Réseaux de NFs verticaux	[Taratula 2009]

Parmi les différentes méthodes présentées, celles utilisant les organosilanes APTES et GOPS sont parmi les plus couramment employées dans la littérature. Ce sont ces dernières que nous avons choisi de développer dans ce travail.

En conclusion, le ZnO apparait comme un matériau de choix pour constituer les nanonets et pour l'application de biocapteur électrique à ADN visée car c'est un semi-conducteur stable à l'air, non-toxique, biocompatible, fonctionnalisable et qui peut être aisément synthétisé sous forme de NF.

## I.4 Objectifs de la thèse

La réalisation de biocapteurs électriques à ADN, permettant une détection rapide, simple et sans marqueur de l'ADN à l'aide de dispositifs portables et bas coût, représente un enjeu majeur pour de nombreux domaines, en particulier pour le diagnostic médical pour lequel ils constituent un outil puissant d'identification de pathologies ou d'agents pathogènes. Leur développement se heurte toutefois à la difficulté de trouver le matériau adapté pour effectuer la détection électrique. Actuellement, les NFs semi-conducteurs font figure de candidats favoris en raison de leur extrême sensibilité. Cependant, les dispositifs à NFs s'avèrent peu reproductibles, coûteux et complexes à fabriquer. A l'inverse, les dispositifs à base de nanonets, qui plus est à base de ZnO, qui représentent de nouvelles nanostructures très attractives et peu étudiées, apparaissent particulièrement prometteurs pour la réalisation de biocapteurs électriques.

En effet, ces réseaux 2D aléatoires de NFs de ZnO combinent à la fois les avantages :

- du ZnO : semi-conducteur stable à l'air, biocompatible, fonctionnalisable et aisément synthétisable sous forme de NF
- des NFs : dimensions nano, rapport surface sur volume et surface spécifique élevés
- du réseau : intégration aisée au sein de dispositifs et bonne reproductibilité des caractéristiques électriques grâce à une utilisation collective des NFs.

Ce travail de thèse vise à développer des nanonets de ZnO en vue de les intégrer dans des biocapteurs électriques à ADN.

### I.4.1 Projet européen Nanonets2Sense

Ce travail de thèse s'inscrit dans un projet européen de recherche et d'innovation financé par le programme cadre Horizon 2020 : le projet Nanonets2Sense<sup>1</sup> qui a débuté en 2016 et s'achèvera en 2019 (Grant Agreement N°688329).

Les objectifs de ce projet sont de développer des nanonets à base de NFs de silicium et d'oxyde de zinc, puis de les intégrer par une technologie CMOS afin de les utiliser dans deux types d'applications liées au domaine de la santé : les biocapteurs à ADN, pour le diagnostic médical, et les capteurs à acétone, en tant qu'outil d'analyse de l'haleine pour la surveillance du diabète.

Concernant ce dernier point, il faut en effet savoir qu'en cas de déficience en glucose, des acides gras sont métabolisés par l'organisme afin de produire de l'énergie, ce qui fait augmenter le taux d'acétone dans l'haleine. Par conséquent, l'analyse du taux d'acétone dans l'haleine à l'aide de capteurs d'acétone permet un suivi indirect du glucose [Makaram 2014]. Ces capteurs représentent donc un outil de surveillance simple et non-invasif pour les diabétiques.

Les nanonets, comme nous l'avons vu précédemment, présentent un très fort potentiel pour la détection électrique de molécules par effet de champ et constituent donc des candidats extrêmement attractifs pour les applications envisagées dans ce projet.

Ce projet pluridisciplinaire implique cinq partenaires :

- l'institut européen Sinano
- l'institut polytechnique de Grenoble, en particulier les laboratoires de recherche LMGP, IMEP- LaHC et LTM
- l'institut royal de technologie (KTH) à Stockholm (Suède)
- l'entreprise ams AG, fondateur de circuits CMOS notamment dans le domaine des capteurs, basée à Unterpremstätten (Autriche)
- la PME CCS (Cambridge CMOS Sensors) basée à Cambridge (Royaume-Uni) qui développe des capteurs de gaz et notamment d'acétone.

Dans ce cadre, l'étude de la détection électrique de l'acétone par les nanonets de ZnO est aussi un objectif de cette thèse.

### I.4.2 Etapes et objectifs de la thèse

Le développement de nanonets de ZnO et leur intégration dans des biocapteurs électriques à ADN implique de nombreuses étapes de fabrication qui sont toutes réalisées au laboratoire LMGP afin de contrôler l'ensemble du processus. Etant donné que les dispositifs doivent être à terme portables et bon marché, nous privilégions des procédés bas coût et aisément industrialisables.

La Figure I-20 illustre les principales étapes de fabrication mises en jeu au cours de cette thèse.

---

<sup>1</sup> Page web : [www.nanonets2sense.eu](http://www.nanonets2sense.eu)



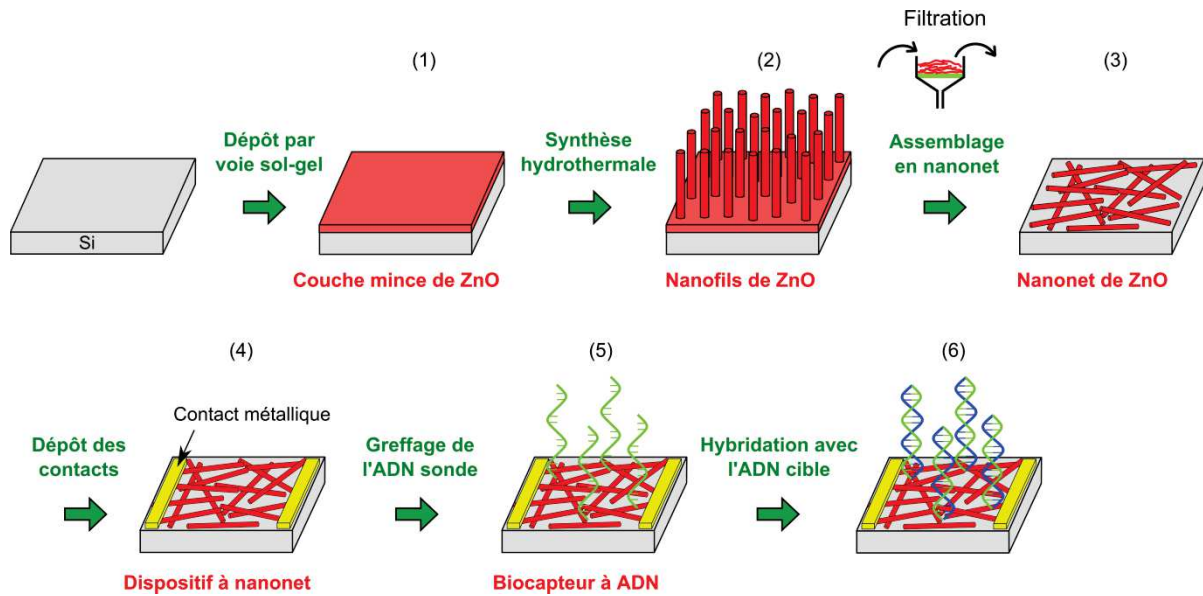


Figure I-20 : Représentation schématique des principales étapes de ce travail de thèse.

Tout d'abord, la réalisation à partir de procédés de synthèse en phase liquide de nanonets de ZnO passe par les étapes suivantes : (1) le dépôt d'une couche mince de ZnO sur un substrat de silicium par voie sol-gel, (2) la croissance de NFs de ZnO sur cette couche de germination par synthèse hydrothermale, (3) le décrochage des NFs puis l'assemblage en nanonets de ZnO par filtration sous vide.

Ensuite, les nanonets sont intégrés au sein de dispositifs fonctionnels par des étapes technologiques d'intégration classiques avant d'être caractérisés électriquement (4).

Puis, des brins d'ADN sonde sont greffés sur les nanonets (5). Le biocapteur à ADN est alors opérationnel. Ensuite, les brins sondes sont hybridés avec des brins d'ADN cible complémentaires (6). Il ne reste alors plus qu'à détecter électriquement l'hybridation de l'ADN.

Naturellement, les performances du biocapteur vont fortement dépendre des caractéristiques des nanonets de ZnO. Par conséquent, il est important de produire un large spectre de nanonets afin de déterminer lesquels d'entre eux donnent les meilleurs biocapteurs. On peut toutefois déjà supposer qu'il est préférable de produire des nanonets à partir de NFs longs et fins. En effet, plus les NFs sont fins, plus les phénomènes se produisant en surface ont de l'influence et donc plus leur sensibilité augmente [Nair 2007; Gao 2010]. De plus, des NFs longs et fins, possédant un facteur de forme élevé, ont plus tendance à s'enchevêtrer et permettent donc une meilleure cohésion du nanonet. Nous nous efforcerons donc de faire croître une large gamme de NFs de ZnO, possédant de préférence une longueur supérieure à 2  $\mu\text{m}$ , un diamètre inférieur à 50 nm et un facteur de forme supérieur à 50. Pour ce faire, nous jouerons sur les paramètres du procédé de croissance ainsi que sur les propriétés morphologiques et structurales des couches minces de ZnO qu'il sera donc également important de contrôler sur une large gamme.

Pour résumer, les objectifs de cette thèse sont de :

- Produire une large variété de couches minces de ZnO
- Synthétiser une large gamme de NFs de ZnO, de préférence longs ( $> 2 \mu\text{m}$ ) et fins ( $< 50 \text{ nm}$ ), avec un facteur de forme élevé ( $> 50$ )
- Réaliser un large spectre de nanonets de ZnO
- Intégrer ces nanonets de ZnO au sein de dispositifs fonctionnels
- Greffer et hybrider de l'ADN sur ces nanonets

A la suite de ces études, la détection électrique de l'hybridation de l'ADN pourra être envisagée.

## Références

- Aksoy, B., Coskun, S., Kucukyildiz, S. & Unalan, H.E., 2012. Transparent, highly flexible, all nanowire network germanium photodetectors. *Nanotechnology*, 23(32), p.325202.
- Alberts, B., Johnson, A., Lewis, J., Raff, M., Roberts, K. & Walter, P., 2008. *Molecular biology of the cell*, Garland Science.
- Ansari, A. a, Singh, R., Sumana, G. & Malhotra, B.D., 2009. Sol–gel derived nano-structured zinc oxide film for sexually transmitted disease sensor. *The Analyst*, 134(5), p.997.
- Arya, S.K., Saha, S., Ramirez-Vick, J.E., Gupta, V., Bhansali, S. & Singh, S.P., 2012. Recent advances in ZnO nanostructures and thin films for biosensor applications: Review. *Analytica Chimica Acta*, 737, pp.1–21.
- Baek, Y.-K., Yoo, S.M., Kim, J.-H., Jung, D.-H., Choi, Y.-K., Kim, Y.S., Lee, S.Y. & Jung, H.-T., 2009. The Effect of Network Density on the DNA-Sensing Performance of Single-Walled Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(52), pp.21566–21571.
- Baxter, J.B. & Aydil, E.S., 2009. Metallorganic Chemical Vapor Deposition of ZnO Nanowires from Zinc Acetylacetonate and Oxygen. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(1), p.H52.
- Baxter, J.B., Walker, a M., Ommering, K. Van & Aydil, E.S., 2006. Synthesis and characterization of ZnO nanowires and their integration into dye-sensitized solar cells. *Nanotechnology*, 17(11), pp.S304–S312.
- Bergveld, P., 1972. Development, Operation, and Application of the Ion-Sensitive Field-Effect Transistor as a Tool for Electrophysiology. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, BME-19(5), pp.342–351.
- Bergveld, P., 1970. Development of an Ion-Sensitive Solid-State Device for Neurophysiological Measurements. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, BME-17(1), pp.70–71.
- Boercker, J.E., Schmidt, J.B. & Aydil, E.S., 2009. Transport Limited Growth of Zinc Oxide Nanowires. *Crystal Growth and Design*, 9(6), pp.2783–2789.
- Brochen, S., 2012. *Propriétés électriques du ZnO monocristallin*. Thèse de l'Université de Grenoble.
- Brouri, T., 2011. *Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO*. Thèse de l'Université Paris-Est.
- Bunimovich, Y.L., Shin, Y.S., Yeo, W., Amori, M., Kwong, G. & 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(50), pp.16323–16331.
- Byon, H.R. & 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(7), pp.2188–2189.
- Byun, K.M., Kim, N.-H., Ko, Y.H. & Yu, J.S., 2011. Enhanced surface plasmon resonance detection of DNA hybridization based on ZnO nanorod arrays. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 155(1), pp.375–379.
- Cagnin, S., Caraballo, M., Guiducci, C., Martini, P., Ross, M., SantaAna, M., Danley, D., West, T. & Lanfranchi, G., 2009. Overview of Electrochemical DNA Biosensors: New Approaches to Detect the Expression of Life. *Sensors*, 9(4), pp.3122–3148.

- Cao, H.L., Qian, X.F., Gong, Q., Du, W.M., Ma, X.D. & Zhu, Z.K., 2006. Shape- and size-controlled synthesis of nanometre ZnO from a simple solution route at room temperature. *Nanotechnology*, 17(15), pp.3632–3636.
- Cao, X., Cao, X., Guo, H., Li, T., Jie, Y., Wang, N. & Wang, Z.L., 2016. Piezotronic Effect Enhanced Label-Free Detection of DNA Using a Schottky-Contacted ZnO Nanowire Biosensor. *ACS Nano*, 10(8), pp.8038–8044.
- Chen, K.-I., Li, B.-R. & Chen, Y.-T., 2011. Silicon nanowire field-effect transistor-based biosensors for biomedical diagnosis and cellular recording investigation. *Nano Today*, 6(2), pp.131–154.
- Chevalier-César, C., Capochichi-Gnambodoe, M. & Leprince-Wang, Y., 2014. Growth mechanism studies of ZnO nanowire arrays via hydrothermal method. *Applied Physics A*, 115(3), pp.953–960.
- Choi, A., Kim, K., Jung, H.-I. & Lee, S.Y., 2010. ZnO nanowire biosensors for detection of biomolecular interactions in enhancement mode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 148(2), pp.577–582.
- Chu, C.-J., Yeh, C.-S., Liao, C.-K., Tsai, L.-C., Huang, C.-M., Lin, H.-Y., Shyue, J.-J., Chen, Y.-T. & Chen, C.-D., 2013. Improving Nanowire Sensing Capability by Electrical Field Alignment of Surface Probing Molecules. *Nano Letters*, 13(6), pp.2564–2569.
- Coleman, V.A. & Jagadish, C., 2006. Basic Properties and Applications of ZnO. In C. Jagadish & S. J. Pearton, eds. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*. Oxford: Elsevier, pp. 1–20.
- Congur, G., Ates, E.S., Afal, A., Unalan, H.E. & Erdem, A., 2015. Zinc Oxide Nanowire Decorated Single-Use Electrodes for Electrochemical DNA Detection W. Mullins, ed. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(2), pp.663–668.
- Cooper, M., 2002. Optical biosensors in drug discovery. *Nature Reviews Drug Discovery*, 1(7), pp.515–528.
- Corso, C.D., Dickherber, A. & Hunt, W.D., 2008. An investigation of antibody immobilization methods employing organosilanes on planar ZnO surfaces for biosensor applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 24(4), pp.805–811.
- Cui, Y., Wei, Q., Park, H. & Lieber, C.M., 2001. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science*, 293(5533), pp.1289–92.
- Dai, Z., Chen, C., Zhang, Y., Wei, L., Zhang, J., Xu, D. & Zhang, Y., 2012. ZnO nanowire network transistors based on a self-assembly method. *Journal of Semiconductors*, 33(8), p.84003.
- Dalal, S.H., Unalan, H.E., Zhang, Y., Hiralal, P., Gangloff, L., Flewitt, A.J., Amaratunga, G. & Milne, W.I., 2008. Synthesis of ZnO nanowires for thin film network transistors. In M. Razeghi, D. Pribat, & Y. H. Lee, eds. p. 70370W–70370W–7.
- Das, M., Sumana, G., Nagarajan, R. & Malhotra, B.D., 2010. Application of nanostructured ZnO films for electrochemical DNA biosensor. *Thin Solid Films*, 519(3), pp.1196–1201.
- De, S., Higgins, T.M., Lyons, P.E., Doherty, E.M., Nirmalraj, P.N., Blau, W.J., Boland, J.J. & Coleman, J.N., 2009. Silver Nanowire Networks as Flexible, Transparent, Conducting Films: Extremely High DC to Optical Conductivity Ratios. *ACS Nano*, 3(7), pp.1767–1774.
- Degen, A. & Kosec, M., 2000. Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution. *Journal of the European Ceramic Society*, 20, pp.667–673.
- Dorfman, A., Kumar, N. & Hahn, J., 2006. Highly sensitive biomolecular fluorescence detection using nanoscale ZnO platforms. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 22(11), pp.4890–

5.

- Drummond, T.G., Hill, M.G. & Barton, J.K., 2003. Electrochemical DNA sensors. *Nature Biotechnology*, 21(10), pp.1192–1199.
- Dugas, V., Elaissari, A. & Chevalier, Y., 2010. *Recognition Receptors in Biosensors* M. Zourob, ed., Springer New York.
- Elias, J., 2008. *Réseaux de nanofils et de nanotubes d'oxyde de zinc de dimensions contrôlées obtenus par voie électrochimique: application aux cellules solaires nanostructurées*. Thèse de l'Université Paris XII.
- Fan, Z., Ho, J.C., Jacobson, Z.A., Yerushalmi, R., Alley, R.L., Razavi, H. & Javey, A., 2008. Wafer-Scale Assembly of Highly Ordered Semiconductor Nanowire Arrays by Contact Printing. *Nano Letters*, 8(1), pp.20–25.
- Fradetal, L., 2014. *Réalisation de nanodispositifs à base de nanofils Si et SiC pour des applications biocapteur*. Thèse de l'Université de Grenoble.
- Fritz, J., Baller, M.K., Lang, H.P., Rothuizen, H., Vettiger, P., Meyer, E., Güntherodt, H., Gerber, C. & Gimzewski, J.K., 2000. Translating biomolecular recognition into nanomechanics. *Science (New York, N.Y.)*, 288(5464), pp.316–8.
- Ganguly, A., Chen, C.-P., Lai, Y.-T., Kuo, C.-C., Hsu, C.-W., Chen, K.-H. & Chen, L.-C., 2009. Functionalized GaN nanowire-based electrode for direct label-free voltammetric detection of DNA hybridization. *Journal of Materials Chemistry*, 19(7), p.928.
- Gao, A., Lu, N., Dai, P., Li, T., Pei, H., Gao, X., Gong, Y., Wang, Y. & Fan, C., 2011. Silicon-Nanowire-Based CMOS-Compatible Field-Effect Transistor Nanosensors for Ultrasensitive Electrical Detection of Nucleic Acids. *Nano Letters*, 11(9), pp.3974–3978.
- Gao, A., Lu, N., Wang, Y., Dai, P., Li, T., Gao, X., Wang, Y. & Fan, C., 2012. Enhanced sensing of nucleic acids with silicon nanowire field effect transistor biosensors. *Nano Letters*, 12(10), pp.5262–5268.
- Gao, N., Zhou, W., Jiang, X., Hong, G., Fu, T.-M. & Lieber, C.M., 2015. General Strategy for Biodetection in High Ionic Strength Solutions Using Transistor-Based Nanoelectronic Sensors. *Nano Letters*, 15(3), pp.2143–2148.
- Gao, X.P.A., Zheng, G. & Lieber, C.M., 2010. Subthreshold Regime has the Optimal Sensitivity for Nanowire FET Biosensors. *Nano Letters*, 10(2), pp.547–552.
- Gervais, L., de Rooij, N. & Delamarque, E., 2011. Microfluidic Chips for Point-of-Care Immunodiagnosics. *Advanced Materials*, 23(24), pp.H151–H176.
- Gomez, J.L. & Tigli, O., 2013. Zinc oxide nanostructures: from growth to application. *Journal of Materials Science*, 48(2), pp.612–624.
- Greene, L.E., Law, M., Tan, D.H., Montano, M., Goldberger, J., Somorjai, G. & Yang, P., 2005. General Route to Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Textured ZnO Seeds. *Nano Letters*, 5(7), pp.1231–1236.
- Grüner, G., 2006. Carbon nanotube films for transparent and plastic electronics. *Journal of Materials Chemistry*, 16(35), p.3533.
- Gui, E.L., Li, L., Zhang, K., Xu, Y., Dong, X., Ho, X., Lee, P.S., Kasim, J., Shen, Z.X., Rogers, J.A. & Mhaisalkar, 2007. DNA Sensing by Field-Effect Transistors Based on Networks of Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 129(46), pp.14427–14432.

- Hagen, J. a, Kim, S.N., Bayraktaroglu, B., Leedy, K., Chávez, J.L., Kelley-Loughnane, N., Naik, R.R. & Stone, M.O., 2011. Biofunctionalized Zinc Oxide Field Effect Transistors for Selective Sensing of Riboflavin with Current Modulation. *Sensors*, 11(12), pp.6645–6655.
- Hahm, J. & Lieber, C.M., 2004. Direct Ultrasensitive Electrical Detection of DNA and DNA Sequence Variations Using Nanowire Nanosensors. *Nano Letters*, 4(1), pp.51–54.
- He, L., 2015. *Elaboration and assessment of a new Ag/TiO<sub>2</sub> heterostructure intended to the label-free SERS detection of DNA*. Thèse de l'Université de Grenoble.
- Henrich, F., Lebedkin, S., Malik, S., Tracy, J., Barczewski, M., Rösner, H. & Kappes, M., 2002. Preparation, characterization and applications of free-standing single walled carbon nanotube thin films. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(11), pp.2273–2277.
- Heo, K., Cho, E., Yang, J.-E., Kim, M.-H., Lee, M., Lee, B.Y., Kwon, S.G., Lee, M.-S., Jo, M.-H., Choi, H.-J., Hyeon, T. & Hong, S., 2008. Large-Scale Assembly of Silicon Nanowire Network-Based Devices Using Conventional Microfabrication Facilities. *Nano Letters*, 8(12), pp.4523–4527.
- Hermanson, G.T., 2008. *Bioconjugate Techniques*, Elsevier.
- Hu, L., Hecht, D.S. & Grüner, G., 2010. Carbon Nanotube Thin Films: Fabrication, Properties, and Applications. *Chemical Reviews*, 110(10), pp.5790–5844.
- Hu, W., Liu, Y., Yang, H., Zhou, X. & Li, C.M., 2011. ZnO nanorods-enhanced fluorescence for sensitive microarray detection of cancers in serum without additional reporter-amplification. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(8), pp.3683–3687.
- Huang, M.H., Mao, S., Feick, H., Yan, H., Wu, Y., Kind, H., Weber, E., Russo, R. & Yang, P., 2001. Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers. *Science*, 292(5523), pp.1897–1899.
- Iyer, M.A., Oza, G., Velumani, S., Maldonado, A., Romero, J., Muñoz, M.D.L., Sridharan, M., Asomoza, R. & Yi, J., 2014. Scanning fluorescence-based ultrasensitive detection of dengue viral DNA on ZnO thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 202, pp.1338–1348.
- Janotti, A. & Van de Walle, C.G., 2009. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, 72(12), p.126501.
- Jiang, H., Zhao, T., Ma, J., Yan, C. & Li, C., 2011. Ultrafine manganese dioxide nanowire network for high-performance supercapacitors. *Chem. Commun.*, 47(4), pp.1264–1266.
- Jung, J., Kim, S.J., Lee, K.W., Yoon, D.H., Kim, Y., Kwak, H.Y., Dugasani, S.R., Park, S.H. & Kim, H.J., 2014. Approaches to label-free flexible DNA biosensors using low-temperature solution-processed InZnO thin-film transistors. *Biosensors and Bioelectronics*, 55, pp.99–105.
- Kaur, G., Paliwal, A., Tomar, M. & Gupta, V., 2016. Detection of Neisseria meningitidis using surface plasmon resonance based DNA biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 78, pp.106–110.
- Kim, J., Park, W., Lee, C. & Yi, G., 2006. ZnO nanorod biosensor for highly sensitive detection of specific protein binding. *Journal of the Korean Physical Society*, 49(4).
- Kim, S.-W., Fujita, S. & Fujita, S., 2005. ZnO nanowires with high aspect ratios grown by metalorganic chemical vapor deposition using gold nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 86(15), p.153119.
- Krishnamoorthy, S., Bei, T., Zoumakis, E., Chrousos, G.P. & Iliadis, A. a, 2006. Morphological and binding properties of interleukin-6 on thin ZnO films grown on (100) silicon substrates for biosensor applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 22(5), pp.707–714.
- Kulkarni, A., Xu, Y., Ahn, C., Amin, R., Park, S.H., Kim, T. & Lee, M., 2012. The label free DNA sensor using a silicon nanowire array. *Journal of Biotechnology*, 160(3–4), pp.91–96.

- Kumar, N., Dorfman, A. & Hahm, J., 2006. Ultrasensitive DNA sequence detection using nanoscale ZnO sensor arrays. *Nanotechnology*, 17(12), pp.2875–2881.
- Kwiat, M., Cohen, S., Pevzner, A. & Patolsky, F., 2013. Large-scale ordered 1D-nanomaterials arrays: Assembly or not? *Nano Today*, 8(6), pp.677–694.
- Lagrange, M., 2015. *Physical analysis of percolating silver nanowire networks as transparent electrodes for flexible applications*. Thèse de l'Université de Grenoble-Alpes.
- Lee, C.-T., Chiu, Y.-S., Ho, S.-C. & Lee, Y.-J., 2011. Investigation of a Photoelectrochemical Passivated ZnO-Based Glucose Biosensor. *Sensors*, 11(12), pp.4648–4655.
- Lee, D., Yoo, M., Seo, H., Tak, Y., Kim, W.-G., Yong, K., Rhee, S.-W. & Jeon, S., 2009. Enhanced mass sensitivity of ZnO nanorod-grown quartz crystal microbalances. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 135(2), pp.444–448.
- Lee, J.-Y., Connor, S.T., Cui, Y. & Peumans, P., 2008. Solution-Processed Metal Nanowire Mesh Transparent Electrodes. *Nano Letters*, 8(2), pp.689–692.
- Lehoucq, G., 2010. *Transistors à nanofils de silicium top-down. Application à la détection biologique*. Thèse Ecole Polytechnique ParisTech.
- Leiterer, C., Seise, B., Slowik, I., Brönstrup, G., Niepelt, R., Weber, K., Ronning, C., Christiansen, S. & Fritzsche, W., 2013. DNA hybridization assay at individual, biofunctionalized zinc oxide nanowires. *Journal of Biophotonics*, 6(2), pp.143–147.
- Li, B.-R., Hsieh, Y.-J., Chen, Y.-X., Chung, Y.-T., Pan, C.-Y. & Chen, Y.-T., 2013a. An Ultrasensitive Nanowire-Transistor Biosensor for Detecting Dopamine Release from Living PC12 Cells under Hypoxic Stimulation. *Journal of the American Chemical Society*, 135(43), pp.16034–16037.
- Li, B.-R., Hsieh, Y.-J., Chen, Y.-X., Chung, Y.-T., Pan, C.-Y. & Chen, Y.-T., 2013b. Supp An Ultrasensitive Nanowire-Transistor Biosensor for Detecting Dopamine Release from Living PC12 Cells under Hypoxic Stimulation supp. *Journal of the American Chemical Society*, 135(43), pp.16034–16037.
- Li, F.M., Hsieh, G.-W., Dalal, S., Newton, M.C., Stott, J.E., Hiralal, P., Nathan, A., Warburton, P. a., Unalan, H.E., Beecher, P., Flewitt, A.J., Robinson, I., Amaratunga, G. & Milne, W.I., 2008a. Zinc Oxide Nanostructures and High Electron Mobility Nanocomposite Thin Film Transistors. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 55(11), pp.3001–3011.
- Li, Z., Chen, Y., Li, X., Kamins, T.I., Nauka, K. & Williams, R.S., 2004. Sequence-Specific Label-Free DNA Sensors Based on Silicon Nanowires. *Nano Letters*, 4(2), pp.245–247.
- Li, Z., Huang, X., Liu, J., Li, Y. & Li, G., 2008b. Morphology control and transition of ZnO nanorod arrays by a simple hydrothermal method. *Materials Letters*, 62(10–11), pp.1503–1506.
- Liu, J., Goud, J., Raj, P.M., Iyer, M., Wang, Z.L. & Tummala, R.R., 2008. Real-time protein detection using ZnO nanowire/thin film bio-sensor integrated with microfluidic system. In *2008 58th Electronic Components and Technology Conference*. IEEE, pp. 1317–1322.
- Liu, X., Lin, P., Yan, X., Kang, Z., Zhao, Y., Lei, Y., Li, C., Du, H. & Zhang, Y., 2013. Enzyme-coated single ZnO nanowire FET biosensor for detection of uric acid. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176, pp.22–27.
- Lyons, P.E., De, S., Elias, J., Schamel, M., Philippe, L., Bellew, A.T., Boland, J.J. & Coleman, J.N., 2011. High-Performance Transparent Conductors from Networks of Gold Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(24), pp.3058–3062.
- Makaram, P., Owens, D. & Aceros, J., 2014. Trends in Nanomaterial-Based Non-Invasive Diabetes

- Sensing Technologies. *Diagnostics*, 4(2), pp.27–46.
- Mulazimoglu, E., Coskun, S., Gunoven, M., Butun, B., Ozbay, E., Turan, R. & Unalan, H.E., 2013. Silicon nanowire network metal-semiconductor-metal photodetectors. *Applied Physics Letters*, 103(8), p.83114.
- Nair, P.R. & Alam, M.A., 2007. Design Considerations of Silicon Nanowire Biosensors. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 54(12), pp.3400–3408.
- Neouze, M.-A. & Schubert, U., 2008. Surface Modification and Functionalization of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Organic Ligands. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 139(3), pp.183–195.
- Nicu, L. & Leichle, T., 2012. Nanoelectromechanical systems for biology: Where to go from now? In *CAS 2012 (International Semiconductor Conference)*. IEEE, pp. 51–56.
- Niepelt, R., Schröder, U.C., Sommerfeld, J., Slowik, I., Rudolph, B., Möller, R., Seise, B., Csaki, A., Fritzsche, W. & Ronning, C., 2011. Biofunctionalization of zinc oxide nanowires for DNA sensory applications. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), p.511.
- Noor, M.O. & Krull, U.J., 2014. Silicon nanowires as field-effect transducers for biosensor development: A review. *Analytica Chimica Acta*, 825, pp.1–25.
- Panda, D. & Tseng, T.-Y., 2013. One-dimensional ZnO nanostructures: fabrication, optoelectronic properties, and device applications. *Journal of Materials Science*, 48(20), pp.6849–6877.
- Pujari, S.P., Scheres, L., Marcelis, A.T.M. & Zuilhof, H., 2014. Covalent Surface Modification of Oxide Surfaces. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(25), pp.6322–6356.
- Rabbani, M.G., Patil, S.R., Verma, A., Villarreal, J.E., Korgel, B.A., Nekovei, R., Khader, M.M., Darling, R.B. & Anantram, M.P., 2016. Zero-bias photocurrents in highly-disordered networks of Ge and Si nanowires. *Nanotechnology*, 27(4), p.45201.
- Ramgir, N.S., Yang, Y. & Zacharias, M., 2010. Nanowire-Based Sensors. *Small*, 6(16), pp.1705–1722.
- Rathmell, A.R. & Wiley, B.J., 2011. The Synthesis and Coating of Long, Thin Copper Nanowires to Make Flexible, Transparent Conducting Films on Plastic Substrates. *Advanced Materials*, 23(41), pp.4798–4803.
- Rey, G., 2012. *Etude d'oxydes métalliques nanostructurés (ZnO, SnO<sub>2</sub>) pour applications photovoltaïques notamment oxydes transparents conducteurs*. Thèse de l'Université de Grenoble.
- Reyes, P.I., Ku, C.-J., Duan, Z., Lu, Y., Solanki, A. & Lee, K.-B., 2011. ZnO thin film transistor immunosensor with high sensitivity and selectivity. *Applied Physics Letters*, 98(17), p.173702.
- Reyes, P.I., Zhang, Z., Chen, H., Duan, Z., Zhong, J., Saraf, G., Lu, Y., Taratula, O., Galoppini, E. & Boustany, N.N., 2009. A ZnO Nanostructure-Based Quartz Crystal Microbalance Device for Biochemical Sensing. *IEEE Sensors Journal*, 9(10), pp.1302–1307.
- Sambrook, J., Fritsch, E.F. & Maniatis, T., 1989. *Molecular Cloning: A Laboratory Manual*, Cold Spring Harbor Laboratory Press.
- Sassolas, A., Leca-Bouvier, B.D. & Blum, L.J., 2008. DNA Biosensors and Microarrays. *Chemical Reviews*, 108(1), pp.109–139.
- Selegård, L., Khranovskyy, V., Söderlind, F., Vahlberg, C., Åhrén, M., Käll, P.-O., Yakimova, R. & Uvdal, K., 2010. Biotinylation of ZnO Nanoparticles and Thin Films: A Two-Step Surface Functionalization Study. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(7), pp.2128–2135.



- Serre, P., 2014. *Etude des propriétés structurales et électriques de réseaux aléatoires de nanofils de silicium. Application à la détection d'ADN*. Thèse de l'Université de Grenoble.
- Serre, P., Baron, T. & Ternon, C., 2014. *Procédé de réalisation d'un réseau de nanostructures comprenant une étape de renforcement de la liaison entre les nanostructures*. Brevet N°EP3023386A1.
- Shen, M.-Y., Li, B.-R. & Li, Y.-K., 2014a. Silicon nanowire field-effect-transistor based biosensors: From sensitive to ultra-sensitive. *Biosensors and Bioelectronics*, 60, pp.101–111.
- Shen, Y.-C., Yang, C.-H., Chen, S.-W., Wu, S.-H., Yang, T.-L. & Huang, J.-J., 2014b. IGZO thin film transistor biosensors functionalized with ZnO nanorods and antibodies. *Biosensors and Bioelectronics*, 54, pp.306–310.
- Singh, M., Mulla, M.Y., Manoli, K., Magliulo, M., Ditaranto, N., Cioffi, N., Palazzo, G., Torsi, L., Santacroce, M. V., Di'Franco, C. & Scamarcio, G., 2015. Bio-functionalization of ZnO water gated thin-film transistors. In Intergovernmental Panel on Climate Change, ed. *2015 6th International Workshop on Advances in Sensors and Interfaces (IWASI)*. Cambridge: IEEE, pp. 261–265.
- So, H.-M., Won, K., Kim, Y.H., Kim, B.-K., Ryu, B.H., Na, P.S., Kim, H. & Lee, J.-O., 2005. Single-Walled Carbon Nanotube Biosensors Using Aptamers as Molecular Recognition Elements. *Journal of the American Chemical Society*, 127(34), pp.11906–11907.
- Souteyrand, E., Cloarec, J.P., Martin, J.R., Wilson, C., Lawrence, I., Mikkelsen, S. & Lawrence, M.F., 1997. Direct Detection of the Hybridization of Synthetic Homo-Oligomer DNA Sequences by Field Effect. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(15), pp.2980–2985.
- Star, A., Tu, E., Niemann, J., Gabriel, J.-C.P., Joiner, C.S. & Valcke, C., 2006. Label-free detection of DNA hybridization using carbon nanotube network field-effect transistors. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(4), pp.921–926.
- Stern, E., Klemic, J.F., Routenberg, D. a, Wyrembak, P.N., Turner-Evans, D.B., Hamilton, A.D., LaVan, D. a, Fahmy, T.M. & Reed, M. a, 2007a. Label-free immunodetection with CMOS-compatible semiconducting nanowires. *Nature*, 445(7127), pp.519–522.
- Stern, E., Vacic, A., Rajan, N.K., Criscione, J.M., Park, J., Ilic, B.R., Mooney, D.J., Reed, M.A. & Fahmy, T.M., 2010. Label-free biomarker detection from whole blood. *Nature Nanotechnology*, 5(2), pp.138–142.
- Stern, E., Wagner, R., Sigworth, F.J., Breaker, R., Fahmy, T.M. & Reed, M.A., 2007b. Importance of the debye screening length on nanowire field effect transistor sensors. *Nano Letters*, 7(11), pp.3405–3409.
- Sun, B. & Siringhaus, H., 2005. Solution-Processed Zinc Oxide Field-Effect Transistors Based on Self-Assembly of Colloidal Nanorods. *Nano Letters*, 5(12), pp.2408–2413.
- Sysoev, V. V., Goschnick, J., Schneider, T., Strelcov, E. & Kolmakov, A., 2007. A gradient microarray electronic nose based on percolating SnO<sub>2</sub> nanowire sensing elements. *Nano Letters*, 7(10), pp.3182–8.
- Tak, Y. & Yong, K., 2005. Controlled Growth of Well-Aligned ZnO Nanorod Array Using a Novel Solution Method. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(41), pp.19263–19269.
- Taratula, O., Galoppini, E. & Mendelsohn, R., 2009. Stepwise functionalization of ZnO nanotips with DNA. *Langmuir*, (13), pp.2107–2113.
- Unalan, H.E., Zhang, Y., Hiralal, P., Dalal, S., Chu, D., Eda, G., Teo, K.B.K., Chhowalla, M., Milne, W.I. & Amaratunga, G., 2009. Zinc oxide nanowire networks for macroelectronic devices. *Applied*

- Physics Letters*, 94(16), p.163501.
- Vayssieres, L., 2003. Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions. *Advanced Materials*, 15(5), pp.464–466.
- Vu, X.T., GhoshMoulick, R., Eschermann, J.F., Stockmann, R., Offenh??usser, A. & Ingebrandt, S., 2010. Fabrication and application of silicon nanowire transistor arrays for biomolecular detection. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 144(2), pp.354–360.
- Wang, C., Huang, N., Zhuang, H. & Jiang, X., 2015. Enhanced performance of nanocrystalline ZnO DNA biosensor via introducing electrochemical covalent biolinkers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(14), pp.7605–7612.
- Wang, J., Rivas, G., Fernandes, J.R., Lopez Paz, J.L., Jiang, M. & Waymire, R., 1998. Indicator-free electrochemical DNA hybridization biosensor. *Analytica Chimica Acta*, 375(3), pp.197–203.
- Wang, X., Li, Q., Liu, Z., Zhang, J., Liu, Z. & Wang, R., 2004. Low-temperature growth and properties of ZnO nanowires. *Applied Physics Letters*, 84(24), pp.4941–4943.
- Wang, X., Song, Li, P., Ryou, J.H., Dupuis, R.D., Summers, C.J. & Wang, Z.L., 2005. Growth of Uniformly Aligned ZnO Nanowire Heterojunction Arrays on GaN, AlN, and Al 0.5 Ga 0.5 N Substrates. *Journal of the American Chemical Society*, 127(21), pp.7920–7923.
- Wang, Z.L., 2004. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(25), pp.R829–R858.
- Wei, A., Pan, L. & Huang, W., 2011. Recent progress in the ZnO nanostructure-based sensors. *Materials Science and Engineering: B*, 176(18), pp.1409–1421.
- Wen, B., Huang, Y. & Boland, J.J., 2008. Controllable Growth of ZnO Nanostructures by a Simple Solvothermal Process. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(1), pp.106–111.
- Wu, Z., Chen, Z., Du, X., Logan, J.M., Sippel, J., Nikolou, M., Kamaras, K., Reynolds, J.R., Tanner, D.B., Hebard, A.F. & Rinzler, A.G., 2004. Transparent, conductive carbon nanotube films. *Science (New York, N.Y.)*, 305(5688), pp.1273–6.
- Xu, S., Adiga, N., Ba, S., Dasgupta, T., Wu, C.F.J. & Wang, Z.L., 2009. Optimizing and Improving the Growth Quality of ZnO Nanowire Arrays Guided by Statistical Design of Experiments. *ACS Nano*, 3(7), pp.1803–1812.
- Xu, S., Lao, C., Weintraub, B. & Wang, Z.L., 2008a. Density-controlled growth of aligned ZnO nanowire arrays by seedless chemical approach on smooth surfaces. *Journal of Materials Research*, 23(8), pp.2072–2077.
- Xu, S. & Wang, Z.L., 2011. One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties. *Nano Research*, 4(11), pp.1013–1098.
- Xu, S., Wei, Y., Kirkham, M., Liu, J., Mai, W., Davidovic, D., Snyder, R.L. & Zhong, L.W., 2008b. Patterned growth of vertically aligned ZnO nanowire arrays on inorganic substrates at low temperature without catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 130(45), pp.14958–14959.
- Yue, H.Y., Huang, S., Chang, J., Heo, C., Yao, F., Adhikari, S., Gunes, F., Liu, L.C., Lee, T.H., Oh, E.S., Li, B., Zhang, J.J., Huy, T.Q., Luan, N. Van & Lee, Y.H., 2014. ZnO Nanowire Arrays on 3D Hierarchical Graphene Foam: Biomarker Detection of Parkinson’s Disease. *ACS Nano*, 8(2), pp.1639–1646.
- Zeng, Y.-J., Ye, Z.-Z., Xu, W.-Z., Zhu, L.-P. & Zhao, B.-H., 2005. Well-aligned ZnO nanowires grown on Si substrate via metal–organic chemical vapor deposition. *Applied Surface Science*, 250(1–4),

pp.280–283.

- Zhang, A. & Lieber, C.M., 2016. Nano-Bioelectronics. *Chemical Reviews*, 116(1), pp.215–257.
- Zhang, B., Kong, T., Xu, W., Su, R., Gao, Y. & Cheng, G., 2010a. Surface Functionalization of Zinc Oxide by Carboxyalkylphosphonic Acid Self-Assembled Monolayers. *Langmuir*, 26(6), pp.4514–4522.
- Zhang, D., Chava, S., Berven, C., Lee, S.K., Devitt, R. & Katkanant, V., 2010b. Experimental study of electrical properties of ZnO nanowire random networks for gas sensing and electronic devices. *Applied Physics A*, 100(1), pp.145–150.
- Zhang, D., Liu, Z., Li, C., Tang, T., Liu, X., Han, S., Lei, B. & Zhou, C., 2004. Detection of NO<sub>2</sub> down to ppb Levels Using Individual and Multiple In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowire Devices. *Nano Letters*, 4(10), pp.1919–1924.
- Zhang, G.-J., Chai, K.T.C., Luo, H.Z.H., Huang, J.M., Tay, I.G.K., Lim, A.E.-J. & Je, M., 2012a. Multiplexed detection of cardiac biomarkers in serum with nanowire arrays using readout ASIC. *Biosensors and Bioelectronics*, 35(1), pp.218–223.
- Zhang, G., Nakamura, A., Aoki, T., Temmyo, J. & Matsui, Y., 2006. Au-assisted growth approach for vertically aligned ZnO nanowires on Si substrate. *Applied Physics Letters*, 89(11), p.113112.
- Zhang, G.J., Chua, J.H., Chee, R.E., Agarwal, A., Wong, S.M., Buddharaju, K.D. & Balasubramanian, N., 2008. Highly sensitive measurements of PNA-DNA hybridization using oxide-etched silicon nanowire biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 23(11), pp.1701–1707.
- Zhang, Y., Ram, M.K., Stefanakos, E.K. & Goswami, D.Y., 2012b. Synthesis, Characterization, and Applications of ZnO Nanowires. *Journal of Nanomaterials*, 2012, pp.1–22.
- Zhao, J., Wu, L. & Zhi, J., 2008. Fabrication of micropatterned ZnO/SiO<sub>2</sub> core/shell nanorod arrays on a nanocrystalline diamond film and their application to DNA hybridization detection. *Journal of Materials Chemistry*, 18(21), p.2459.
- Zhao, Y. & Grüner, G., 2012. Nanonet as a scaffold with targeted functionalities. *Journal of Materials Chemistry*, 22(48), p.24983.
- Zheng, G., Lu, W., Jin, S. & Lieber, C.M., 2004. Synthesis and Fabrication of High-Performance n-Type Silicon Nanowire Transistors. *Advanced Materials*, 16(21), pp.1890–1893.
- Zheng, G., Patolsky, F., Cui, Y., Wang, W.U. & Lieber, C.M., 2005. Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays. *Nature Biotechnology*, 23(10), pp.1294–1301.

# Chapitre 2 : Couches minces de ZnO

<b>Chapitre 2 : Couches minces de ZnO</b> .....	<b>43</b>
II.1 Dépôt des couches minces de ZnO .....	44
II.1.1 L'approche sol-gel .....	44
II.1.2 Choix des constituants du sol .....	46
II.1.2.1 Précurseur .....	46
II.1.2.2 Additif .....	46
II.1.2.3 Solvant .....	47
II.1.3 Techniques de dépôt .....	48
II.1.3.1 Protocole .....	48
II.1.3.2 Paramètres étudiés .....	49
II.2 Résultats .....	51
II.2.1 Propriétés opto-géométriques .....	51
II.2.2 Propriétés morphologiques .....	53
II.2.3 Propriétés structurales .....	57
II.2.4 Influence de la température .....	60
II.3 Discussion .....	63
II.3.1 Rôle des traitements thermiques .....	63
II.3.2 Caractéristiques morphologiques et structurales .....	66
II.4 Conclusion .....	67
Références .....	69

Le dépôt de films minces sol-gel de ZnO constitue la première étape de ce projet. Ceux-ci serviront ensuite de couche de germination pour la croissance de nanofils (NFs) de ZnO. La bonne maîtrise des propriétés morphologiques et structurales de ces films est donc essentielle car elle conditionnera les résultats futurs. L'objectif de ce chapitre est de montrer comment nous sommes parvenus à contrôler précisément les propriétés morphologiques et structurales des films minces sol-gel de ZnO sur une large gamme en jouant sur différents paramètres expérimentaux du procédé de dépôt sol-gel. Cela devrait nous permettre par la suite d'étudier comment les propriétés des couches minces influencent la croissance des NFs et ainsi faire varier leur morphologie sur une large gamme.

Dans ce chapitre, nous introduirons tout d'abord l'approche sol-gel et décrirons la technique de dépôt des couches de ZnO. Puis, nous étudierons l'influence de différents paramètres expérimentaux sur les propriétés opto-géométriques, morphologiques et structurales des couches minces.

## II.1 Dépôt des couches minces de ZnO

### II.1.1 L'approche sol-gel

Les couches minces de ZnO ont fait l'objet d'une importante activité de recherche ces dernières années, en raison de leur intérêt considérable pour de nombreuses applications, telles que les capteurs chimiques ou biologiques [Sahay 2005; Reyes 2011; Bae 1999], les transistors en couches minces pour l'électronique flexible [Li 2013; Zhang 2013], les dispositifs à ondes acoustiques de surface [He 2014; Gorla 1999] ou les électrodes transparentes conductrices [Matsubara 2003; Hagedorfer 2014]. Ces couches peuvent être élaborées suivant une grande variété de techniques, comme la PVD [Yin 2014; He 2014], la CVD [Gorla 1999; Yousfi 2000; Solís-Pomar 2011] ou des méthodes de synthèse en phase liquide, comme l'électrodéposition [Pauporté 2000; Brouri 2011] ou l'approche sol-gel [Dutta 2008; Nishio 1996]. C'est cette dernière que nous avons choisi d'utiliser dans ce travail.

Dans la suite, nous présentons les grands principes du sol-gel. Des informations plus détaillées peuvent être trouvées dans l'ouvrage de référence de Brinker et Scherer [Brinker 1990].

Le procédé sol-gel est une méthode dite de chimie douce qui permet de transformer une solution liquide contenant des précurseurs moléculaires en un matériau solide, le plus souvent un oxyde métallique, via un processus de polymérisation inorganique faisant intervenir des réactions d'hydrolyse-condensation. L'approche sol-gel est particulièrement attractive car elle permet de synthétiser à relativement basse température des matériaux de formes très variées, tels que des aérogels, des verres monolithiques, des nanoparticules ou des films minces (Figure II-1).

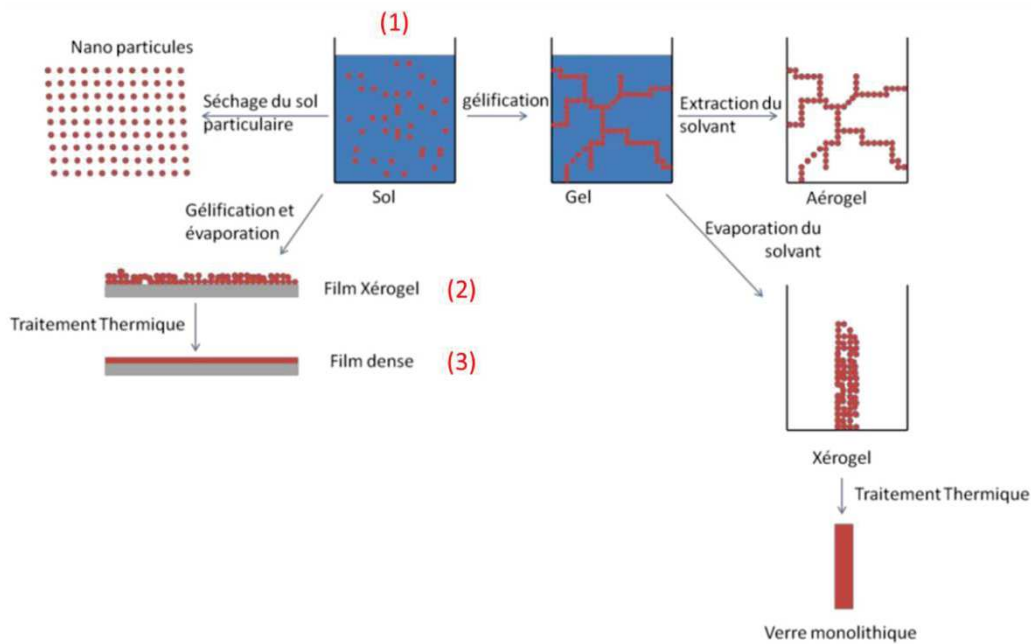


Figure II-1 : Illustration des différentes possibilités offertes par l'approche sol-gel [Gâté 2013]

Le dépôt de films minces par voie sol-gel se divise généralement en trois étapes (1, 2 et 3 sur la Figure II-1). Tout d'abord, une solution est préparée en mélangeant des précurseurs chimiques, constitués des atomes métalliques du matériau recherché entourés par des ligands organiques ou minéraux, dans un solvant. Des réactions d'hydrolyse-condensation conduisent à la formation d'une suspension stable d'espèces inorganiques de taille nanométrique ou micrométrique, appelée « sol » (étape 1 de la Figure II-1). Généralement, la préparation du sol peut se faire selon deux voies principales :

- soit à partir de sels métalliques (inorganiques ou organiques) en milieu aqueux
- soit à partir d'alcoxydes métalliques de formule  $M(OR)_xR'_y$  (où M désigne un atome métallique lié à un groupement alcoxyde OR et éventuellement lié à un radical alkyl R') dans un solvant organique

Dans le cas d'un alcoxyde métallique dans un solvant organique, les deux étapes de polymérisation inorganique, hydrolyse et (poly)condensation, menant à la formation du sol sont représentées sur la Figure II-2. Lors de l'hydrolyse, l'alcoxyde métallique réagit avec l'eau présente en faible quantité dans la solution. Un groupe hydroxyle se lie alors à l'atome métallique (Figure II-2a). Les molécules hydrolysées peuvent ensuite réagir ensemble via des réactions de condensation (alcoxylation ou oxolation) formant des liaisons M-O-M et relâchant soit une molécule d'eau, soit une molécule d'alcool (Figure II-2b et c). Ces réactions mènent progressivement à la formation de chaînes polymériques  $(M-O)_n$  (polycondensation) puis finissent par se stabiliser.

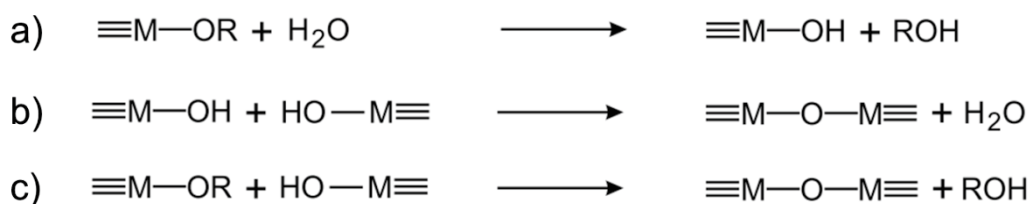


Figure II-2 : Réactions (a) d'hydrolyse et de condensation : (b) alcoxylation et (c) oxolation [Niederberger 2009]

Le sol peut être ensuite déposé sur un substrat pour former un film mince par des techniques comme le « dip-coating » ou le « spin-coating » (étape 2 de la Figure II-1). L'évaporation progressive du solvant présent dans le film déposé fait augmenter la concentration des espèces réactives et active de ce fait les réactions d'hydrolyse-condensation. La polymérisation inorganique se poursuit alors jusqu'à former un réseau tridimensionnel d'oxyde, appelé « gel » ou, si tout le solvant s'est évaporé, « xérogel » (« gel sec »). Cette transformation sol → gel → xérogel ne dure en général que quelques secondes.

Enfin, un traitement thermique peut être réalisé afin de faire évaporer ou de décomposer les résidus organiques et de condenser les derniers groupes hydroxyles de sorte à obtenir un film dense d'oxyde pur (étape 3 de la Figure II-1).

## II.1.2 Choix des constituants du sol

La synthèse du ZnO par voie sol-gel met en jeu des processus similaires à ceux décrits précédemment. Toutefois, elle constitue un cas un peu particulier puisque le sol est généralement préparé à partir de sels métalliques mélangés dans un solvant alcool [Znaïdi 2010].

### II.1.2.1 Précurseur

Divers sels métalliques sont utilisés dans la littérature, tels que des sels inorganiques, comme le nitrate de zinc  $Zn(NO_3)_2$  [Bahadur 2007; Znaïdi 2003a] ou le chlorure de zinc  $ZnCl_2$  [Bahnemann 1987], ou des sels organiques, comme l'acétate de zinc dihydraté (ZAD) de formule  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  [Xu 2012; Zhu 2008; Wang 2006] qui est le plus couramment employé. En effet, l'acétate possède l'avantage de se décomposer aisément en produits volatils lors du recuit et ne risque donc pas de contaminer la couche de ZnO. De plus, l'acétate aide à stabiliser le sol en se chélatant à l'ion zinc [Znaïdi 2010]. C'est donc le ZAD que nous avons choisi pour ce travail.

### II.1.2.2 Additif

De la monoéthanolamine (MEA), de formule  $NH_2CH_2CH_2OH$ , est également ajoutée dans le sol. Cet additif courant permet de solubiliser plus facilement le sel de zinc dans le solvant alcool et de stabiliser le sol en complexant l'ion zinc tout comme l'acétate. De plus, son caractère basique favorise la formation du ZnO [Znaïdi 2010].

La Figure II-3 présente les principaux équilibres chimiques qui ont lieu dans le sol. L'ion zinc peut former des complexes avec le MEA ou avec les groupements acétate. Des réactions d'hydrolyse-condensation peuvent conduire à la formation de complexes zinc-oxo-acétate ou de particules de ZnO entourées de groupements acétate qui peuvent ensuite réagir entre elles pour former des particules de ZnO entourées de groupements acétate [Znaïdi 2003b].

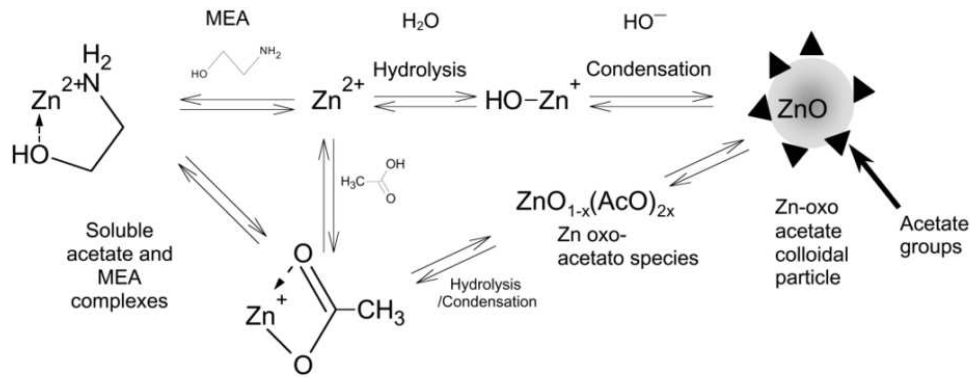


Figure II-3 : Principales réactions se produisant dans le sol [Znaidi 2003b].

### II.1.2.3 Solvant

Afin de dissoudre plus facilement les sels métalliques, le solvant alcool doit être relativement polaire et donc posséder une constante diélectrique élevée [Sun 2007; Hu 2003]. De plus, d'après les travaux d'Ohyama [Ohyama 1996; Ohyama 1997], un solvant à température d'ébullition élevée permet d'obtenir des couches possédant de meilleures propriétés structurales. En effet, en raison d'une évaporation plus lente du solvant lors du traitement thermique, le gel dispose d'un temps plus long pour se relaxer avant la cristallisation, ce qui, de fait, améliorerait les propriétés structurales du film obtenu [Ohyama 1996; Ohyama 1997]. Sur la base de ces études, il semble important de trouver un alcool ayant à la fois une température d'ébullition et une constante diélectrique élevée. Cependant, dans notre cas, l'addition de MEA augmentant déjà la solubilité des sels, la constante diélectrique élevée devient un paramètre moins critique.

La température d'ébullition de quelques alcools classiques est représentée en fonction de leur constante diélectrique sur la Figure II-4. On constate que le 2-méthoxyéthanol et le 1-butanol se situent tous deux dans la zone répondant à nos critères et qui est délimitée par des pointillés.

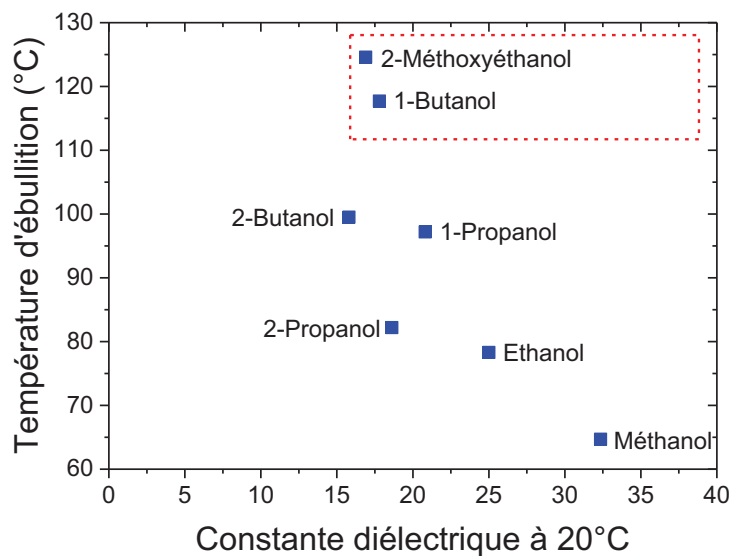


Figure II-4 : Température d'ébullition de quelques alcools classiques en fonction de leur constante diélectrique à 20°C. Le solvant idéal devrait de préférence posséder une température d'ébullition ainsi qu'une constante diélectrique élevées et donc se situer dans la zone délimitée par le rectangle en pointillés (données extraites de [Znaidi 2010]).



En effet, parmi les alcools présentés, le 2-méthoxyéthanol offre un bon compromis en termes de constante diélectrique et de température d'ébullition élevées, ce qui fait de lui un des solvants les plus utilisés pour le dépôt de films sol-gel de ZnO [Ohyama 1996; Fujihara 2001; Caglar 2009; Lv 2011]. Cependant, ce solvant est toxique et est classé CMR (Cancérogène, mutagène et reprotoxique). Le 1-butanol, en revanche, n'a pas cet inconvénient et possède des propriétés très proches de celles du 2-méthoxyéthanol. Étonnamment, ce dernier n'a été que très peu utilisé comme solvant pour la préparation de couches minces de ZnO. En effet, les rares travaux qui mentionnent le 1-butanol l'utilisent, soit pour synthétiser des nanoparticules de ZnO en solution [Ambrožič 2010; Hu 2003], soit pour déposer des couches minces de ZnO mais alors sans étudier leurs propriétés morphologiques et structurales [Okamura 1992b; Okamura 1992a]. Par conséquent, il existe un réel intérêt à utiliser le 1-butanol comme solvant pour étudier le dépôt de couches minces sol-gel de ZnO.

## II.1.3 Techniques de dépôt

### II.1.3.1 Protocole

Le protocole et la formulation sol-gel utilisés dans ce travail ont été établis lors d'études antérieures menées au LMGP [Rey 2012; Gros 2013], elles-mêmes inspirées de travaux de la littérature [McPeak 2009] où l'éthanol était utilisé comme solvant. Les études antérieures effectuées au LMGP ont permis de définir un certain nombre de paramètres expérimentaux qui seront gardés constants dans ce travail, tandis que d'autres seront étudiés plus en détail.

Les différentes étapes de la procédure d'élaboration sont schématisées sur la Figure II-5 et numérotées de 1 à 6 dans cette figure.

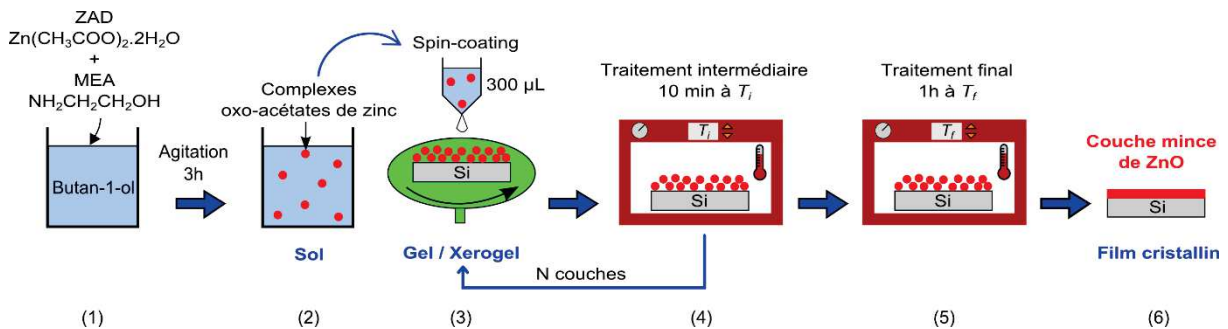


Figure II-5 : Principales étapes du procédé de dépôt sol-gel des couches minces de ZnO

Tout d'abord, du ZAD et du MEA sont mélangés dans du 1-butanol, le rapport molaire ZAD/MEA étant fixé à 1 (1).

La solution est ensuite placée sous agitation magnétique pendant 3h à température ambiante. On obtient alors un sol transparent, constitué de complexes zinc-oxo-acétate, qui reste stable sur une période allant de plusieurs jours à plusieurs semaines suivant la concentration du sol (2).

Puis, le sol est déposé par spin-coating sur un substrat de silicium orienté (100) de surface  $3 \times 3 \text{ cm}^2$ . Ces substrats sont auparavant traités thermiquement à  $500^\circ\text{C}$  pendant 2h afin de former une couche de silice native ( $\text{SiO}_2$ ) uniforme sur tout le substrat, de pyrolyser les éventuelles impuretés et d'hydroxyler la surface (création de terminaisons Si-OH en surface). Cette préparation permet d'avoir

un étalement homogène du sol et un dépôt uniforme sur le substrat. Le substrat de silicium est ensuite placé sur la plaque tournante du spin-coater et une goutte de 300  $\mu\text{L}$  de sol est déposée à sa surface. La plaque tournante est alors mise en rotation à une vitesse de 3000 rpm (rotation par minute) pendant 10s, avec une accélération initiale de 5000 rpm/s. Pendant cette phase de spin-coating, le sol s'étale sur le substrat et l'excès de liquide est évacué sur les bords jusqu'à ce que l'effet centrifuge soit compensé par la viscosité croissante du film. Après évaporation du solvant, un film gel/xérogel homogène est obtenu (3).

Celui-ci est ensuite recuit sous air pendant 10 min à une température  $T_i$  lors d'une phase que l'on notera « traitement intermédiaire » (4).

Cette procédure de dépôt/recuit peut être répétée un certain nombre de fois afin de varier l'épaisseur de la couche (étapes (3) et (4)).

A la fin du procédé, un dernier recuit de 1h, que l'on notera « traitement final », est effectué à une température  $T_f$  (5).

Ces différentes phases de recuit permettent de faire évaporer le solvant, de décomposer les espèces organiques résiduelles et de former une couche cristalline, dense et pure de ZnO (6).

Le procédé conduit ainsi à des couches minces de ZnO reproductibles et homogènes sur des substrats de silicium de 3x3  $\text{cm}^2$  dont on peut voir quelques exemples sur la Figure II-6. En raison de phénomènes d'interférences optiques, la teinte des couches varie en fonction de leur épaisseur et de leur indice de réfraction suivant l'échelle des teintes de Newton<sup>1</sup>. Excepté des effets de bord mineurs, inévitables lors du dépôt en phase liquide, l'homogénéité des teintes observées sur cette figure témoigne de l'uniformité des couches en termes d'indice et d'épaisseur, ceci quelle que soit l'épaisseur déposée.

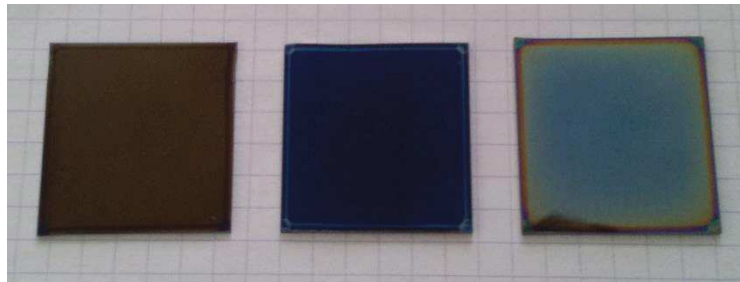


Figure II-6 : Exemples de couches minces de ZnO de différentes épaisseurs déposées sur des substrats de silicium de 3x3  $\text{cm}^2$ . L'indice de réfraction à 633 nm et l'épaisseur, mesurés par ellipsométrie, sont respectivement d'environ 2,0 et, de gauche à droite, d'environ 50, 100 et 145 nm.

### II.1.3.2 Paramètres étudiés

Dans ce chapitre, nous souhaitons contrôler précisément et sur une large gamme les propriétés morphologiques et structurales des couches minces sol-gel de ZnO.

---

<sup>1</sup> La table de correspondance des teintes d'une couche mince de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en fonction de son épaisseur peut être trouvée sur le site : [http://www.htelabs.com/appnotes/si3n4\\_color\\_chart\\_LPCVD\\_silicon\\_nitride.htm](http://www.htelabs.com/appnotes/si3n4_color_chart_LPCVD_silicon_nitride.htm). Cette table peut être également utilisée pour le ZnO car son indice de réfraction est similaire à celui du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

De nombreux travaux dans la littérature ont montré que les propriétés morphologiques et structurales des couches minces sol-gel de ZnO peuvent être influencées par une grande variété de paramètres, tels que la formulation du sol, les conditions de dépôt ou les températures de recuit. Cependant, il ne ressort pas de tendances claires qui montreraient comment contrôler sélectivement ces propriétés. En effet, comme le remarque Znaidi dans sa revue [Znaidi 2010], les différents groupes obtiennent parfois des résultats contradictoires, même lorsque les conditions expérimentales semblent similaires, ce qui rend difficile toute prédiction ou corrélation claire. Par conséquent, il est nécessaire de réaliser des études approfondies afin de parvenir à contrôler le dépôt des couches minces de ZnO. A notre connaissance, aucune étude de ce type n'a été réalisée pour l'instant, en particulier en utilisant le 1-butanol comme solvant.

Les paramètres expérimentaux que nous avons choisi d'étudier sont :

- la concentration en ZAD du sol
- le nombre de dépôts multi-couches
- les températures  $T_i$  et  $T_f$  des traitements thermiques intermédiaires et finaux.

Trois séries d'expériences A, B et C, résumées dans le Tableau II-1, ont été menées.

Tableau II-1 : Valeurs des paramètres expérimentaux variés lors des séries d'expériences A, B et C, soit : la concentration en ZAD du sol [ZAD], le nombre de multi-couches déposées et les températures des traitements thermiques intermédiaires ( $T_i$ ) et finaux ( $T_f$ ).

Série	[ZAD] (mol/L)	Nombre de couches	$T_i$ (°C) 10 min	$T_f$ (°C) 1h
Série A	0,09/0,37/0,75/1	1/2/4/6	540	540
Série B	0,37/0,75/1	1/2/4/6	300+540	540
Série C	1	6	300/440/540	300/440/540

Dans la série A, la concentration en ZAD et le nombre de couches ont été respectivement variés de 0,09 à 1 M et de 1 à 6, tandis que les températures  $T_i$  et  $T_f$  ont été fixées à 540°C.

La série B est similaire à la A à l'exception du traitement intermédiaire qui a été décomposé en deux temps: un premier traitement de 10 min à 300°C, puis un second de 10 min à 540°C. Les séries A et B nous renseigneront donc toutes deux sur l'influence de la concentration en ZAD et du nombre de couches et la comparaison des deux séries nous donnera des informations sur l'effet du traitement intermédiaire.

Enfin, la série C devrait nous renseigner plus précisément sur l'effet de la température, puisque la concentration en ZAD et le nombre de couches ont été respectivement fixés à 1 M et 6, tandis que les températures  $T_i$  et  $T_f$  ont été variées entre 300 et 540°C.

Nous avons ainsi étudié l'influence de ces paramètres expérimentaux sur différentes propriétés opto-géométriques, morphologiques et structurales des couches minces de ZnO. Les propriétés opto-géométriques des couches, soit leur indice de réfraction à 633 nm, et leur épaisseur, ont été déduites par ellipsométrie spectroscopique. Les propriétés morphologiques des films ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB) (vues du dessus et en coupe). En particulier, l'analyse des images MEB en vue de dessus au moyen du logiciel ImageJ permet d'extraire la taille moyenne de grains et le taux de recouvrement de surface des couches minces. Les propriétés structurales ont été

caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) sur un intervalle  $2\theta$  compris entre  $30^\circ$  et  $40^\circ$ , qui comprend les trois pics de diffraction principaux du ZnO (structure wurtzite) : (100), (002) et (101) d'après la fiche ICDD 00-036-1451. A partir des diffractogrammes obtenus, le coefficient de texture selon l'axe  $\vec{c}$  a été calculé par la méthode de Harris [Harris 1952]. De plus, la taille de cristallites perpendiculairement au substrat (à ne pas confondre avec la taille de grains, qui est évaluée parallèlement au substrat, cf. Figure II-7), est déduite à partir de la largeur du pic (002) en appliquant la loi de Scherrer [Klug 1974; Hammond 2001]. Deux expressions de cette loi ont été utilisées selon la définition choisie pour la largeur du pic, largeur à mi-hauteur ou largeur intégrale, et ont été notées méthodes FWHM (Full Width at Half Maximum) ou IB (Integral Breadth). Par ailleurs, des analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles (ATG/ATD) ont été réalisées sur un gel obtenu après séchage d'un sol à 1 M à  $90^\circ\text{C}$  pendant 15h afin d'étudier son comportement lors d'un traitement thermique. Des mesures ATG ont également été menées sur un film mince gel/xérogel, obtenu après dépôt par spin-coating d'un sol à 1 M sur un substrat de silicium. Plus d'informations concernant les méthodes de caractérisation utilisées peuvent être trouvées en annexes.

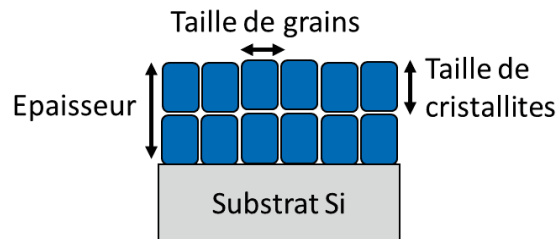


Figure II-7 : Représentation schématique d'une couche mince illustrant la différence entre la taille de grains, la taille de cristallites et l'épaisseur.

Une grande partie des résultats présentés dans ce chapitre a fait l'objet d'un article publié dans *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [Demes 2016].

## II.2 Résultats

### II.2.1 Propriétés opto-géométriques

La Figure II-8 montre comment l'épaisseur du film de ZnO est influencée par la concentration en ZAD et le nombre de couches pour les séries A et B. Pour mémoire, la seule différence entre ces deux séries se situe lors du traitement intermédiaire qui est réalisé en une étape ( $540^\circ\text{C}$ ) pour la série A et en deux étapes ( $300^\circ\text{C}+540^\circ\text{C}$ ) pour la série B.

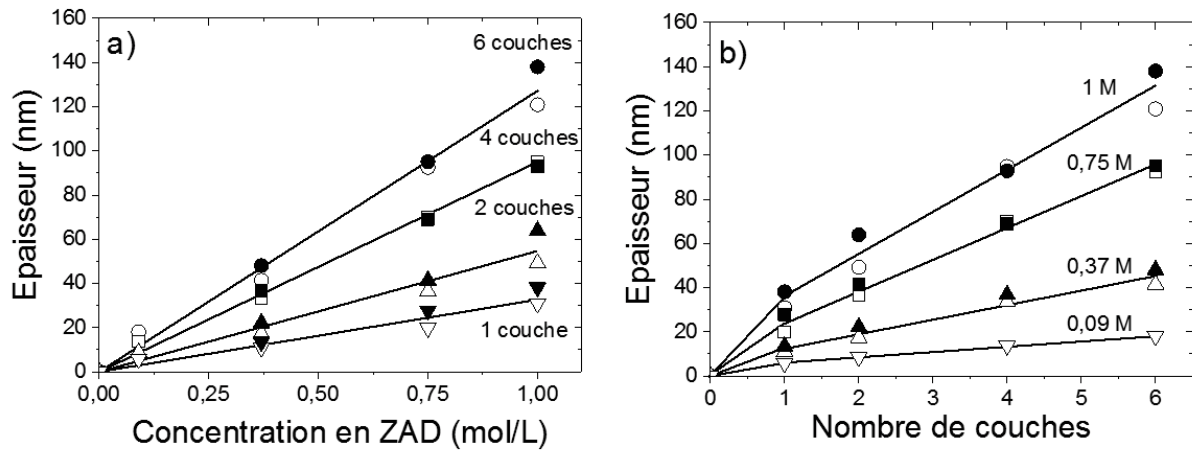


Figure II-8 : Influence de la concentration en ZAD (a) et du nombre de couches (b) sur l'épaisseur du film de ZnO pour les séries A (symboles vides) et B (symboles pleins). Les lignes sont tracées pour guider l'œil.

Pour un nombre de couches donné, l'épaisseur croît linéairement avec la concentration en ZAD (Figure II-8a), illustrant une augmentation linéaire de la quantité de matière déposée. Après dépôt de la première couche, l'épaisseur croît également linéairement avec le nombre de couches déposées ultérieurement (Figure II-8b). En effet, l'incrément d'épaisseur à partir de la seconde couche est plus faible que l'épaisseur de la première couche. Cela suggère que les propriétés de surface du substrat (qui possède une fine couche de silice native de surface) et celles des couches de ZnO influencent différemment l'étalement du sol lors du spin-coating, affectant de ce fait différemment l'épaisseur de la première couche et celle des couches suivantes.

On constate que le traitement intermédiaire supplémentaire à 300°C de la série B n'a pas d'influence significative sur l'épaisseur qui est très proche de celle de la série A.

Dans la suite de ce travail, les propriétés des films seront présentées en fonction de l'épaisseur car cette dernière est un paramètre d'étude pertinent intégrant à la fois les effets de la concentration et du nombre de couches.

La Figure II-9 présente la relation entre l'indice de réfraction à 633 nm de la couche et son épaisseur pour les séries A et B. L'indice de réfraction des couches d'épaisseur inférieure à 20 nm n'est pas présenté, la modélisation des diffractogrammes expérimentaux d'ellipsométrie n'aboutissant pas à des résultats satisfaisants. Il est également à noter une certaine dispersion des valeurs d'indice de réfraction. Ceci est dû au fait que le modèle calcule cet indice pour une seule longueur d'onde (633 nm) alors que l'épaisseur est, quant à elle, issue d'une moyenne sur l'intégralité des longueurs d'onde balayées par ellipsométrie spectroscopique. Toutefois, des tendances claires apparaissent et sont exploitables.

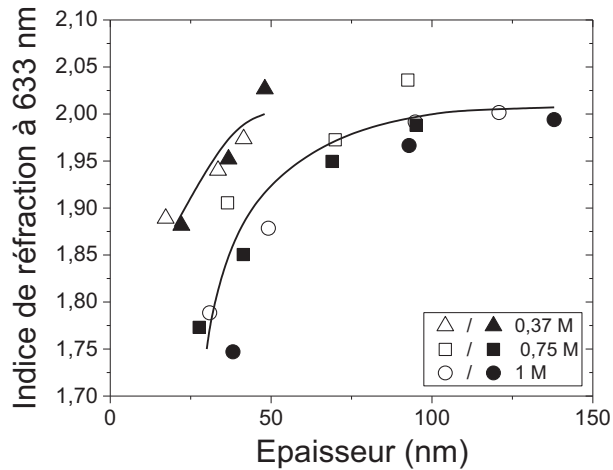


Figure II-9 : Influence de l'épaisseur de la couche sur son indice de réfraction à 633 nm pour les séries A (symboles vides) et B (symboles pleins) pour différentes concentrations du sol. Les lignes sont tracées pour guider l'œil.

L'indice de réfraction augmente graduellement avec l'épaisseur, ce qui suggère une décroissance de la porosité du film au fur et à mesure des dépôts. A partir d'une certaine épaisseur seuil, l'indice atteint un plateau à une valeur d'environ 2,00, ce qui correspond à l'indice du ZnO massif (Coleman 2006). Cela indique que l'on a alors formé des films denses.

Pour de faibles concentrations (0,37 M), l'indice de réfraction est plus élevé pour des épaisseurs moindres en comparaison aux plus fortes concentrations (0,75-1 M), pour lesquelles le comportement est similaire quelle que soit la concentration. Par conséquent, l'épaisseur seuil est inférieure à 50 nm pour 0,37 M, là où elle dépasse 50 nm pour les autres concentrations.

Par ailleurs, on remarque que les différences de traitement thermique intermédiaire entre les séries A et B n'ont pas non plus d'effet significatif sur l'indice de réfraction.

## II.2.2 Propriétés morphologiques

La Figure II-10 illustre des images MEB typiques en vue du dessus, accompagnées de leur histogramme de distribution de taille de grains associé, pour des couches minces de ZnO issues de la série A. Des morphologies similaires sont observées pour la série B, comme nous pourrions le constater par la suite.

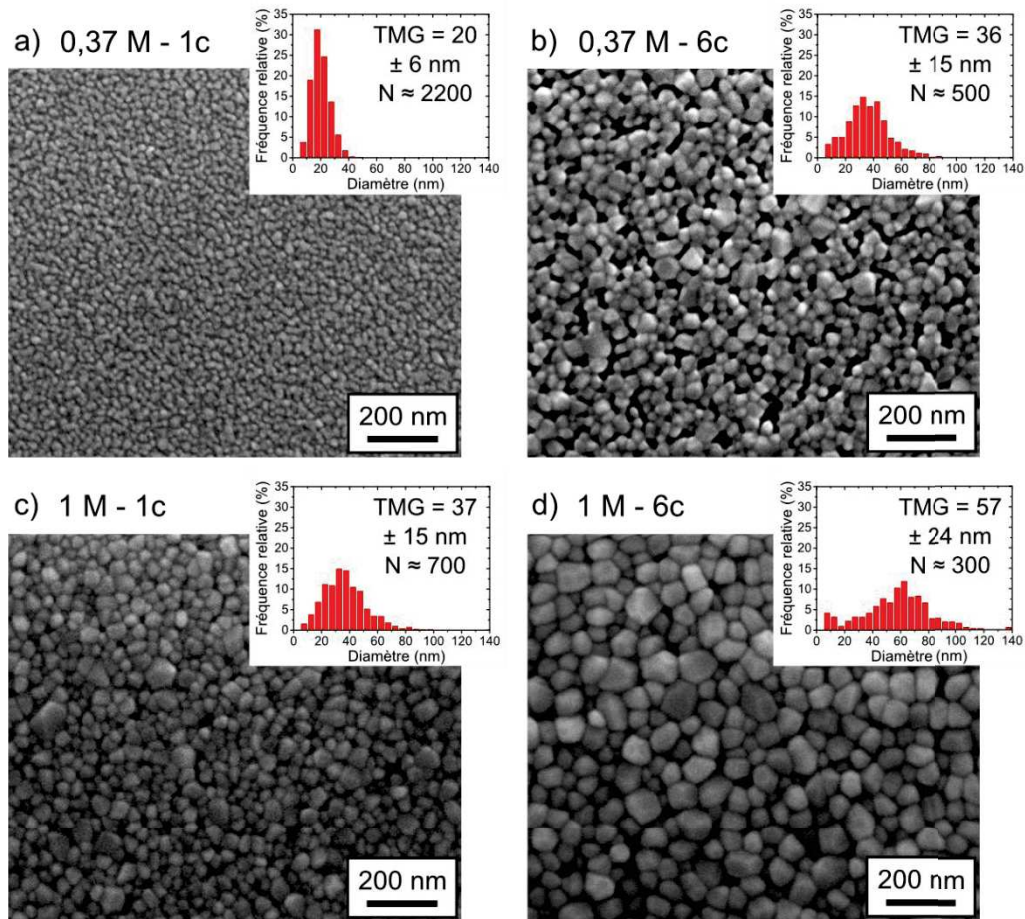


Figure II-10 : Images MEB en vue du dessus et histogrammes de distribution de taille de grains associés pour des couches minces de ZnO issues de la série A. La concentration en ZAD et le nombre de couches correspondant sont les suivants : (a) 0,37 M – 1 couche ; (b) 0,37 M – 6 couches ; (c) 1 M – 1 couche ; (d) 1 M – 6 couches. La taille moyenne de grains (TMG) ainsi que l'écart-type et le nombre de grains analysés (N) sont indiqués sur les histogrammes.

Les films présentent une morphologie granulaire fine et homogène avec des distributions de taille gaussiennes à partir desquelles il est possible de déterminer une taille moyenne de grains comme reporté sur la Figure II-10.

La taille moyenne de grains et la distribution en taille augmentent avec la concentration en ZAD et le nombre de couches. Après dépôt d'une seule couche, à faible concentration (Figure II-10a), on obtient des petits grains finement dispersés avec une faible taille de pores inter-granulaires, tandis qu'à concentration plus élevée (Figure II-10c) des grains plus larges et agrégés avec une taille de pores inter-agrégats plus importante sont observés. Lorsque le nombre de couches déposées augmente (Figure II-10b et d), la porosité inter-granulaire ou inter-agrégats diminue. Par conséquent, la concentration et le nombre de couches affectant fortement l'épaisseur (Figure II-8), cette dernière devrait significativement influencer le taux de recouvrement de surface qui est représenté sur la Figure II-11.

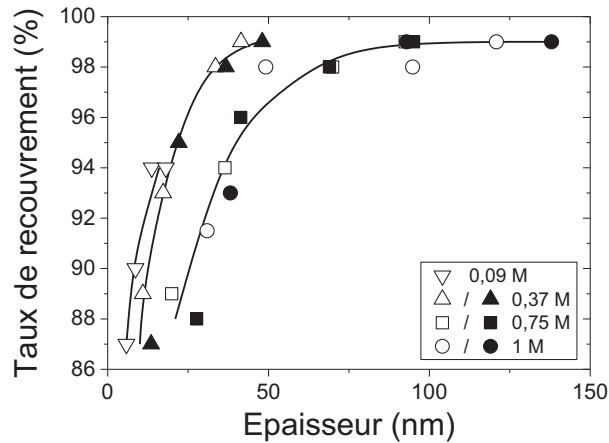


Figure II-11 : Influence de l'épaisseur sur le taux de recouvrement de surface pour les séries A (symboles vides) et B (symboles pleins) pour différentes concentrations de sol. Les lignes sont tracées pour guider l'œil.

Ainsi, le taux de recouvrement augmente avec l'épaisseur jusqu'à atteindre un plateau à 99 % ou plus à partir d'une certaine épaisseur seuil. Une valeur de 100 % n'est jamais rigoureusement atteinte car l'analyse des images prend toujours en compte quelques défauts ponctuels résiduels.

Comme vu précédemment avec l'indice de réfraction, pour une valeur du taux de recouvrement donnée, cette valeur est atteinte pour une épaisseur moindre lorsque la concentration est plus faible ( $\leq 0,37$  M). Par conséquent, l'épaisseur seuil permettant d'atteindre 99 % ou plus de recouvrement est plus faible pour les faibles concentrations ( $\leq 0,37$  M) en comparaison des fortes concentrations ( $\geq 0,75$  M).

Ces tendances similaires entre les variations de l'indice de réfraction et du taux de recouvrement de surface montrent que les effets observés avec l'indice de réfraction sont principalement dus à des changements de porosité de surface, comme illustré avec le taux de recouvrement, et que la porosité volumique au sein des couches est probablement faible. Ainsi, ces résultats suggèrent que les pores de la première couche sont progressivement comblés au cours de la procédure multi-dépôt.

Ces conclusions sont renforcées par les images MEB de films épais (6 couches) vus en coupe et illustrées sur la Figure II-12a et b. En effet, sur ces images, les grains de ZnO ont essentiellement une structure colonnaire qui s'étend sur toute l'épaisseur du film, avec par endroits quelques petits grains sphériques pour l'échantillon de la série A (Figure II-12a). Les colonnes, très compactes, confirment donc la faible porosité volumique pour des films épais.



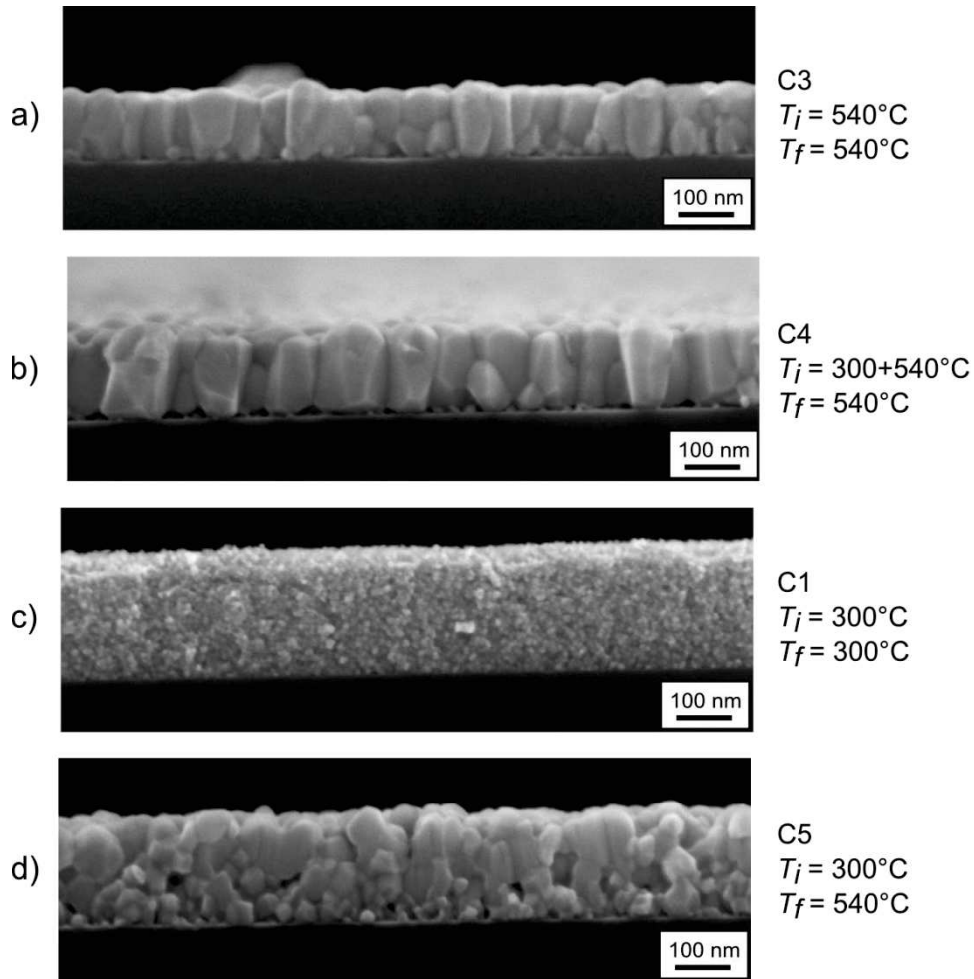


Figure II-12 : Images MEB de films minces de ZnO vus en coupe. Pour les quatre échantillons, la concentration en ZAD et le nombre de couches sont fixés respectivement à 1 M et 6 et seules les températures des traitements thermiques intermédiaires ( $T_i$ ) et finaux ( $T_f$ ) varient comme indiqué sur la figure. a) Série A ou échantillon C3 ; b) série B ou échantillon C4 ; c) échantillon C1 ; d) échantillon C5. Les nomenclatures C<sub>i</sub> correspondent à celles utilisées par la suite dans le Tableau II-2 (page 61).

La taille moyenne de grains obtenue par analyse des images MEB en vue du dessus (Figure II-10) est présentée sur la Figure II-13. Quels que soient la concentration et le nombre de couches, la taille moyenne de grains croît graduellement avec l'épaisseur du film. Cette augmentation est d'abord rapide, puis ralentit progressivement jusqu'à atteindre un plateau. Celui-ci semble être atteint plus rapidement lorsque la concentration est plus faible. En effet, pour une concentration de 0,37 M, la taille moyenne de grains sature autour de 40 nm sur une plage d'épaisseur de 30-50 nm, tandis que pour des concentrations plus élevées (0,75-1 M), la taille moyenne de grains continue d'augmenter légèrement au-delà de cette plage.

Par ailleurs, on remarque une nouvelle fois que la taille moyenne de grains, de même que le taux de recouvrement, ne sont pas influencés de façon significative par les différences de traitement thermique intermédiaire entre les séries A et B.

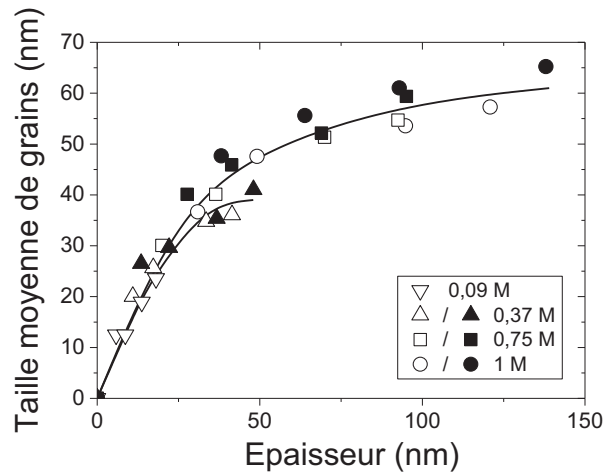


Figure II-13 : Influence de l'épaisseur sur la taille moyenne de grains pour les séries A (symboles vides) et B (symboles pleins) pour différentes concentrations du sol. Les lignes sont tracées pour guider l'œil.

Les tendances illustrées au travers de la Figure II-11 et de la Figure II-13 traduisent une compétition entre l'augmentation de la taille moyenne de grains et le taux de recouvrement, régie par la concentration en ZAD. En effet, à partir du moment où le taux de recouvrement maximum est atteint, la taille moyenne de grains n'augmente plus et réciproquement.

Plusieurs mécanismes peuvent influencer le taux de recouvrement et la taille de grains au cours de la procédure multi-dépôt. D'une part, après chaque nouveau dépôt, la matière déposée peut contribuer soit à faire croître les grains déjà existants, soit à en former de nouveaux dans les pores inter-granulaires. D'autre part, des mécanismes de frittage se produisant durant les traitements thermiques intermédiaires ou finaux peuvent contribuer à faire croître latéralement ou verticalement les grains existants.

D'après les résultats précédents, on peut supposer que les petits pores inter-granulaires observés pour les faibles concentrations sont plus rapidement comblés par la matière nouvellement déposée que les pores inter-agrégats plus larges observés pour les concentrations plus élevées, ce qui expliquerait pourquoi le taux de recouvrement augmente plus rapidement à faible concentration. Par ailleurs, la compacité élevée des agrégats observée pour les concentrations plus élevées peut favoriser les mécanismes de frittage et conduire à une croissance plus importante de la taille de grains qu'à faible concentration où les grains sont plus petits et dispersés. Bien sûr, un frittage peut également avoir lieu dans ce dernier cas mais cela mènerait à une taille de grains plus faible qu'avec une concentration plus élevée.

### II.2.3 Propriétés structurales

La Figure II-14 présente deux diffractogrammes de diffraction des rayons (DRX) typiques de couches minces de ZnO issues des séries A et B. Les trois pics de diffraction principaux du ZnO, (100), (002) et (101) ainsi que le pic du substrat de silicium sont indexés. Un pic de faible intensité situé entre  $32,5$  et  $32,8^\circ$  est également présent. Ce dernier pourrait correspondre à du  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  d'après la fiche ICDD 04-012-2300.

A partir des diffractogrammes DRX, la taille de cristallites et le coefficient de texture selon l'axe  $\vec{c}$  ont respectivement été déterminés par la loi de Scherrer, en utilisant la méthode FWHM ou IB, et par la méthode de Harris (cf. annexes). Pour des films trop fins, l'intensité et la résolution des pics, trop

faibles, les rendent inexploitable. Cependant, comme nous le détaillerons par la suite, les films de la série B présentent des pics (002) plus intenses. Il devient donc possible d'analyser des couches plus fines que celles de la série A. Par conséquent, dans la suite nous présenterons les propriétés structurales de films de ZnO de plus de 20 nm d'épaisseur pour la série B et de plus de 30 (pour la taille de cristallites) ou 40 nm (pour le coefficient de texture) pour la série A.

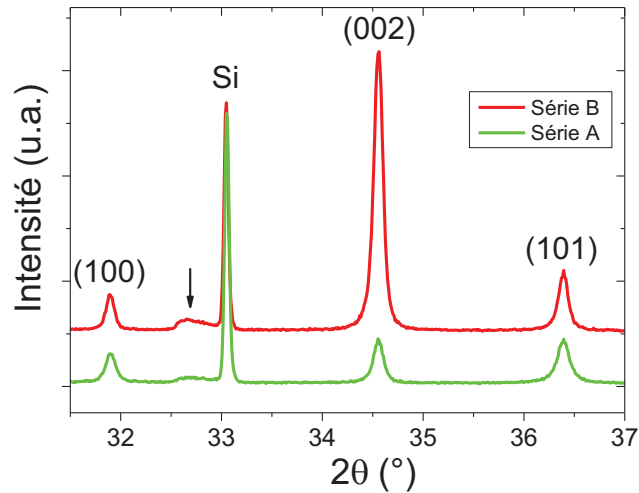


Figure II-14 : Diffractogrammes DRX de couches de ZnO déposées sur un substrat de silicium et issues des séries A et B avec une concentration en ZAD et un nombre de couches de respectivement 1 M et 6. Les trois pics de diffraction principaux du ZnO sont indexés sur la figure ainsi que le pic du substrat de silicium. La flèche indique une phase qui pourrait correspondre au  $Zn(OH)_2$ .

La Figure II-15 montre comment la taille de cristallites, calculée par la méthode FWHM ou IB, est influencée par l'épaisseur pour les séries A et B. La taille de cristallites évaluée, pour rappel, perpendiculairement au substrat, va apporter des informations complémentaires par rapport à la taille moyenne de grains, évaluée parallèlement au substrat. On constate tout d'abord, que, ici aussi, les différences de traitement thermique intermédiaire entre les séries A et B n'influencent pas significativement la taille de cristallites.

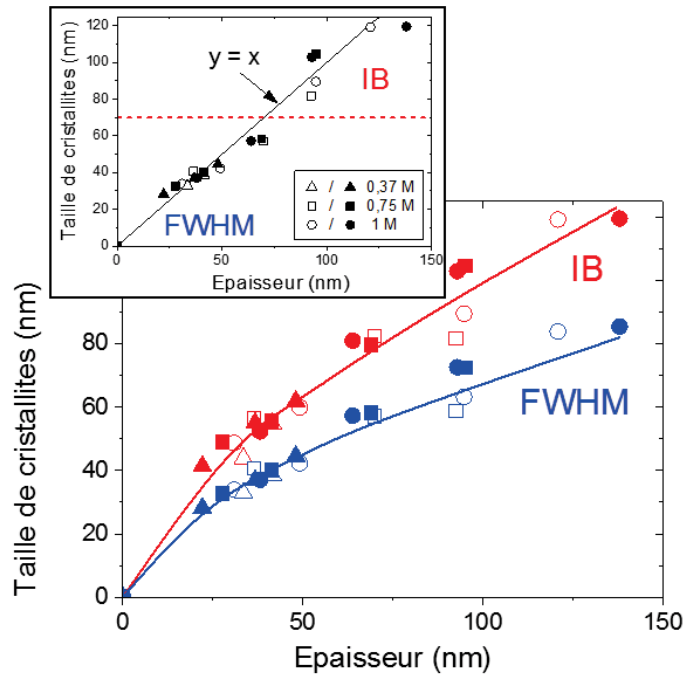


Figure II-15 : Influence de la taille de cristallites déterminée par la méthode FWHM ou IB en fonction de l'épaisseur pour les séries A (symboles vides) et B (symboles pleins) pour différentes concentrations du sol (insert). Les lignes sont tracées pour guider l'œil. La figure en insert reprend la figure principale en n'utilisant de part et d'autre du trait en pointillés seulement la méthode FWHM ou seulement la méthode IB. La droite de pente 1 ( $y = x$ ) a été tracée. Elle correspond au cas où la taille de cristallites est égale à l'épaisseur de la couche.

Quelle que soit la méthode utilisée, FWHM ou IB, la taille de cristallites croît avec l'épaisseur et cette augmentation n'est pas influencée par la concentration en ZAD. Cependant, on observe que les deux méthodes donnent des résultats différents. D'une part, en utilisant la méthode IB pour de faibles épaisseurs, la taille de cristallites apparaît supérieure à l'épaisseur de la couche, ce qui n'a pas de sens. D'autre part, en utilisant la méthode FWHM pour des épaisseurs plus élevées, la taille de cristallites est inférieure à l'épaisseur. Or, les vues en coupe réalisées sur des films épais (Figure II-12a et b) ont montré que les grains de ZnO ont une structure colonnaire qui, à quelques défauts structuraux près, s'étend sur toute l'épaisseur du film. Cela suggère que les films sont constitués de grains possédant une structure monocristalline sur toute l'épaisseur. Par conséquent, la taille de cristallites devrait correspondre à l'épaisseur du film.

Ces différences de résultats entre les méthodes IB et FWHM suggèrent qu'elles doivent être utilisées de façon sélective en fonction de la taille des cristallites. En effet, en général, la méthode IB s'applique pour des cristallites plutôt larges, décrits par des pics d'allure lorentzienne, tandis que pour des plus petits cristallites, décrits par des pics d'allure gaussienne, c'est plutôt la méthode FWHM qui est employée [Klug 1974]. Ainsi, l'insert de la Figure II-15 montre qu'une utilisation sélective de la méthode FWHM en-dessous d'une taille de cristallites seuil d'environ 70 nm (correspondant ici à une épaisseur seuil d'environ 70 nm), et de la méthode IB au-dessus de cette valeur seuil, permet d'obtenir une taille de cristallites correspondant bien à l'épaisseur du film.

Dans tous les cas, la comparaison entre la Figure II-15 et la Figure II-13 montre que la croissance des grains perpendiculairement au substrat est favorisée par rapport à la croissance latérale, ce qui aboutit à une structure colonnaire comme illustré en Figure II-12a et b.

La Figure II-16 montre l'influence de l'épaisseur sur le coefficient de texture selon l'axe  $\vec{c}$  pour les séries A et B.

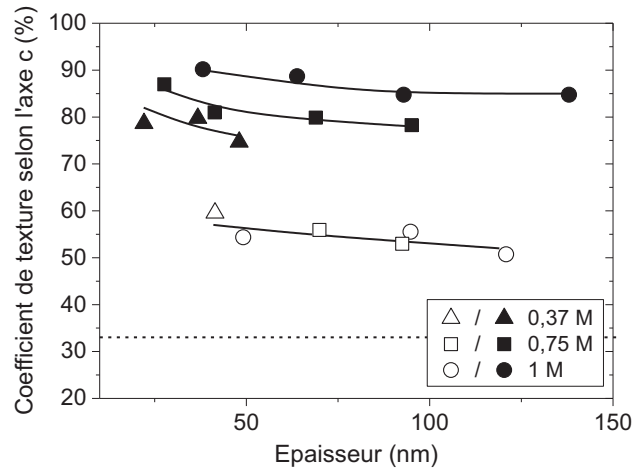


Figure II-16 : Influence de l'épaisseur sur le coefficient de texture selon l'axe  $\vec{c}$  pour les séries A (symboles vides) et B (symboles pleins) pour différentes concentrations de sol. Les lignes sont tracées pour guider l'œil. Le trait en pointillés correspond au coefficient de texture selon l'axe  $\vec{c}$  pour une poudre de ZnO où les grains sont aléatoirement orientés.

Tous les films de ZnO présentent une orientation préférentielle selon l'axe  $\vec{c}$  plus ou moins prononcée par rapport à une poudre où les grains sont aléatoirement orientés. Cette orientation semble légèrement augmenter lorsque l'épaisseur de la couche diminue. Cependant, on ne peut pas exclure que cet effet soit dû à une sous-estimation de l'aire des pics (100) et (101), qui sont très faiblement définis lorsque les films deviennent très fins. Par ailleurs, pour la série B, une augmentation de la concentration en ZAD favorise un coefficient de texture selon l'axe  $\vec{c}$  plus élevé. Cependant, cette tendance n'est pas confirmée par la série A, ce qui peut être dû au faible nombre d'échantillons exploitables pour cette série.

Toutefois, l'effet le plus significatif observé sur la Figure II-16 est celui du type de traitement thermique intermédiaire. En effet, le coefficient de texture selon l'axe  $\vec{c}$  varie entre 50 et 60 % pour la série A et entre 75 et 90 % pour la série B, suivant les effets d'épaisseur ou de concentration en ZAD mentionnés précédemment. Le traitement thermique intermédiaire supplémentaire à 300°C de la série B joue donc un rôle majeur sur l'orientation des grains selon l'axe  $\vec{c}$  puisqu'il fait augmenter significativement le coefficient de texture selon cet axe. Cet effet est d'autant plus remarquable que la température n'avait jusque-là pas eu d'influence sur les propriétés morphologiques et structurales des films. De plus, cela signifie que le coefficient de texture selon l'axe  $\vec{c}$  n'est pas ou peu affecté par ces propriétés, en particulier par la taille de grains ou le taux de recouvrement, mais uniquement par des effets intrinsèques de température qui font l'objet de la partie suivante.

## II.2.4 Influence de la température

La série C a été réalisée afin de mieux comprendre les effets de la température. Dans cette dernière, la concentration en ZAD et le nombre de couches ont été fixés respectivement à 1 M et 6, de sorte à obtenir des films épais, plus faciles à analyser en DRX et en ellipsométrie. Les échantillons ont été

soumis à cinq conditions de traitement thermique différentes qui sont résumées dans le Tableau II-2 en même temps que les propriétés morphologiques et structurales des films correspondants.

Tableau II-2: Valeurs des températures des traitements intermédiaires ( $T_i$ ) et finaux ( $T_f$ ) étudiées dans la série C où la concentration et le nombre de couches ont été fixés respectivement à 1 M et 6 et propriétés des films correspondants. Dans l'ordre : épaisseur, indice de réfraction à 633 nm, taux de recouvrement de surface, taille moyenne de grains (TMG), taille de cristallites (méthode FWHM pour C1, C2, C5 et IB pour C3 et C4) et coefficient de texture selon l'axe  $\vec{c}$ .

Série C #	$T_i$ (°C) 10 min	$T_f$ (°C) 1h	Épaisseur (nm)	Indice de réfraction	Taux de recouv. (%)	TMG (nm)	Taille de cristallites (nm)	Coefficient de texture (%)
C1	300	300	156	1,85	95	≈10	10	94
C2	440	440	145	1,92	94	45	43	76
C3	540	540	121	2,00	99	57	119	51
C4	300+540	540	138	2,00	99	65	120	85
C5	300	540	143	1,90	97	49	42	100

Pour des températures de traitements intermédiaires et finaux identiques (C1 à C3), ce tableau montre qu'une élévation de température provoque à la fois une diminution de l'épaisseur et une augmentation de l'indice de réfraction, du taux de recouvrement, de la taille moyenne de grains et de la taille de cristallites. En particulier, contrairement à ce qui a été observé dans la Figure II-9, où les variations de l'indice de réfraction étaient dues à des changements de porosité de surface, l'augmentation de l'indice associée à la diminution de l'épaisseur observée ici indique que la porosité volumique diminue lorsque la température augmente. Autrement dit, l'élévation de température provoque une densification du film dans la direction perpendiculaire au substrat. Ces données montrent que les mécanismes de croissance et de densification des grains ne sont pas seulement sensibles à la procédure de multi-dépôt, comme cela a été montré dans la partie précédente, mais aussi à la température de traitement. Cependant, en faisant varier simultanément les propriétés morphologiques et structurales des films, la température ne permet pas un contrôle sélectif des propriétés. C'est pour cette raison que seuls quelques échantillons ponctuels ont été réalisés pour la série C.

Pour une température de traitement final fixée à 540°C, le Tableau II-2 montre qu'en faisant un traitement intermédiaire à 300°C (C5) au lieu de 540°C (C3), la croissance des grains et des cristallites activée thermiquement, est considérablement réduite. Il en va de même pour la densification du film, comme l'illustrent notamment l'épaisseur plus élevée et l'indice de réfraction plus faible pour l'échantillon C5.

Les images MEB vues en coupe de la Figure II-12 viennent appuyer et compléter ces observations. Sur la Figure II-12a (échantillon C3) et b (échantillon C4), lorsque les traitements intermédiaires et finaux impliquent en partie ou totalement une température de 540°C, les grains croissent de façon colonnaire au cours de la procédure multi-dépôt. En revanche, sur la Figure II-12d (échantillon C5), lorsqu'on utilise une  $T_i$  de 300°C, en conservant  $T_f$  à 540°C, on perd la structure colonnaire et on obtient des grains assez hétérogènes en taille et en forme avec quelques pores inter-granulaires marqués. De plus, sur la Figure II-12c (échantillon C1), lorsque  $T_i$  et  $T_f$  sont égales à 300°C, on obtient une distribution uniforme de petits grains isotropes sur toute l'épaisseur du film. L'analyse des échantillons C1 et C5 montre donc que (i) pour une  $T_i$  faible, de petits grains isotropes sont formés

après chaque dépôt et que (ii) les mécanismes de frittage induits par une  $T_f$  de 540°C provoquent la croissance de ces petits grains mais que ce frittage final ne permet pas d'obtenir une structure colonnaire. Une croissance non-colonnaire des grains en l'absence de traitement intermédiaire à 540°C est confirmée par les valeurs proches de la taille de grains (parallèlement à la surface) et de la taille de cristallites (perpendiculairement au substrat) pour les échantillons C1, C2 et C5 du Tableau II-2.

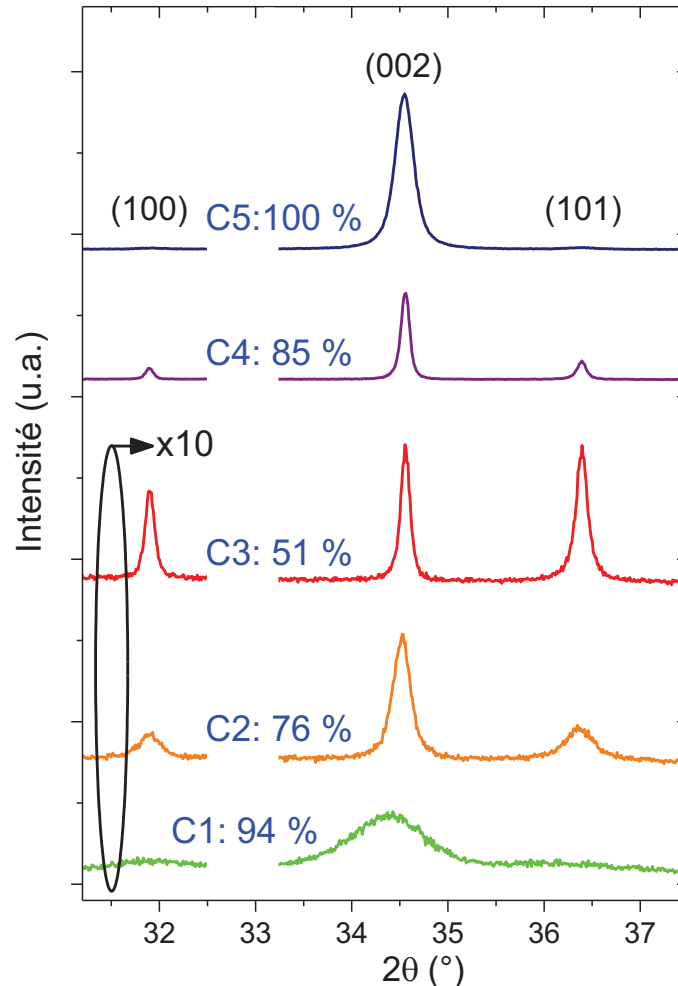


Figure II-17 : Diffractogrammes DRX de films de ZnO issus de la série C (voir Tableau II-2). Les conditions de traitements thermiques intermédiaires/finaux sont : 300°C/300°C (C1), 440°C/440°C (C2), 540°C/540°C (C3), 300°C+540°C/540°C (C4) et 300°C/540°C (C5). L'intensité des diffractogrammes des échantillons C1, C2 et C3 a été multipliée par 10. Le pic du silicium à environ 33° a été supprimé pour plus de clarté. Les coefficients de texture selon l'axe  $\vec{c}$  sont également indiqués.

La propriété la plus remarquable illustrée dans le Tableau II-2 est l'évolution du coefficient de texture selon l'axe  $\vec{c}$ . Les diffractogrammes DRX correspondants sont présentés sur la Figure II-17. D'une part, on observe que pour des  $T_i$  et  $T_f$  identiques (C1, C2, C3), le coefficient de texture selon l'axe  $\vec{c}$  décroît graduellement lorsque la température augmente de 300 à 540°C. On peut noter que pour une température de 300°C (C1), le coefficient de texture selon l'axe  $\vec{c}$  atteint une valeur particulièrement élevée de 94 %. D'autre part, lorsque  $T_i$  et  $T_f$  valent respectivement 300 et 540°C (C5), un coefficient de texture maximal selon l'axe  $\vec{c}$  de 100 % est obtenu. Ces résultats montrent donc qu'une croissance colonnaire n'est pas indispensable pour obtenir des films fortement orientés

selon l'axe  $\vec{c}$ , puisque les meilleurs coefficients de texture sont obtenus avec les films présentant des grains isotropes (échantillons C1 et C5).

## II.3 Discussion

### II.3.1 Rôle des traitements thermiques

De nombreux processus de croissance de grains et d'orientation préférentielle selon l'axe  $\vec{c}$  peuvent avoir lieu durant les phases de dépôt et de traitement thermique de films de ZnO, tels que des processus de nucléation préférentielle, de fusion granulaire, de diffusion atomique entre plans cristallographiques ou entre grains, ou de coalescence [Kajikawa 2006]. Ceux-ci dépendent à leur tour des conditions d'élaboration.

Comme l'explique Znaidi dans sa revue [Znaidi 2010], la croissance des grains et l'orientation préférentielle selon l'axe  $\vec{c}$  des films sol-gel de ZnO sont influencés par de nombreux paramètres expérimentaux. En particulier, les températures de pré-traitement (noté traitement intermédiaire dans notre cas) ou de post-traitement (traitement final dans notre cas) thermique jouent un rôle clé, qui peut être modulé par les effets d'autres paramètres. Cette influence complexe des conditions expérimentales peut expliquer en partie la grande variété de résultats, parfois contradictoires, obtenus dans la littérature, où des films de ZnO fortement, faiblement ou même aléatoirement orientés sont décrits. Cependant, selon Znaidi, malgré cette vaste diversité de résultats trouvés dans la littérature, des tendances générales semblent émerger pour optimiser l'orientation selon l'axe  $\vec{c}$  des films sol-gel de ZnO [Znaidi 2010]. Tandis qu'une température de post-traitement thermique élevée est généralement requise afin d'achever la décomposition et l'élimination des espèces organiques et optimiser les propriétés structurales des films, le pré-traitement thermique est annoncé comme étant le facteur le plus important influençant l'orientation selon l'axe  $\vec{c}$ . Sa température est censée être relativement faible tout en restant supérieure à la température d'ébullition et/ou de décomposition du solvant, des additifs et des précurseurs de zinc utilisés. Ces hypothèses s'appuient sur plusieurs mécanismes proposés dans la littérature.

Fujihara suggère que l'orientation selon l'axe  $\vec{c}$  est régie par la nucléation hétérogène et la croissance à l'interface film/substrat et que ce mécanisme devrait être favorisé lorsque le traitement thermique est effectué à faible température [Fujihara 2001]. Greene propose un mécanisme basé sur l'orientation préliminaire de cristallites d'acétate de zinc qui se décomposent en cristallites de ZnO orientés selon l'axe  $\vec{c}$  à une faible température de 350°C [Greene 2005]. Ohyama explique qu'un solvant à température d'ébullition élevée (comme le 2-méthoxyéthanol qu'ils ont utilisé dans leur travail) combiné à une température de cristallisation basse (300°C) laissent suffisamment de temps aux films pour se relaxer structurellement avant la cristallisation, aboutissant à des films denses qui favorisent une orientation selon l'axe  $\vec{c}$ . A plus haute température, en revanche, la relaxation structurale n'a pas le temps de s'effectuer entièrement avant le début de la cristallisation, ce qui conduit à des films moins bien orientés selon l'axe  $\vec{c}$  [Ohyama 1997].

Les études extensives décrites dans ce chapitre complètent et appuient ces hypothèses issues de la littérature. En effet, le Tableau II-2 et la Figure II-17 montrent que pour des températures de traitements intermédiaires et finaux identiques, le coefficient de texture selon l'axe  $\vec{c}$  croît lorsque la température diminue de 540 à 300°C. De plus, pour une même température de traitement final de 540°C, la Figure II-16 montre que le coefficient de texture selon l'axe  $\vec{c}$  augmente significativement



lorsque le traitement intermédiaire comporte une étape à 300°C. Par ailleurs, on peut souligner la concordance entre nos résultats, basés sur l'utilisation d'un solvant à haute température d'ébullition, le 1-butanol, et ceux d'Ohyama [Ohyama 1997] qui a utilisé le 2-méthoxyéthanol dont les propriétés sont comparables.

Afin de mieux appréhender les effets de la température, des analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles (ATG/ATD) ont été réalisées. Dans ce but, un sol 1 M a été partiellement séché à 90°C pendant 15h de façon à obtenir un gel/xérogel (voir Figure II-1). Ce dernier est placé dans l'appareil d'ATG/ATD où il est chauffé de 20 à 600°C avec une rampe de 5°C/min. La perte de masse et le flux thermique enregistrés au cours de la montée en température sont présentés sur la Figure II-18. On constate que pratiquement aucune perte de masse n'est à noter en-dessous de 160°C. Une perte de masse importante est ensuite observée entre 160 et 250°C, suivie de deux pertes plus faibles entre 250 et 330°C et entre 330 et 470°C. La perte de masse entre 160 et 330°C est accompagnée de plusieurs pics endothermiques, dont le plus intense se produit à 240°C. Entre 330 et 470°C, un pic exothermique large et intense, dont le maximum se situe à 420°C, est observé. Ces données sont en accord avec celles trouvées dans la littérature pour des gels à base de ZAD, où les pertes de masse principales se produisent entre 200 et 500°C avec un pic exothermique se situant entre 400 et 500°C [Fujihara 2001; Greene 2005; Lee 2003].

En s'appuyant sur les descriptions faites dans la littérature, la Figure II-18 peut être analysée de la manière suivante. On s'attend à ce que les espèces volatiles contenues dans le gel, c'est-à-dire l'eau, le 1-butanol et le MEA, dont les températures d'ébullition sont respectivement de 100°C, 117°C et 171°C, s'évaporent durant les premiers instants de la montée en température. Cependant, comme quasiment aucune perte de masse n'est observée en-dessous de 160°C, cela suggère que les espèces volatiles se sont évaporées en grande partie lors de l'étape de séchage du gel, réalisée avant l'analyse. De plus, on suppose que des transformations chimiques ont lieu lors du séchage du gel et lors de la montée en température. Par exemple, le 1-butanol peut réagir avec le ZAD pour former des groupes alcoxy (butoxy) plutôt stables. Les groupes acétate, butoxy ainsi que le MEA peuvent aussi s'oxyder au cours de la chauffe pour former des espèces intermédiaires plus stables (carboxylate, carbonate...) qui se décomposent à plus haute température. Les pertes de masse successives et leur endothermes associés entre 160 et 330°C peuvent donc être attribuées à une décomposition graduelle de ces espèces et à l'évaporation des produits volatils générés. La perte de masse finale entre 330 et 470°C, associée au pic exothermique intense, est probablement due à la combustion finale de ces espèces et à la formation de ZnO cristallin pur.

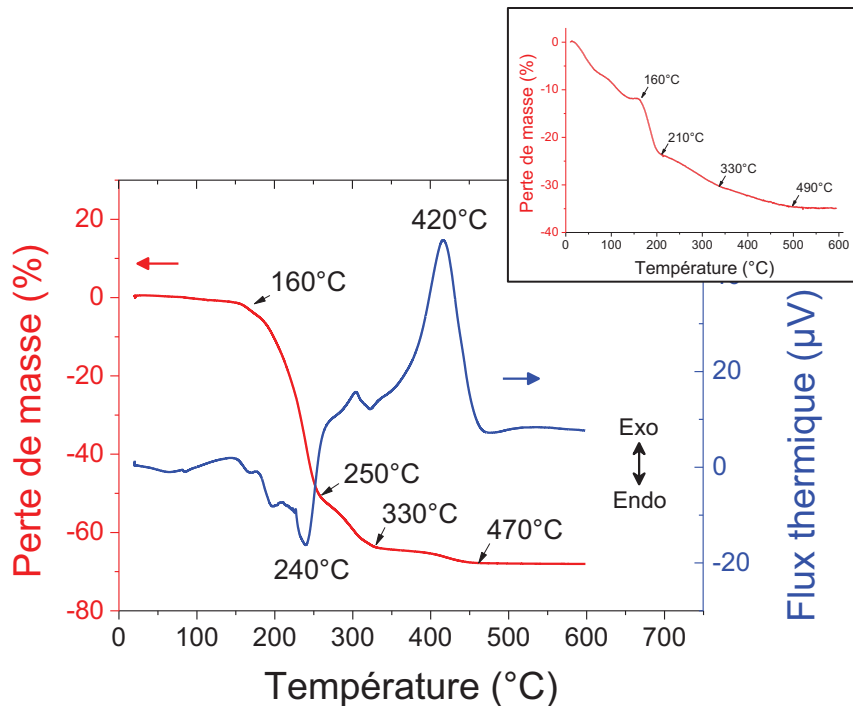


Figure II-18 : Caractéristiques ATG/ATD d'un gel obtenu à partir d'un sol séché à 90°C avant l'analyse. En insert : caractéristique ATG d'un film mince xérogel déposé sur un substrat de silicium.

Toutefois, comme une grande partie des espèces volatiles se sont probablement évaporées lors du séchage du gel avant l'analyse, les courbes de la Figure II-18 ne sont peut-être pas tout à fait représentatives des phénomènes se produisant dans le cas d'une couche mince. C'est pourquoi une analyse ATG a également été effectuée sur un film mince xérogel obtenu après dépôt du sol par spin-coating sur un substrat de silicium. Comme illustré dans l'insert de la Figure II-18, des pertes de masse sont d'abord observées en-dessous de 160°C. Elles peuvent être attribuées à une évaporation successive de l'eau, du 1-butanol et du MEA. Cela signifie que contrairement au gel séché, une importante quantité d'espèces volatiles sont encore présentes dans le film. Ensuite, on observe une perte de masse marquée entre 160 et 210°C, suivie de deux plus faibles respectivement entre 210 et 330°C et entre 330 et 490°C. Ces données, qui concordent bien avec celles du gel, illustrent la décomposition progressive des espèces intermédiaires entre 160 et 330°C, suivies de la combustion et de la cristallisation finales entre 330 et 490°C.

Pour résumer, ces analyses confirment les déclarations issues de la littérature exposées précédemment en montrant que la cristallisation nécessite la décomposition et l'évaporation complètes des espèces organiques, ces dernières se déroulant essentiellement en-dessous de 300°C. Ce travail montre que ces conclusions sont aussi valables lorsque le 1-butanol est utilisé comme solvant. Enfin, ces analyses ATG/ATD sont en accord avec nos analyses DRX (Figure II-17), ainsi qu'avec celles d'autres auteurs. Toutes ces analyses montrent que les films sol-gel de ZnO peuvent cristalliser à des températures relativement basses de l'ordre de 300°C, y compris en utilisant du 1-butanol.

### II.3.2 Caractéristiques morphologiques et structurales

Le point le plus intrigant de cette étude concerne l'absence de relation entre la morphologie des films illustrée sur les vues en coupe de la Figure II-12 et leur orientation selon l'axe  $\vec{c}$  (Figure II-16 et Figure II-17). Les films des séries A et B présentent une structure essentiellement colonnaire (Figure II-12a et b) mais leur coefficient de texture selon l'axe  $\vec{c}$  reste inférieur à 90 %. A l'inverse, une forte orientation selon l'axe  $\vec{c}$  est obtenue après un traitement intermédiaire à 300°C et un traitement final à 300 ou 540°C (échantillons C1 et C5 du Tableau II-2), mais les films correspondants ne présentent pas de structure colonnaire (Figure II-12c et d). Afin d'expliquer ces résultats peu conventionnels, quelques mécanismes s'appuyant sur la littérature sont présentés dans la suite.

Les séries A et B comportent une étape à 540°C lors du traitement intermédiaire. D'après les mécanismes de croissance/orientation issus de la littérature et décrits précédemment, une température élevée de 540°C n'est pas censée favoriser une bonne orientation selon l'axe  $\vec{c}$  à l'issue du dépôt d'une première couche de ZnO. Au cours de la procédure multi-dépôt, après dépôt de nouvelles couches, de nouveaux grains sont formés. Ces grains sont susceptibles de fritter avec les grains formés précédemment pendant le traitement intermédiaire à 540°C, conduisant à une structure colonnaire (Figure II-12a et b). Cependant, l'orientation cristallographique de ces colonnes dépend de l'orientation des cristallites initialement formés, impliquant alors une forme de croissance épitaxiale sur ces grains d'orientations variées. En conséquence, les colonnes croissent verticalement mais pas nécessairement selon l'axe  $\vec{c}$ . Cette description est en accord avec un mécanisme de croissance de colonnes verticales mais pas nécessairement orientées selon l'axe  $\vec{c}$  décrit par Kajikawa [Kajikawa 2006]. Tout d'abord, ce mécanisme peut expliquer la faible orientation selon l'axe  $\vec{c}$  de la série A, illustrée sur la Figure II-16, où le traitement intermédiaire est effectué à 540°C. Ensuite, l'effet bénéfique d'un traitement intermédiaire à 300°C peut expliquer pourquoi les grains initialement formés et les colonnes obtenues ensuite sont mieux orientées selon l'axe  $\vec{c}$  pour la série B, même si cette orientation semble limitée par le second traitement intermédiaire à 540°C.

Lorsque le traitement intermédiaire est effectué à seulement 300°C, de petits grains isotropes sont formés après chaque dépôt et un traitement final à 300°C n'est pas suffisant pour promouvoir le frittage des grains (échantillon C1 du Tableau II-2, Figure II-12c). Cependant, les films obtenus sont fortement orientés selon l'axe  $\vec{c}$ . D'une part, cette observation est en accord avec les discussions précédentes montrant l'effet bénéfique d'un traitement thermique à faible température sur la texture. D'autre part, après chaque dépôt et traitement à 300°C, l'accord de maille mutuel (« mutual matching ») des plans non-polaires du ZnO entre grains voisins peut aussi contribuer à l'orientation selon l'axe  $\vec{c}$ , comme proposé par Znaidi [Znaidi 2003b]. Dans ce cas, le mécanisme n'impliquerait pas un frittage des grains et une croissance colonnaire mais seulement une orientation de grains mutuelle.

Enfin, nous avons observé qu'après un traitement intermédiaire à seulement 300°C, un traitement final à 540°C promeut le frittage des petits grains précédemment formés, sans induire pour autant une structure colonnaire mais en accentuant l'orientation selon l'axe  $\vec{c}$  dans les grains plus larges obtenus (échantillon C5 du Tableau II-2, Figure II-12d). Dans ce cas, on peut supposer que le frittage renforce le mécanisme d'accord de maille mutuel des plans non-polaires du ZnO proposé par Znaidi, conduisant à des films parfaitement orientés selon l'axe  $\vec{c}$  mais sans structure colonnaire.

Pour résumer, les effets de morphologie et de texture selon l'axe  $\vec{c}$  en fonction des différents traitements thermiques étudiés dans ce chapitre sont schématisés sur la Figure II-19.

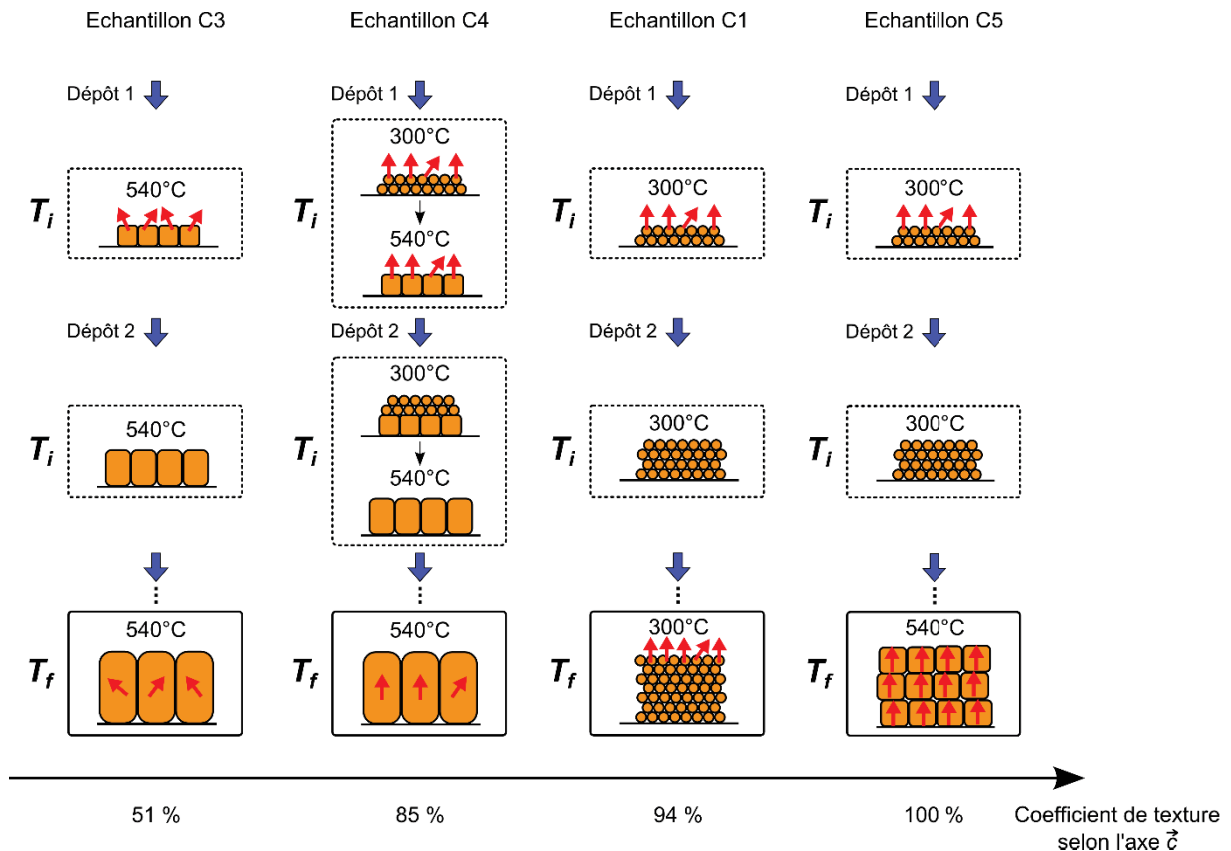


Figure II-19 : Représentation schématique des mécanismes de croissance des grains en fonction des différents traitements thermiques. En particulier, les cas des échantillons C1, C3, C4 et C5 du Tableau II-2 sont représentés. Les flèches rouges représentent l'orientation des grains selon l'axe  $\vec{c}$ .

## II.4 Conclusion

Dans ce chapitre, des films sol-gel de ZnO homogènes et reproductibles ont été déposés avec succès par une procédure sol-gel multi-dépôt en utilisant le 1-butanol comme solvant. Les influences respectives de la concentration en ZAD, du nombre de couches et des conditions de traitement thermique sur les propriétés morphologiques et structurales des films ont été étudiées en détail. Différents processus physiques se produisant à l'interface film/substrat et entre les grains ont été avancés pour expliquer comment les paramètres expérimentaux influencent la croissance et l'orientation cristallographique des films de ZnO ainsi que leurs propriétés morphologiques et structurales.

Finalement, l'analyse de ces études nous permet de contrôler précisément, sélectivement, et sur une large gamme, les propriétés morphologiques et structurales des films sol-gel de ZnO. En particulier, la taille moyenne de grains, le taux de recouvrement de surface et le coefficient de texture selon l'axe  $\vec{c}$ , ont pu être variés respectivement de 10 à 60 nm, de 87 à 99 % et de 50 à 100 %. Ces trois propriétés nous intéressent particulièrement car elles sont susceptibles d'influencer la croissance des NFs de ZnO. Par ce contrôle sélectif des propriétés de la couche d'amorce de ZnO sol-gel, nous

espérons pouvoir faire varier la morphologie des NFs sur une large gamme et étudier en détail l'influence respective de ces propriétés sur la croissance des NFs.

## Références

- Ambrožič, G., Škapin, S.D., Žigon, M. & Orel, Z.C., 2010. The synthesis of zinc oxide nanoparticles from zinc acetylacetonate hydrate and 1-butanol or isobutanol. *Journal of Colloid and Interface Science*, 346(2), pp.317–323.
- Bae, H.Y. & Choi, G.M., 1999. Electrical and reducing gas sensing properties of ZnO and ZnO–CuO thin films fabricated by spin coating method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 55, pp.47–54.
- Bahadur, H., Srivastava, A.K., Sharma, R.K. & Chandra, S., 2007. Morphologies of Sol–Gel Derived Thin Films of ZnO Using Different Precursor Materials and their Nanostructures. *Nanoscale Research Letters*, 2(10), pp.469–475.
- Bahnemann, D., 1987. Preparation and characterization of quantum size zinc oxide: a detailed spectroscopic study. *Journal of Physical Chemistry*, pp.3789–3798.
- Brinker, C.J. & Scherer, G.W., 1990. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol- Gel Processing*, San Diego: Academic Press.
- Brouri, T., 2011. *Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO*. Thèse de l'Université Paris-Est.
- Caglar, Y., Ilican, S., Caglar, M., Yakuphanoglu, F., Wu, J., Gao, K., Lu, P. & Xue, D., 2009. Influence of heat treatment on the nanocrystalline structure of ZnO film deposited on p-Si. *Journal of Alloys and Compounds*, 481(1–2), pp.885–889.
- Coleman, V.A. & Jagadish, C., 2006. Basic Properties and Applications of ZnO. In C. Jagadish & S. J. Pearton, eds. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*. Oxford: Elsevier, pp. 1–20.
- Demes, T., Ternon, C., Riassetto, D., Roussel, H., Rapenne, L., Gélard, I., Jimenez, C., Stambouli, V. & Langlet, M., 2016. New insights in the structural and morphological properties of sol-gel deposited ZnO multilayer films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 95, pp.43–55.
- Dutta, M., Mridha, S. & Basak, D., 2008. Effect of sol concentration on the properties of ZnO thin films prepared by sol–gel technique. *Applied Surface Science*, 254(9), pp.2743–2747.
- Fujihara, S., Sasaki, C. & Kimura, T., 2001. Crystallization behavior and origin of c-axis orientation in sol–gel-derived ZnO:Li thin films on glass substrates. *Applied Surface Science*, 180(3–4), pp.341–350.
- Gâté, V., 2013. *Ecriture de motifs périodiques submicrométriques sur films TiO2 sol-gel par lithographie interférométrique dynamique sur de grandes surfaces*. Thèse de l'Université de Saint-Etienne.
- Gorla, C.R., Emanetoglu, N.W., Liang, S., Mayo, W.E., Lu, Y., Wraback, M. & Shen, H., 1999. Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (0112) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 85(5), p.2595.
- Greene, L.E., Law, M., Tan, D.H., Montano, M., Goldberger, J., Somorjai, G. & Yang, P., 2005. General Route to Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Textured ZnO Seeds. *Nano Letters*, 5(7), pp.1231–1236.
- Gros, L., 2013. *Etude morphologique et structurale de couches de germination pour la croissance de nanofils d'oxyde de zinc*, Rapport de stage de Master 2 (ENSICAEN).
- Hagendorfer, H., Lienau, K., Nishiwaki, S., Fella, C.M., Kranz, L., Uhl, A.R., Jaeger, D., Luo, L., Gretener, C., Buecheler, S., Romanyuk, Y.E. & Tiwari, A.N., 2014. Highly transparent and conductive ZnO:

- Al thin films from a low temperature aqueous solution approach. *Advanced Materials*, 26(4), pp.632–636.
- Hammond, C., 2001. *The Basics of Crystallography and Diffraction (2nd edn)*, Oxford University Press.
- Harris, G.B., 1952. X. Quantitative measurement of preferred orientation in rolled uranium bars. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 43(336), pp.113–123.
- He, X., Guo, H., Chen, J., Wang, W., Xuan, W., Xu, Y. & Luo, J., 2014. Bendable ZnO thin film surface acoustic wave devices on polyethylene terephthalate substrate. *Applied Physics Letters*, 104(21), pp.1–5.
- Hu, Z., Oskam, G. & Searson, P.C., 2003. Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 263(2), pp.454–460.
- Kajikawa, Y., 2006. Texture development of non-epitaxial polycrystalline ZnO films. *Journal of Crystal Growth*, 289(1), pp.387–394.
- Klug, H.P. & Alexander, L.E., 1974. *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials* 2nd ed., New York: Wiley-Interscience.
- Lee, J.-H., Ko, K.-H. & Park, B.-O., 2003. Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol–gel method. *Journal of Crystal Growth*, 247(1–2), pp.119–125.
- Li, Y. V., Ramirez, J.I., Sun, K.G. & Jackson, T.N., 2013. Low-voltage double-gate ZnO thin-film transistor circuits. *IEEE Electron Device Letters*, 34(7), pp.891–893.
- Lv, J., Gong, W., Huang, K., Zhu, J., Meng, F., Song, X. & Sun, Z., 2011. Effect of annealing temperature on photocatalytic activity of ZnO thin films prepared by sol–gel method. *Superlattices and Microstructures*, 50(2), pp.98–106.
- Matsubara, K., Fons, P., Iwata, K., Yamada, A., Sakurai, K., Tampo, H. & Niki, S., 2003. ZnO transparent conducting films deposited by pulsed laser deposition for solar cell applications. *Thin Solid Films*, 431–432(3), pp.369–372.
- McPeak, K.M. & Baxter, J.B., 2009. ZnO Nanowires Grown by Chemical Bath Deposition in a Continuous Flow Microreactor. *Crystal Growth and Design*, 9(10), pp.4538–4545.
- Niederberger, M. & Pinna, N., 2009. *Metal oxide nanoparticles in organic solvents: synthesis, formation, assembly and application*, Springer.
- Nishio, K., Miyake, S., Sei, T., Watanabe, Y. & Tsuchiya, T., 1996. Preparation of highly oriented thin film exhibiting transparent conduction by the sol-gel process. *Journal of Materials Science*, 31(14), pp.3651–3656.
- Ohyama, M., Kouzuka, H. & Yoko, T., 1997. Sol-gel preparation of ZnO films with extremely preferred orientation along (002) plane from zinc acetate solution. *Thin Solid Films*, 306(1), pp.78–85.
- Ohyama, M., Kozuka, H., Yoko, T. & Sakka, S., 1996. Preparation of ZnO Films with Preferential Orientation by Sol-Gel Method. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 104(1208), pp.296–300.
- Okamura, T., Seki, Y., Nagakari, S. & Okushi, H., 1992a. Junction Properties and Gap States of ZnO Thin Film Prepared by Sol-Gel Process. *Japanese Journal of Applied Physics*, 31(Part 1, No. 9B), pp.3218–3220.
- Okamura, T., Seki, Y., Nagakari, S. & Okushi, H., 1992b. Preparation of n-ZnO/p-Si Heterojunction by Sol-Gel Process. *Japanese Journal of Applied Physics*, 31(Part 2, No. 6B), pp.L762–L764.

- Pauptorté, T. & Lincot, D., 2000. Electrodeposition of semiconductors for optoelectronic devices: Results on zinc oxide. *Electrochimica Acta*, 45(20), pp.3345–3353.
- Rey, G., 2012. *Etude d'oxydes métalliques nanostructurés (ZnO, SnO<sub>2</sub>) pour applications photovoltaïques notamment oxydes transparents conducteurs*. Thèse de l'Université de Grenoble.
- Reyes, P.I., Ku, C.-J., Duan, Z., Lu, Y., Solanki, A. & Lee, K.-B., 2011. ZnO thin film transistor immunosensor with high sensitivity and selectivity. *Applied Physics Letters*, 98(17), p.173702.
- Sahay, P.P., 2005. Zinc oxide thin film gas sensor for detection of acetone. *Journal of Materials Science*, 40(16), pp.4383–4385.
- Solís-Pomar, F., Martínez, E., Meléndrez, M.F. & Pérez-Tijerina, E., 2011. Growth of vertically aligned ZnO nanorods using textured ZnO films. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), p.524.
- Sun, D., Wong, M., Sun, L., Li, Y., Miyatake, N. & Sue, H.-J., 2007. Purification and stabilization of colloidal ZnO nanoparticles in methanol. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 43(2), pp.237–243.
- Wang, M., Wang, J., Chen, W., Cui, Y. & Wang, L., 2006. Effect of preheating and annealing temperatures on quality characteristics of ZnO thin film prepared by sol–gel method. *Materials Chemistry and Physics*, 97(2–3), pp.219–225.
- Xu, L., Zheng, G., Miao, J. & Xian, F., 2012. Dependence of structural and optical properties of sol–gel derived ZnO thin films on sol concentration. *Applied Surface Science*, 258(19), pp.7760–7765.
- Yin, Y., Sun, Y., Yu, M., Liu, X., Yang, B., Liu, D., Liu, S., Cao, W. & Ashfold, M.N.R., 2014. Controlling the hydrothermal growth and the properties of ZnO nanorod arrays by pre-treating the seed layer. *RSC Adv.*, 4(84), pp.44452–44456.
- Yousfi, E.B., Fouache, J. & Lincot, D., 2000. Study of atomic layer epitaxy of zinc oxide by in-situ quartz crystal microgravimetry. *Applied Surface Science*, 153(4), pp.223–234.
- Zhang, J., Li, Z., Shen, L., Ye, C., Wang, B. & Wang, H., 2013. Characteristics of ZnO thin film transistor using Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gate dielectrics. *Thin Solid Films*, 544, pp.281–284.
- Zhu, M.W., Xia, J.H., Hong, R.J., Abu-Samra, H., Huang, H., Staedler, T., Gong, J., Sun, C. & Jiang, X., 2008. Heat-activated structural evolution of sol-gel-derived ZnO thin films. *Journal of Crystal Growth*, 310(4), pp.816–823.
- Znaidi, L., 2010. Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering: B*, 174(1–3), pp.18–30.
- Znaidi, L., Illia, G.J.A.A.S., Guennic, R. Le, Sanchez, C. & Kanaev, A., 2003a. Elaboration of ZnO Thin Films with Preferential Orientation by a Soft Chemistry Route. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26(1/3), pp.817–821.
- Znaidi, L., Soler Illia, G.J. a. a., Benyahia, S., Sanchez, C. & Kanaev, A.V., 2003b. Oriented ZnO thin films synthesis by sol–gel process for laser application. *Thin Solid Films*, 428(1–2), pp.257–262.





# Chapitre 3 : Nanofils de ZnO

<b>Chapitre 3 : Nanofils de ZnO</b> .....	<b>73</b>
III.1 Synthèse hydrothermale de nanofils de ZnO.....	74
III.1.1 Réactions en solution .....	74
III.1.2 Influence de la couche de germination.....	76
III.1.3 Stratégies pour accroître le facteur de forme des NFs.....	77
III.2 Protocoles expérimentaux .....	78
III.2.1 Protocole P0 .....	79
III.2.2 Protocole P1 .....	80
III.2.3 Protocole P2 .....	80
III.2.4 Conclusion .....	81
III.3 Croissance de nanofils avec le protocole P1.....	82
III.3.1 Premières observations .....	82
III.3.2 Influence de la taille de grains de la couche de germination .....	86
III.3.3 Influence du temps de croissance .....	89
III.3.4 Influence du nombre de croissances .....	92
III.3.5 Conclusion .....	93
III.4 Croissance de nanofils avec le protocole P2.....	94
III.4.1 Propriétés morphologiques et structurales des NFs .....	94
III.4.2 Influence des propriétés de la couche de germination .....	96
III.4.3 Influence des paramètres de croissance.....	98
III.4.4 Discussion et modélisation .....	100
III.4.5 Conclusion .....	105
III.5 Mécanismes de croissance .....	106
III.6 Conclusion.....	110
Références.....	112

Les avantages de la structure / géométrie en nanofil (NF) ainsi que les propriétés physico-chimiques remarquables du ZnO rendent les NFs de ZnO extrêmement prometteurs pour de nombreux domaines d'application tels que l'énergie [Mahmood 2014; Xu 2010; Wang 2006; Tian 2011], la microélectronique [Unalan 2009; Kälblein 2011], l'optoélectronique [Kim 2011; Zhou 2009; Huang 2001] ou la détection d'espèces chimiques [Lupan 2010; Zhang 2010; Ahn 2011; Santra 2009] ou biologiques [Liu 2008a; Choi 2010; Cao 2016; Dorfman 2006]. Parmi les différents procédés de synthèse de ces structures 1D, la croissance hydrothermale constitue l'une des plus attractives puisqu'elle permet de produire des NFs de ZnO de façon simple, à bas coût, à grande échelle et à faible température. Cependant, la morphologie des NFs reste difficile à contrôler. En particulier, l'obtention de NFs fins (diamètre < 50 nm) et à facteur de forme élevé (> 50) constitue une problématique récurrente et fait l'objet de nombreuses recherches [Greene 2006; Qiu 2009; Wen 2008; Liu 2003; Syrokostas 2016; Xu 2010; Wang 2004; Mahmood 2014; Chen 2012; Xu 2009], car de telles caractéristiques sont essentielles pour nombre d'applications.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la croissance de NFs de ZnO par synthèse hydrothermale. Nous souhaitons faire varier les propriétés morphologiques de ces NFs de ZnO sur une large gamme, avec l'objectif principal d'obtenir des NFs longs (> 2 µm), fins (< 50 nm) et à facteur de forme élevé (> 50), afin de pouvoir plus tard avoir accès à un large spectre de nanonets de ZnO. A cette fin, nous nous servirons de la grande variété de films minces de ZnO, dont l'élaboration a été présentée dans le chapitre 2, que nous utiliserons comme couche de germination, et nous ferons varier divers paramètres du procédé de croissance tels que la durée, le nombre de croissances ou encore la concentration initiale des réactifs. L'influence de ces différents paramètres sera étudiée afin de contrôler la morphologie des NFs et de comprendre les mécanismes régissant leur croissance.

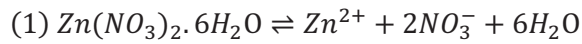
Dans un premier temps, nous présenterons de manière générale le procédé de synthèse hydrothermale des NFs de ZnO ainsi que les principaux paramètres impliqués en nous appuyant sur la littérature. Puis, nous présenterons les paramètres que nous avons choisi d'étudier soit, les propriétés morphologiques et structurales des couches de germination de ZnO, la durée de croissance, le nombre d'opérations de croissance ou encore la concentration initiale des réactifs et nous décrirons les protocoles expérimentaux employés. Nous détaillerons ensuite successivement les résultats obtenus avec deux protocoles optimisés. L'analyse des résultats sera menée en proposant des modèles de croissance adaptés aux résultats obtenus grâce à chacun des protocoles. Puis nous terminerons en proposant un mécanisme général de croissance des NFs en s'appuyant sur les deux modèles et l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus.

## III.1 Synthèse hydrothermale de nanofils de ZnO

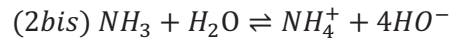
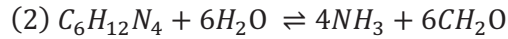
### III.1.1 Réactions en solution

La croissance des NFs de ZnO est réalisée par synthèse hydrothermale à pression ambiante en immergeant un substrat de silicium recouvert d'une couche de germination de ZnO dans un mélange aqueux de nitrate de zinc hexahydraté, de formule  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , et de HMTA, également appelé hexaméthylènetétramine ou hexamine, de formule  $C_6H_{12}N_4$ . La formation du ZnO résulte alors des réactions suivantes :

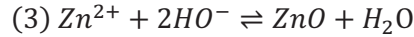
Dissociation du nitrate de zinc dans l'eau :



Décomposition du HMTA :



Formation du ZnO :



Le nitrate de zinc hexahydraté  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se dissocie dans l'eau en ions  $\text{Zn}^{2+}$  (1), tandis que le HMTA se décompose en formaldéhyde  $\text{CH}_2\text{O}$  et en ammoniac  $\text{NH}_3$  (2). Ce dernier réagit avec l'eau pour former des ions  $\text{HO}^-$  (2bis). Ceux-ci réagissent à leur tour avec les ions  $\text{Zn}^{2+}$  pour former du ZnO (3) [Sun 2006b; Ashfold 2007; McPeak 2011; Greene 2006; Zhang 2012; Xu 2011]. La formation de ZnO peut être éventuellement précédée par la formation d'un composé intermédiaire  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , cependant il n'existe pas de consensus à ce sujet dans la littérature [Greene 2006; Ashfold 2007; Sun 2006b].

Le HMTA joue le rôle de source d'ions  $\text{HO}^-$ . Il permet de relâcher graduellement les ions  $\text{HO}^-$  dans la solution suite aux réactions (2) et (2bis) car l'hydrolyse du HMTA (2) ralentit lorsque le pH augmente. Le HMTA agit donc comme un tampon pH. De plus, le HMTA, ainsi que l'ammoniac  $\text{NH}_3$ , peuvent former des complexes avec les ions  $\text{Zn}^{2+}$  qu'ils libèrent progressivement au cours du temps. Cette libération graduelle des ions  $\text{HO}^-$  et  $\text{Zn}^{2+}$  permet de ralentir la cinétique de la réaction et d'éviter une précipitation incontrôlée du ZnO [Xu 2011; Ashfold 2007; Zhang 2012; Greene 2006]. Cependant, les différents rôles exacts joués par le HMTA sont encore sujets à débats. En particulier, l'adsorption éventuelle du HMTA sur les faces latérales non polaires des NFs de ZnO, qui inhiberait alors leur croissance radiale, reste matière à controverse dans la littérature [McPeak 2011; Sugunan 2006].

L'ensemble de ces réactions chimiques mène à deux types de nucléation du ZnO : nucléation homogène lorsque les cristaux se forment en solution et nucléation hétérogène lorsque les cristaux se forment à la surface du substrat. Nucléation homogène et hétérogène sont en compétition au sein du réacteur et, la première étant malheureusement la plus rapide, elle conduit rapidement à un épuisement des réactifs en solution [Boercker 2009; Baxter 2006; Xu 2010].

La vitesse de croissance selon l'axe  $\vec{c}$  plus élevée confère aux cristaux en formation une géométrie allongée. La raison de cette plus grande vitesse de croissance selon l'axe  $\vec{c}$  est encore controversée et plusieurs explications basées sur l'énergie de surface ou la polarité sont avancées. Ainsi, il est souvent supposé que, du fait de l'énergie de surface plus élevée des faces basales polaires  $\pm(001)$  par rapport à celles des faces latérales non polaires, les précurseurs ont préférentiellement tendance à s'adsorber et réagir sur les faces polaires [Boercker 2009; Xu 2011; He 2013; Greene 2006]. Par ailleurs, des interactions électrostatiques entre les faces polaires alternativement chargées positivement ou négativement et les ions  $\text{HO}^-$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  peuvent également contribuer à la croissance anisotrope de ces cristaux selon l'axe  $\vec{c}$  [Xu 2011].

Lorsque la nucléation est homogène, la croissance donne naissance à des structures à base de ZnO difficilement contrôlables, de taille micrométrique et de formes variées, telles que des « bâtonnets » ou des « oursins » (Figure III-1) [Vayssieres 2001; Xu 2011; Yang 2010; Baxter 2006; Xu 2010;

Boercker 2009]. Lorsque la nucléation est hétérogène, les réactions conduisent à la formation de NFs en surface du substrat (Figure III-1).

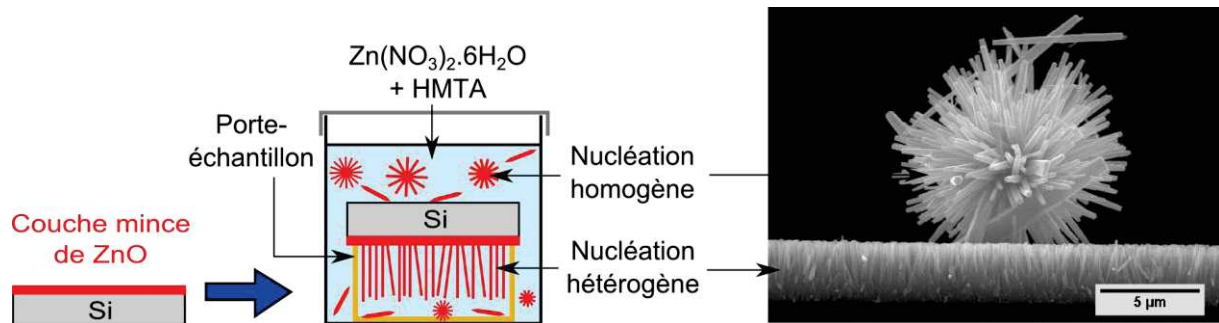


Figure III-1 : Représentation schématique de la croissance hydrothermale de NFs de ZnO sur une couche mince de ZnO. Suite aux réactions en solution, des NFs de ZnO se forment à la surface de la couche par nucléation hétérogène et des cristaux de ZnO de taille micrométrique se forment dans la solution par nucléation homogène. L'image MEB vue en coupe montre des NFs de ZnO ayant cru sur un substrat de silicium recouvert d'une couche mince de ZnO à la surface desquels s'est déposé lors du séchage un « oursin » issu de la nucléation homogène.

Bien que plus lente, la nucléation hétérogène est énergétiquement plus favorable que la nucléation homogène et se produit de ce fait à un plus faible degré de saturation. En effet, elle possède une énergie d'activation plus faible, l'énergie d'interface cristal/substrat étant généralement plus faible que l'énergie d'interface cristal/solution [Xu 2011; Vayssieres 2001; Yang 2010]. L'utilisation d'une couche de germination de ZnO permet de réduire encore plus cette énergie d'interface cristal/substrat et contribue à favoriser la nucléation hétérogène. De plus, la couche de germination permet de faire croître des NFs de ZnO sur une grande variété de substrats (polymère, verre, métal, semi-conducteur...) [Xu 2011; Zhang 2012]. Bien que largement étudié dans la littérature, il n'existe aucun consensus quant aux liens exacts entre géométrie des NFs et morphologie de la couche de germination. C'est pourquoi nous avons choisi de nous y intéresser dans ce travail.

### III.1.2 Influence de la couche de germination

La couche mince de ZnO peut sensiblement influencer les propriétés morphologiques des NFs de ZnO, ce qui fait d'elle un paramètre clé pour contrôler la morphologie des NFs. Cependant, les relations entre les propriétés de la couche mince et celles des NFs sont rarement étudiées en détails dans la littérature [Zhang 2012; Kenanakis 2009; Chen 2011] et donnent souvent lieu à des résultats contradictoires.

Par exemple, certains auteurs décrivent des tendances opposées concernant l'influence de l'épaisseur et de la taille de grains de la couche sur la densité et le diamètre des NFs [Song 2007; Liu 2008b]. De plus, les auteurs comparent souvent des couches où plusieurs propriétés varient à la fois, par exemple la taille de grains et le coefficient de texture selon l'axe  $\vec{c}$ , ce qui complique l'analyse de leur influence respective [Wu 2009; Bai 2011]. Par ailleurs, les travaux issus de la littérature peuvent difficilement être comparés entre eux de façon fiable puisque les propriétés morphologiques et structurales des couches de germination ainsi que les procédés de dépôt utilisés par les auteurs divergent fortement d'un article à l'autre. Enfin, malgré les diverses conditions étudiées, les variations de la longueur, du diamètre ou de la densité des NFs en résultant restent limitées.

Afin d'établir des relations fiables entre les propriétés de la couche mince et celles des NFs, il est donc nécessaire d'élaborer avec la même technique de dépôt des couches minces dont les propriétés morphologiques et structurales varient sur une large gamme et de façon sélective de manière à corrélérer ces propriétés avec les caractéristiques des NFs. Grâce aux travaux présentés dans le chapitre précédent, nous disposons de couches de germination où la taille de grains, le taux de recouvrement et le coefficient de texture selon l'axe  $\vec{c}$  des films minces de ZnO sont précisément et indépendamment contrôlés sur une large gamme. Ainsi, ces propriétés étant susceptibles d'affecter la croissance des NFs, nous pouvons désormais étudier leurs influences respectives sur les caractéristiques des NFs de ZnO comme cela sera présenté dans la suite.

### III.1.3 Stratégies pour accroître le facteur de forme des NFs

En plus des propriétés de la couche de germination, il est possible de jouer sur de nombreux autres paramètres afin de contrôler la morphologie des NFs de ZnO, tels que les paramètres du procédé de croissance ou la formulation chimique de la solution. Pour notre travail, il est important de se focaliser sur les paramètres susceptibles d'accroître le facteur de forme des NFs, ce dernier étant un critère fondamental pour la formation des futurs nanonets.

Toutefois, bien que la synthèse hydrothermale offre de multiples avantages, en étant bas coût, adaptable à grande échelle et en opérant à de faibles températures, l'obtention par cette méthode de NFs à facteur de forme élevé constitue une véritable problématique et a fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années [Greene 2006; Qiu 2009; Wen 2008; Liu 2003; Syrokostas 2016; Xu 2010; Wang 2004; Mahmood 2014; Chen 2012; Xu 2009]. Ainsi, un certain nombre de stratégies ont été proposées dans la littérature afin d'accroître le facteur de forme des NFs de ZnO en partant du mélange aqueux nitrate de zinc-HMTA.

Une méthode courante consiste à ajouter des additifs dans le bain, tels que du polyéthylèneimine (PEI) [Xu 2010; Wu 2008; Qiu 2010; Xu 2011], de l'éthylènediamine (EDA) [Liu 2003] ou des ions acétate [Xu 2009], qui s'adsorbent sur les faces latérales des NFs et réduisent ainsi la croissance radiale. Toutefois, ces additifs peuvent aussi introduire des impuretés dans les NFs, ce qui peut être préjudiciable pour les applications basées sur les propriétés électriques ou optiques [Akgun 2012; Xu 2009].

Dans d'autres cas, l'eau est remplacée, partiellement ou totalement, par un solvant moins polaire, comme l'éthanol, qui est censé moins s'adsorber sur les faces basales polaires des NFs et ainsi favoriser la croissance axiale [Xu 2011; Wen 2008].

Par ailleurs, plutôt que de modifier la chimie de la solution, il est également possible de renouveler régulièrement le bain de croissance afin d'augmenter rapidement la longueur des NFs [Baxter 2009; Tak 2005; He 2013; Kasamechonchung 2015; Qiu 2009; Greene 2006; Zhang 2012; Xu 2010]. Cependant, cela provoque aussi une augmentation de leur diamètre et le facteur de forme s'accroît finalement très peu.

Enfin, une autre approche consiste à diminuer la concentration initiale en réactifs afin de réduire le diamètre des NFs. Cependant, malgré son apparente simplicité, cette méthode est rarement employée du fait de résultats souvent contradictoires obtenus dans la littérature. En effet, si de nombreuses équipes observent bien une réduction du diamètre des NFs à faible concentration en réactifs [Guo 2005; Choi 2013; Wang 2008; Hung 2003; Postels 2007; He 2013; Kasamechonchung

2015; Qiu 2009; Vayssieres 2003; Ho 2007; Sugunan 2006; Sun 2006a; Ku 2006], seuls quelques rares groupes parviennent véritablement à faire croître des NFs à facteur de forme élevé ( $> 50$ ) à concentration réduite [Ho 2007; Ku 2006; Sugunan 2006; Sun 2006a; Vayssieres 2003; Qiu 2009]. De plus, les données expérimentales fournies par ces derniers ne sont pas suffisamment précises pour reproduire directement les résultats.

En conclusion, réduire la concentration initiale des réactifs semble être une méthode simple et prometteuse pour obtenir des NFs à facteur de forme élevé sans ajout d'additif dans le bain de croissance. Toutefois, les résultats divergents décrits dans la littérature laissent supposer que la croissance de tels NFs dépend de façon critique de certains paramètres du procédé qu'il est essentiel d'identifier et d'étudier.

Dans ce travail, parmi les différentes options présentées, nous avons donc choisi de contrôler les dimensions des NFs non pas en modifiant la formulation chimique de la solution mais plutôt à travers les propriétés de la couche de germination ainsi qu'à travers les paramètres du procédé de croissance, en particulier sa durée, le nombre de répétitions et la concentration initiale des réactifs.

## III.2 Protocoles expérimentaux

La synthèse hydrothermale des NFs de ZnO réalisée dans ce travail s'effectue typiquement en immergeant pendant une certaine durée un substrat de silicium, recouvert d'une couche de germination de ZnO et fixé sur un porte-échantillon en téflon, dans un bain contenant un mélange aqueux de nitrate de zinc hexahydraté (ZNH) et de HMTA chauffé à  $90^{\circ}\text{C}$  et éventuellement soumis à une agitation magnétique (Figure III-2).

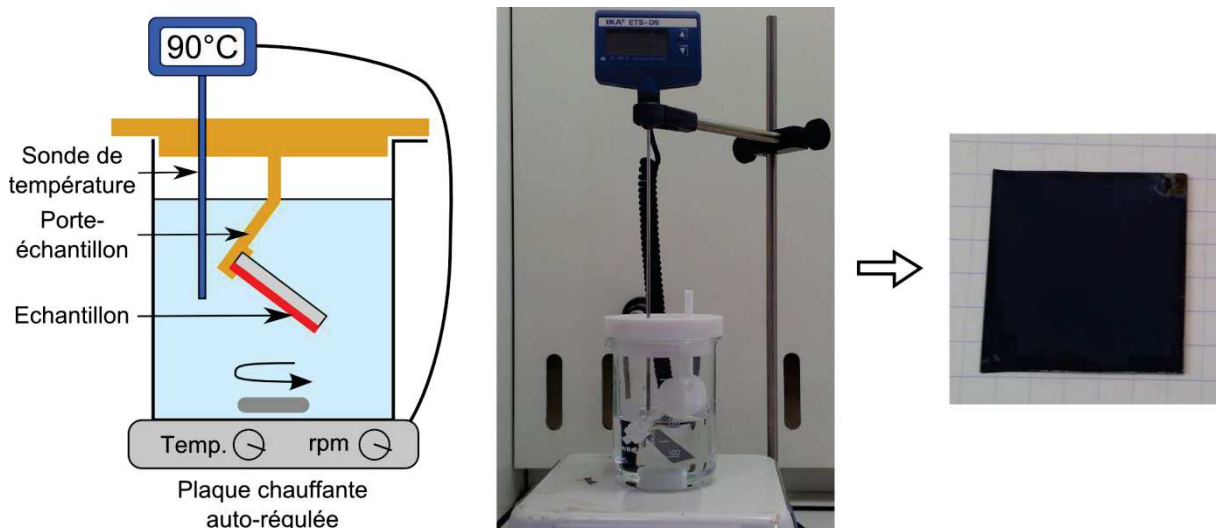


Figure III-2 : Schéma et photographie du dispositif de croissance de NFs accompagné de la photographie d'un substrat de silicium de  $3 \times 3 \text{ cm}^2$  recouvert d'une couche mince de ZnO sur laquelle ont poussé uniformément des NFs de ZnO (en utilisant le protocole P1). Le porte-échantillon en téflon représenté sur la figure correspond au porte-échantillon optimisé utilisé dans les protocoles P1 et P2 présentés ci-après.

Trois protocoles expérimentaux différents (P0, P1 et P2) ont été utilisés dans ce travail pour la croissance hydrothermale des NFs de ZnO.

### III.2.1 Protocole P0

Nous sommes d'abord partis d'un protocole « initial » P0 qui a été adapté d'un travail antérieur mené au LMGP [Rey 2012], lui-même inspiré de la littérature [Greene 2003; Baxter 2009]. Pour ce protocole, la concentration en ZNH dans le bain de croissance est fixée à 25 mM et le rapport molaire ZNH/HMTA est 1. Une première étude a été effectuée à l'aide de ce protocole au cours de laquelle des croissances ont été réalisées sur différents films minces de ZnO. Les caractéristiques, longueur apparente et diamètre moyen, des NFs correspondants sont présentés sur la Figure III-3 en fonction de la taille moyenne de grains des couches de germination. On constate qu'aucune tendance claire ne peut être établie. On observe en particulier une dispersion expérimentale non-négligeable, attribuable à une faible homogénéité des échantillons et à une reproductibilité insuffisante du procédé. Par conséquent, il a été nécessaire d'optimiser la procédure expérimentale afin d'obtenir des échantillons reproductibles et homogènes et de garantir des résultats fiables pour les études à venir.

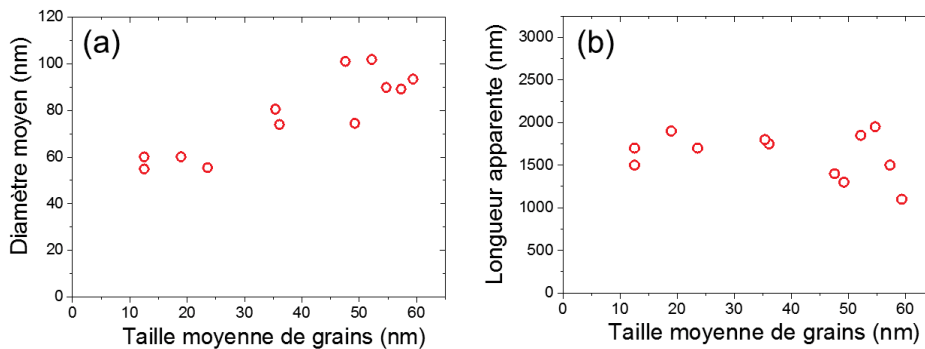


Figure III-3 : (a) Diamètre moyen et (b) longueur apparente des NFs obtenus avec le protocole P0 en fonction de la taille moyenne de grains des films minces de ZnO utilisés.

Ce travail d'optimisation nous a conduits à établir deux nouveaux protocoles P1 et P2 qui seront utilisés dans la suite des études. La Figure III-4 présente de façon schématique et à titre de comparaison les trois protocoles P0, P1 et P2 dont une description plus détaillée peut être trouvée en annexes.

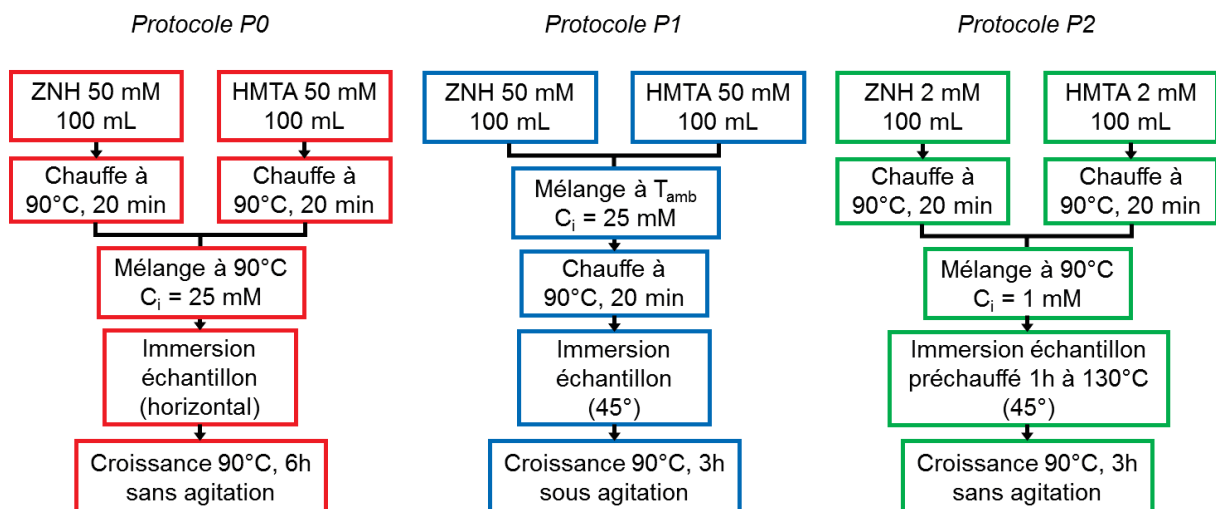


Figure III-4 : Comparaison entre les protocoles de croissance des NFs de ZnO P0, P1 et P2.



### III.2.2 Protocole P1

Le passage du protocole P0 au protocole P1 a nécessité un certain nombre de modifications. Tout d'abord, les solutions de précurseurs ont été mélangées à température ambiante plutôt qu'à 90°C, ce qui rend cette étape moins critique et améliore la reproductibilité du procédé. Par rapport au protocole P0, les concentrations en ZNH et HMTA restent inchangées. Par ailleurs, la solution est désormais agitée durant la croissance. Cette agitation permet d'accroître le flux de matière arrivant sur l'échantillon et donc d'augmenter la longueur des NFs [Boercker 2009]. De plus, l'agitation peut contribuer à améliorer la reproductibilité du procédé puisque le transport de matière s'effectuera par convection forcée plutôt que par diffusion ou par convection naturelle qui sont par nature plus aléatoires d'un essai à l'autre. La géométrie du porte-échantillon en téflon a également été optimisée afin que son encombrement au sein du bain soit minimal et qu'il perturbe le moins possible les flux de matière arrivant sur l'échantillon (cf. Figure III-2). En particulier, le substrat de 3x3 cm<sup>2</sup>, dont la face avant (recouverte avec le film mince de ZnO) était orientée vers le bas afin que les cristaux de ZnO issus de la nucléation homogène ne se déposent pas à sa surface et ne perturbent pas la croissance des NFs (P0), est désormais incliné à 45° (face avant toujours vers le bas) afin d'éviter que les bulles de gaz libérées par la solution au cours de la croissance ne s'accumulent à la surface et ne perturbent la croissance comme c'était le cas avec le protocole P0.

L'influence des propriétés des couches minces de ZnO sur la morphologie des NFs de ZnO ayant été étudiée en utilisant chacun de ces protocoles, P0, P1 et P2, la longueur apparente, le diamètre moyen et le facteur de forme des NFs obtenus pour chaque protocole sont présentés sur la Figure III-5 en fonction de la taille moyenne de grains des films minces. Nous en faisons ici une description sommaire visant à analyser les avantages des protocoles P1 et P2. Leur étude détaillée fera l'objet des parties suivantes de ce chapitre.

La mise en place du protocole P1 a conduit à diviser la durée de croissance par un facteur deux, soit de 6h à 3h, car dans ces nouvelles conditions la réaction homogène procède plus rapidement et la longueur et le diamètre des NFs n'augmentent plus au-delà de 3h en raison de l'épuisement des réactifs (cf. par la suite). On remarque également que, pour une durée deux fois plus courte les NFs obtenus avec ce protocole P1 présentent des longueurs et donc des facteurs de forme plus élevés qu'avec le protocole P0, ce qui est en grande partie attribuable à l'agitation magnétique au cours de la croissance. Finalement, toutes ces modifications conduisent à une amélioration sensible de la reproductibilité du procédé, comme l'illustre la réduction significative de la dispersion expérimentale sur les graphes de la Figure III-5, ce qui permet désormais d'établir des tendances claires que nous analyserons plus en détail dans la suite.

### III.2.3 Protocole P2

Dans l'optique d'obtenir des NFs toujours plus fins avec des facteurs de forme toujours plus élevés, nous avons ensuite mis en place un protocole P2 en nous inspirant des quelques articles de la littérature décrits précédemment et mentionnant l'utilisation d'une concentration réduite des réactifs en solution [Sun 2006a; Ho 2007; Sugunan 2006]. Pour ce protocole, la concentration en ZNH est de 1 mM et le rapport molaire ZNH/HMTA est fixé à 1. Après un certain nombre d'essais, nous avons constaté que réduire la concentration initiale des réactifs n'est pas suffisant pour obtenir des NFs fins à facteur de forme élevé. De fait, comme on l'observe sur la Figure III-4, il a été nécessaire de

modifier un certain nombre d'autres paramètres par rapport au protocole P1. Par exemple, il s'est avéré crucial de préchauffer le substrat à 130°C avant son immersion dans le bain, de mélanger les solutions de ZNH et HMTA à 90°C ou encore de ne pas agiter la solution durant la croissance, mais nous reviendrons plus en détail sur ces points dans la suite.

Ce protocole P2 aboutit à des échantillons reproductibles et homogènes sur des substrats de 3x3 cm<sup>2</sup> et il permet d'obtenir, comme l'illustre l'image MEB de la Figure III-5, des NFs très fins (20-25 nm de diamètre) présentant des facteurs de forme prometteurs. Par ailleurs, on remarque qu'avec ce protocole, contrairement au protocole P1, les dimensions des NFs, longueur ou diamètre, ne semblent pas dépendre de la taille de grains des films de ZnO.

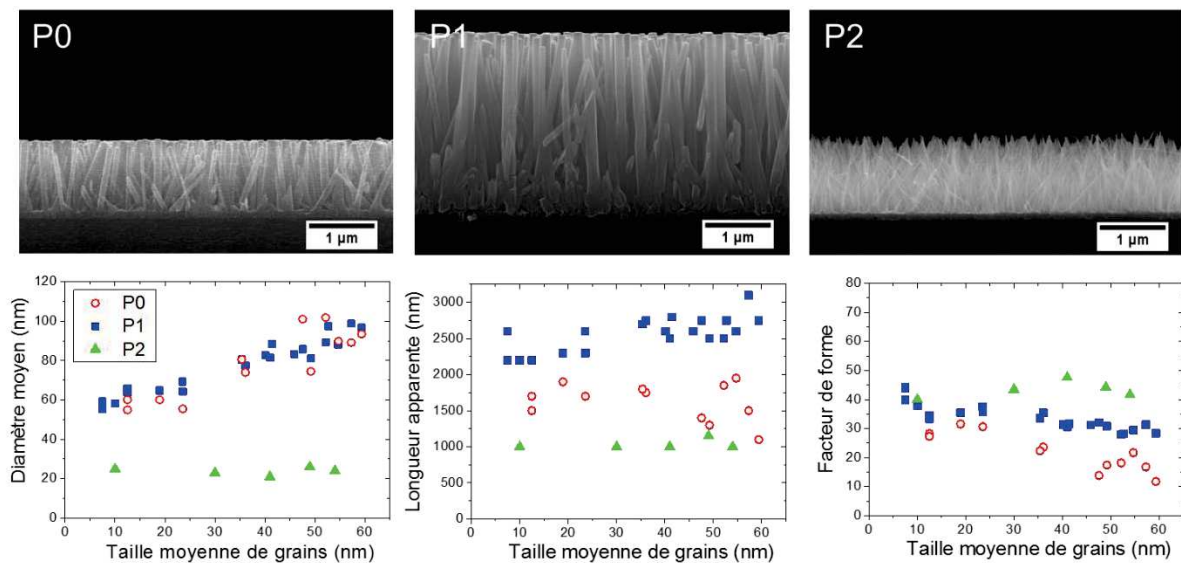


Figure III-5 : Images MEB typiques vues en coupe de NFs de ZnO obtenus avec les protocoles de croissance P0, P1 et P2. Le diamètre moyen, la longueur apparente et le facteur de forme des NFs obtenus avec chaque protocole sont également représentés en fonction de la taille moyenne de grains des films minces de ZnO.

### III.2.4 Conclusion

En utilisant ces deux protocoles optimisés P1 et P2, nous avons étudié l'influence des propriétés morphologiques et structurales des couches de germination de ZnO, ainsi que l'influence de paramètres impliqués dans le procédé de croissance, sur les propriétés morphologiques des NFs de ZnO. Nous présenterons d'abord les résultats obtenus en utilisant le protocole P1 puis ceux obtenus avec le protocole P2. Nous montrerons notamment que le premier permet de contrôler les dimensions des NFs en particulier à partir des propriétés de la couche de germination tandis que le second permet plutôt un contrôle grâce aux conditions de croissance.

La morphologie des NFs a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les vues en coupe ont permis d'évaluer la verticalité et la longueur apparente des NFs, déduite à partir de l'épaisseur du réseau. L'analyse des images MEB en vue du dessus à l'aide du logiciel ImageJ a permis d'estimer le diamètre moyen et la densité de surface des NFs (cf. annexes). Le facteur de forme des NFs a été déduit du rapport entre la longueur apparente et le diamètre moyen des NFs. Par ailleurs,

certaines échantillons ont également été analysés par microscopie électronique en transmission (MET) et par diffraction des rayons X (DRX).

### III.3 Croissance de nanofils avec le protocole P1

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence des propriétés morphologiques et structurales des couches de germination de ZnO ainsi que l'influence de la durée de croissance et du nombre de croissances sur les propriétés morphologiques des NFs de ZnO en utilisant le protocole P1. Une grande partie des résultats présentés dans la suite a fait l'objet d'un article publié dans Journal of Materials Science [Demes 2016].

#### III.3.1 Premières observations

Des croissances de NFs de ZnO ont été réalisées sur une grande variété de films minces de ZnO, présentant des tailles moyennes de grains, des taux de recouvrement et des coefficients de texture selon l'axe  $\vec{c}$  variés, et synthétisés dans les conditions présentées au chapitre 2 précédent. La durée de croissance a été fixée à 180 min et une seule croissance a été réalisée.

Des premières tendances peuvent être établies en comparant les images MEB d'une sélection de six échantillons comme illustré en Figure III-6. Pour ces échantillons, seuls le taux de recouvrement (échantillons A1 et A2), la taille moyenne de grains (échantillons B1 et B2) ou le coefficient de texture (échantillons C1 et C2) des films minces varient, tandis que les deux autres paramètres sont gardés constants. Le Tableau III-1 présente les propriétés des films minces et des NFs de ZnO illustrés sur la Figure III-6.

Il faut noter que les images MEB de la Figure III-6 sont représentatives de toute la surface de chaque substrat, ce qui illustre la croissance uniforme des NFs et donne un premier aperçu de la robustesse du protocole P1. Ces images MEB montrent que les NFs sont uniformes en diamètre mais ne sont pas parfaitement verticaux. De fait, on observe que des NFs inclinés rentrent en collision avec des NFs voisins, ce qui stoppe leur croissance. Par conséquent, les analyses des images MEB nous renseignent seulement sur les dimensions apparentes des NFs, en l'occurrence ceux émergeant à la surface du réseau. Cela signifie en particulier que la densité des NFs est sous-estimée puisqu'elle ne prend en compte que les NFs visibles à la surface. Quant à la longueur des NFs déduite de l'épaisseur du réseau de NFs, celle-ci peut être surestimée par rapport à la longueur des NFs n'ayant pas émergé, ou sous-estimée par rapport à la longueur des NFs émergents inclinés. Cependant, les résultats suivants montrent que les analyses des images MEB permettent d'établir des comparaisons fiables entre les NFs ayant poussé dans différentes conditions.

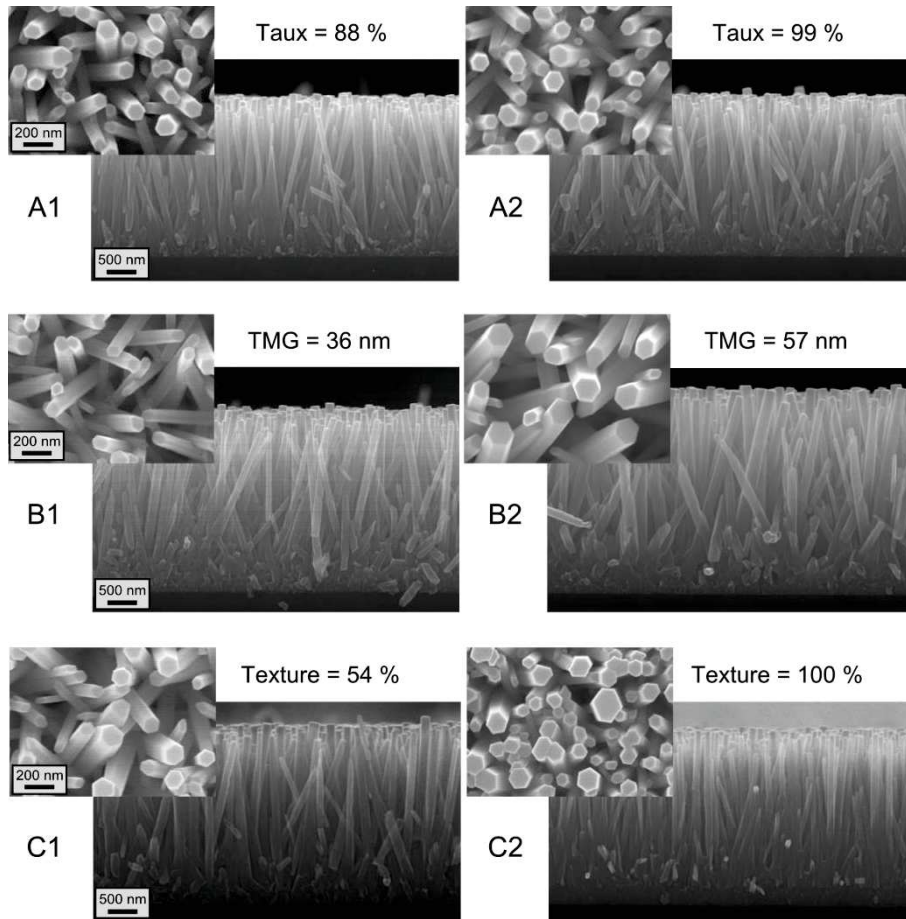


Figure III-6 : Images MEB en vue en coupe et vue du dessus de NFs de ZnO ayant poussé pendant 180 min sur des films minces où : (A1, A2) seul le taux de recouvrement varie en gardant constants la taille moyenne de grains (40 nm) notée *TMG* et le coefficient de texture (80 %) ; (B1, B2) seule la taille moyenne de grains varie en gardant constants le taux de recouvrement (99 %) et le coefficient de texture (55 %) ; et (C1, C2) seul le coefficient de texture varie en gardant constants le taux de recouvrement (98 %) et la taille moyenne de grains (48 nm). Les barres d'échelle sont valables pour toutes les vues de dessus ou en coupe.

Tableau III-1 : Caractéristiques des NFs de ZnO illustrés sur les images MEB de la Figure III-6 et propriétés morphologiques et structurales des films minces de ZnO correspondants.

#	Couche mince de ZnO			Nanofils de ZnO			
	Taux (%)	Taille de grains (nm)	Coefficient de texture (%)	Longueur apparente ( $\mu\text{m}$ )	Diamètre moyen (nm)	Facteur de forme	Densité de surface ( $\mu\text{m}^{-2}$ )
A1	88	40	80	2,6	83	31,3	44
A2	99			2,5	82	30,5	38
B1	99	36	55	2,8	78	35,9	30
B2		57		3,1	99	31,3	18
C1	98	48	54	2,8	86	32,6	26
C2			100	2,5	81	30,9	49

Comme illustré sur la Figure III-6 et le Tableau III-1, les NFs ayant poussé sur des films de ZnO avec un taux de recouvrement variant de 88 à 99 % (échantillons A1 et A2) présentent des morphologies similaires. Cela indique que sur cette gamme de valeurs, le taux de recouvrement du film n'a pas

d'effet significatif sur la croissance des NFs. Dans le cas de NFs ayant poussé sur des films de ZnO avec une taille moyenne de grains variant de 36 à 57 nm (échantillons B1 et B2), le diamètre moyen des NFs croît de 78 à 99 nm (de 27 %) et leur longueur augmente dans une moindre mesure de 2,8 à 3,1  $\mu\text{m}$  (de 11 %). Par conséquent, le facteur de forme décroît de 35,9 à 31,3. Par ailleurs, la densité de surface des NFs diminue de 30 à 18  $\mu\text{m}^{-2}$  (de 40 %). Pour des NFs ayant poussé sur des films de ZnO avec un coefficient de texture variant de 54 à 100 % (échantillons C1 et C2), les variations des dimensions des NFs et de leur facteur de forme sont moins importantes (6 %). Toutefois, leur densité de surface augmente de 26 à 49  $\mu\text{m}^{-2}$  (88 %). Par ailleurs, comme mentionné dans la littérature [Wu 2008; Qiu 2010], l'augmentation du coefficient de texture induit une amélioration significative de la verticalité des NFs, qui apparaît meilleure que pour tous les autres échantillons de la Figure III-6. Cette meilleure verticalité implique qu'un plus grand nombre de NFs émerge à la surface, ce qui fournit une première explication de la densité de surface plus élevée lorsque le coefficient de texture de la couche augmente.

Afin de compléter ces informations, les échantillons C1 et C2 ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission (MET) et par diffraction des rayons X (DRX).

Les images MET de ces deux échantillons sont présentées sur la Figure III-7. L'image MET à faible grossissement de l'échantillon C1 (Figure III-7a) confirme les images MEB de la Figure III-6 (échantillon C1) pour ce qui est du diamètre et de la longueur des NFs ainsi que pour leur verticalité limitée due au coefficient de texture plus faible du film mince. On observe également que l'image MET est plus sombre au bas des NFs. Un assombrissement des images MET est généralement dû à des effets de densité, de taille ou de structure cristallographique qui influencent les interactions entre les électrons et la matière via des mécanismes d'absorption, de diffraction ou de diffusion, et affectent la transmission du faisceau d'électrons. L'assombrissement observé sur la Figure III-7a indique la présence d'une plus grande quantité de matière au pied des NFs. Cela confirme un mécanisme de croissance où des NFs inclinés entrent en collision avec des NFs voisins et s'arrêtent de croître au cours du procédé. A la surface du réseau, la densité de matière (quantité de NFs ayant émergés) est donc réduite et le faisceau d'électrons interagit avec un plus faible nombre de NFs. Cela permet une meilleure transmission des électrons et conduit aux NFs bien définis observés sur cette image.

Il a donc été possible de réaliser une image MET haute résolution sur des NFs individuels à la surface du réseau. On observe sur l'image MET haute résolution de la Figure III-7b une seule famille de plans cristallographiques espacés de 0,52 nm. Cela correspond à la distance interréticulaire des plans (001) caractéristique de la structure wurtzite du ZnO et indique que les NFs sont monocristallins et que leur croissance s'effectue bien selon l'axe  $\vec{c}$  (cf. flèche sur la Figure III-7b).

L'image MET à fort grossissement de l'échantillon C1 (Figure III-7c) illustre une structure plutôt désordonnée à la base des NFs. Les grains constituant le film mince peuvent être difficilement distingués (ellipse) et on n'observe pas de relation structurale claire entre ces grains et les NFs. Cela signifie probablement qu'en raison d'une densité de matière trop importante, l'échantillon n'est pas assez fin pour permettre une transmission des électrons suffisamment efficace pour obtenir des images bien résolues. En revanche, l'image MET à fort grossissement de l'échantillon C2 (Figure III-7d) est mieux définie. Il est possible que la plus grande verticalité des NFs constituant cet échantillon (Figure III-6) ait permis un clivage plus propre conduisant à une visualisation plus nette des NFs. Cette image fournit une information intéressante sur le mécanisme de croissance des NFs. En effet, elle

suggère une croissance des NFs à la surface des grains du film mince (ellipse sur la Figure III-7d), ce qui fournit une première explication de la sensibilité de la croissance des NFs vis-à-vis des propriétés de la couche de germination.

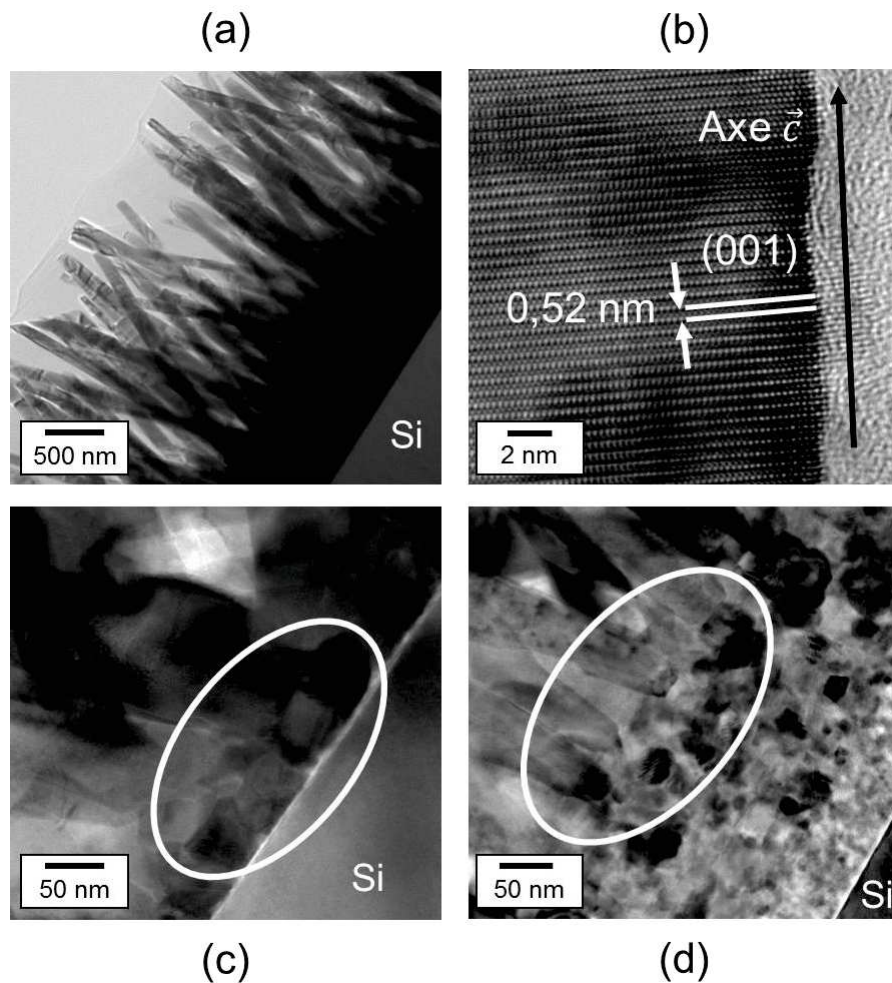


Figure III-7 : Images MET vues en coupe de NFs de ZnO (Echantillons C1 et C2 du Tableau III-1) : a) Image MET à faible grossissement de l'échantillon C1. b) Image MET haute résolution d'un NF (échantillon C1) présentant les plans (001) de la structure wurtzite et montrant la croissance du NF selon l'axe  $\vec{c}$  (flèche). c) Image MET à fort grossissement prise à la base des NFs de l'échantillon C1, les grains constituant le film mince de ZnO étant entourés par une ellipse. d) Image MET à fort grossissement prise à la base des NFs de l'échantillon C2, les grains constituant le film mince de ZnO étant entourés par une ellipse.

La Figure III-8 présente les diffractogrammes DRX des échantillons C1 et C2. On note la présence des pics de diffraction caractéristiques de la structure wurtzite du ZnO, (100), (002) et (101), selon la fiche ICDD 00-036-1451, ce qui confirme les observations réalisées en MET. Les deux diffractogrammes comportent un pic (002) très intense et fin tandis que les pics (100) et (101) sont de très faible intensité, voire à peine discernables dans le cas de l'échantillon C2, ce qui est caractéristique de NFs de ZnO monocristallins orientés selon l'axe  $\vec{c}$  et relativement verticaux. Dans le cas de l'échantillon C1, la présence des pics (100) et (101) de faible intensité est attribuable à la faible texture de la couche de germination utilisée ainsi qu'à la moins bonne verticalité des NFs qui ont poussé sur celle-ci, comme illustré sur les images MEB (Figure III-6) et MET (Figure III-7).

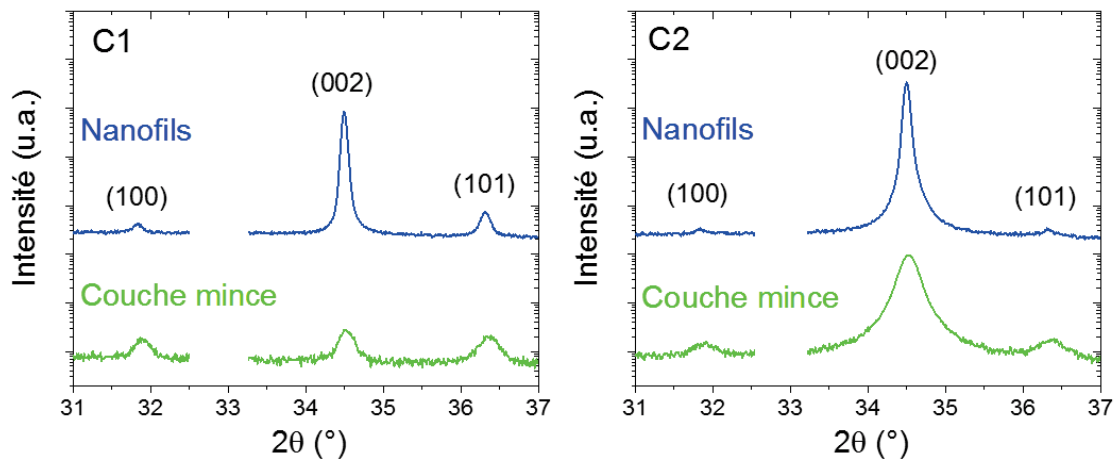


Figure III-8 : Diffractogrammes DRX de NFs de ZnO et de la couche de germination correspondante (échantillons C1 et C2 du Tableau III-1). Pour plus de clarté, le pic de diffraction provenant du substrat de silicium à environ 33° a été supprimé.

### III.3.2 Influence de la taille de grains de la couche de germination

D'après les observations précédentes, le principal paramètre influençant les dimensions des NFs est la taille moyenne de grains de la couche mince de ZnO. Dans la suite, les propriétés des NFs ont donc été étudiées quantitativement en fonction de ce paramètre, indépendamment du taux de recouvrement et du coefficient de texture dont les valeurs varient respectivement de 88 à 99 % et de 54 à 100 %. Malgré sa faible influence sur la géométrie des NFs, il est toutefois important de garder à l'esprit que le coefficient de texture peut fortement affecter la densité de surface des NFs.

En faisant croître des NFs sur plus de vingt substrats dont les propriétés des couches minces s'étendent sur une large gamme, nous avons étudié comment une variation de la taille moyenne de grains entre 5 et 60 nm influence la longueur apparente, le diamètre moyen, le facteur de forme et la densité de surface des NFs (Figure III-9). Pour cette étude, la durée de croissance est de nouveau fixée à 180 min et une seule croissance a été réalisée.

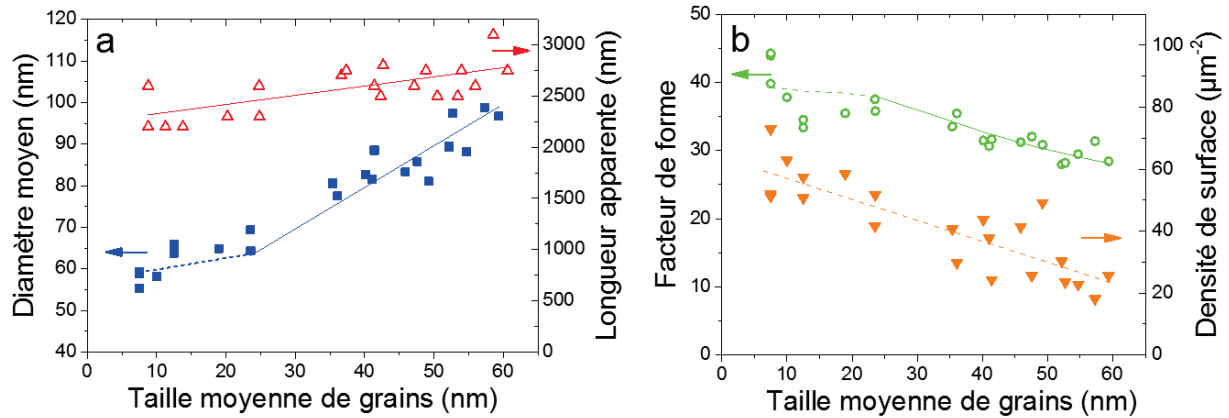


Figure III-9 : Influence de la taille moyenne de grains de la couche mince sur le diamètre moyen et la longueur apparente (a) et sur le facteur de forme et la densité de surface des NFs (b). Sur la Figure III-9a, les lignes continues sont des ajustements tracés en utilisant les équations III.5 (diamètre) et III.6 (longueur) présentée par la suite, tandis que la ligne en pointillés correspond aux conditions où l'équation III.5 n'est pas vérifiée. Sur la Figure III-9b : Facteur de forme (rapport longueur/diamètre) : la ligne continue est un ajustement tracé à partir des équations III.5 et III.6 tandis que la ligne en pointillés correspond aux conditions où l'équation III.5 n'est pas vérifiée ; densité : la ligne en pointillés est tracée pour guider l'œil.

Les Figure III-9a et b montrent des tendances claires qui confirment les observations précédentes. La Figure III-9a montre que la longueur et le diamètre des NFs croît graduellement avec la taille moyenne de grains. Par ailleurs, la faible dispersion des données expérimentales illustrées sur cette figure confirme (i) la reproductibilité et la robustesse du protocole P1, (ii) que malgré des valeurs apparentes déduites des analyses des images MEB, celles-ci permettent une comparaison fiable entre les différents échantillons, et (iii) que le taux de recouvrement et le coefficient de texture des couches n'ont qu'une influence mineure sur les dimensions des NFs. La Figure III-9a confirme également que l'accroissement de la taille moyenne de grains induit une importante augmentation du diamètre moyen des NFs tandis que l'augmentation de leur longueur est comparativement plus faible. De ce fait, le facteur de forme décroît lorsque la taille moyenne de grains augmente, comme illustré sur la Figure III-9b. Cette dernière montre qu'un facteur de forme maximal d'environ 40 est atteint pour une taille moyenne de grains minimale de 10 nm ou moins, ce qui correspond à un diamètre moyen et une longueur apparente d'environ respectivement 55 nm et 2,4  $\mu\text{m}$ .

Une augmentation du diamètre moyen des NFs avec la taille moyenne de grains de la couche (Figure III-9a) est en accord avec de nombreux travaux de la littérature [Song 2007; Bai 2011; Chen 2011; Ghayour 2011; Guo 2005; Huang 2008; Hung 2003; Ji 2009; Kenanakis 2009; Solís-Pomar 2011; Tak 2005; Wu 2009; Kitazawa 2014]. De plus, on peut noter que le diamètre moyen des NFs est systématiquement plus élevé que la taille moyenne de grains. Dans la littérature, de telles observations sont expliquées par le fait que chaque NF croît sur plusieurs grains voisins [Bai 2011; Ghayour 2011; Baxter 2006; Wu 2009; Guillemin 2012].

La Figure III-9b montre que la densité de surface de NFs diminue fortement lorsque la taille moyenne de grains augmente. Cette dépendance est probablement liée à l'accroissement du diamètre des NFs avec la taille moyenne de grains. En effet, la densité de NFs est nécessairement plus faible pour des NFs plus larges en diamètre puisque ceux-ci occupent plus d'espace. Par ailleurs, la dispersion des valeurs expérimentales est plus grande que celle observée pour les variations du diamètre moyen, de la longueur et du facteur de forme des NFs. Cela est probablement dû au fait que, contrairement à



ces propriétés géométriques, le coefficient de texture influence la verticalité des NFs et donc la densité de surface mesurée (Figure III-6).

Afin d'analyser les mécanismes de croissance sur la base de ces résultats expérimentaux, il est nécessaire de déterminer si le régime de croissance est limité par la diffusion des réactifs en solution vers les NFs en cours de croissance ou limité par la vitesse de réaction. Boercker a démontré à l'aide de simulations numériques que, si la croissance est limitée par la diffusion des réactifs, la longueur et le diamètre des NFs varient selon une fonction inverse de la densité de NFs ( $D_{NF}$ ) tandis que, si la croissance est limitée par la vitesse de réaction, les dimensions des NFs deviennent indépendants de la densité  $D_{NF}$  [Boercker 2009]. La Figure III-10 montre que la longueur apparente  $L_{NF}$  et le diamètre moyen  $d_{NF}$  des NFs décroît avec la densité de NFs, selon une tendance qui peut être modélisée par une fonction inverse de la densité de NFs, ce qui est caractéristique d'un régime limité par la diffusion.

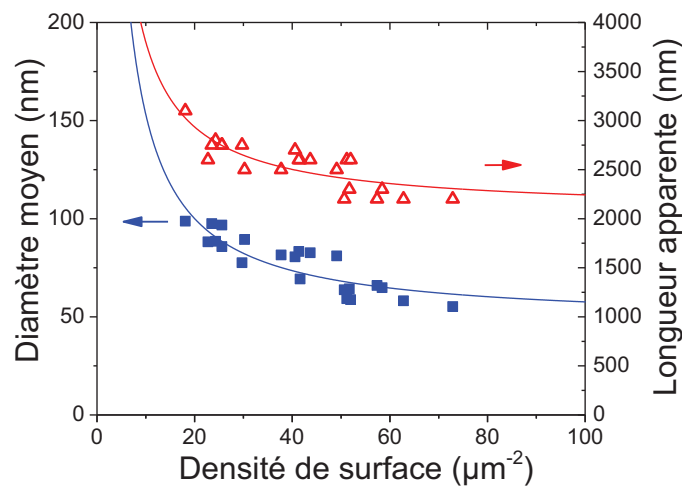


Figure III-10 : Longueur apparente  $L_{NF}$  et diamètre moyen  $d_{NF}$  des NFs en fonction de leur densité de surface  $D_{NF}$ . Les données expérimentales ont été ajustées à l'aide d'une fonction inverse de la densité de NFs :

$$d_{NF} = \frac{a}{D_{NF}} + b \text{ et } L_{NF} = \frac{a'}{D_{NF}} + b'$$

Par ailleurs, comme le montrent les images MEB (Figure III-6) et MET (Figure III-7b), les NFs sont monocristallins et consistent en des prismes hexagonaux terminés par un plan. En conséquence, d'après McPeak et Baxter, la formation des NFs s'opère via une croissance « couche par couche » à partir d'un nucleus initial [McPeak 2009].

Nous présumons donc que tant que les précurseurs en solution ne sont pas épuisés, les NFs croissent à partir de nuclei initiaux (de diamètre  $d_0$ ) à la surface du film mince de ZnO et que les vitesses de croissance latérales ( $v_{lat}$ ) et longitudinales ( $v_{Long}$ ) sont constantes au cours du temps, comme illustré sur la Figure III-11. Sur la base de ces hypothèses, pour une durée de croissance  $t$ , les équations suivantes sont obtenues :

$$d_{NF} = d_0 + 2v_{lat} \cdot t \quad \text{Equation III.1}$$

$$L_{NF} = v_{Long} \cdot t \quad \text{Equation III.2}$$

Dans l'équation III.1, le facteur 2 vient du fait que la croissance latérale s'opère radialement (Figure III-11). Dans la suite, à partir de l'ensemble des résultats expérimentaux, nous déterminons les vitesses de croissance et le diamètre du nucleus initial en fonction des conditions de croissance.

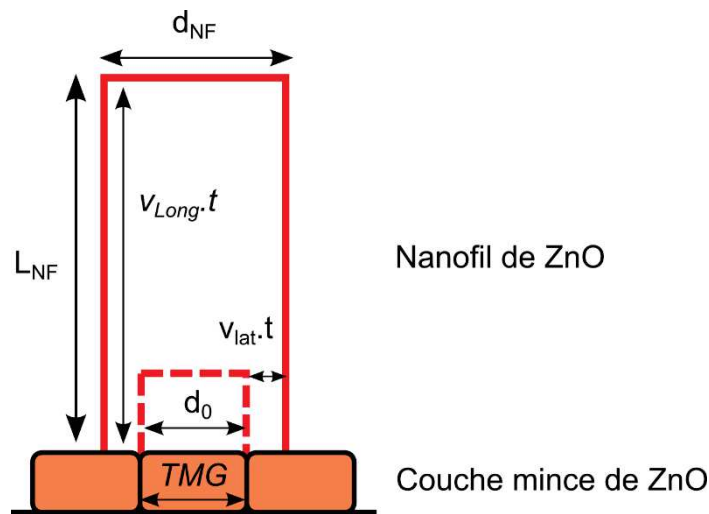


Figure III-11 : Représentation schématique de la croissance des NFs selon les équations III.1 et III.2.

### III.3.3 Influence du temps de croissance

Nous étudions d'abord l'effet de la durée de croissance sur la morphologie des NFs pour deux couches minces de ZnO modèles possédant une taille moyenne de grains d'environ 10 et 54 nm. La durée de croissance varie de 45 minutes à 20 heures.

Pour une couche mince de ZnO possédant une taille moyenne de grains de 10 nm, les images MEB en vue en coupe et en vue du dessus des Figure III-12a et b indiquent que la longueur apparente et le diamètre moyen des NFs augmentent au cours du temps. Cette observation est illustrée sur la Figure III-13a et b pour les deux couches minces modèles. Les valeurs faiblement dispersées de cette figure (inserts de la Figure III-13a et b) sont une nouvelle illustration de la reproductibilité et de la robustesse du protocole P1. La longueur et le diamètre des NFs augmentent graduellement au cours des premiers stades de la croissance (Figure III-13a et b), puis atteignent un plateau indicatif de l'épuisement des précurseurs dans la solution (inserts des Figure III-13a et b). Cette déplétion est attribuée à la réaction homogène se produisant dans la solution en même temps que la réaction hétérogène à la surface des substrats. Cette réaction homogène conduit à des structures à base de ZnO en forme de bâtonnets ou d'oursins en suspension (Figure III-1) [Boercker 2009; Baxter 2006; Xu 2010; Vayssieres 2001] qui appauvrissent la solution en réactifs et limitent la croissance des NFs à la surface du substrat. Pour les deux couches modèles le plateau associé à la déplétion est observé après 180 min pour le diamètre (Figure III-13a) et 90 min pour la longueur (Figure III-13b). Les Figure III-13a et b montrent également, comme vu sur la Figure III-9a, que pour une durée de croissance donnée un plus petit diamètre des NFs est obtenu pour une taille moyenne de grains plus faible. Par ailleurs, le diamètre des NFs est toujours supérieur à 20 nm.

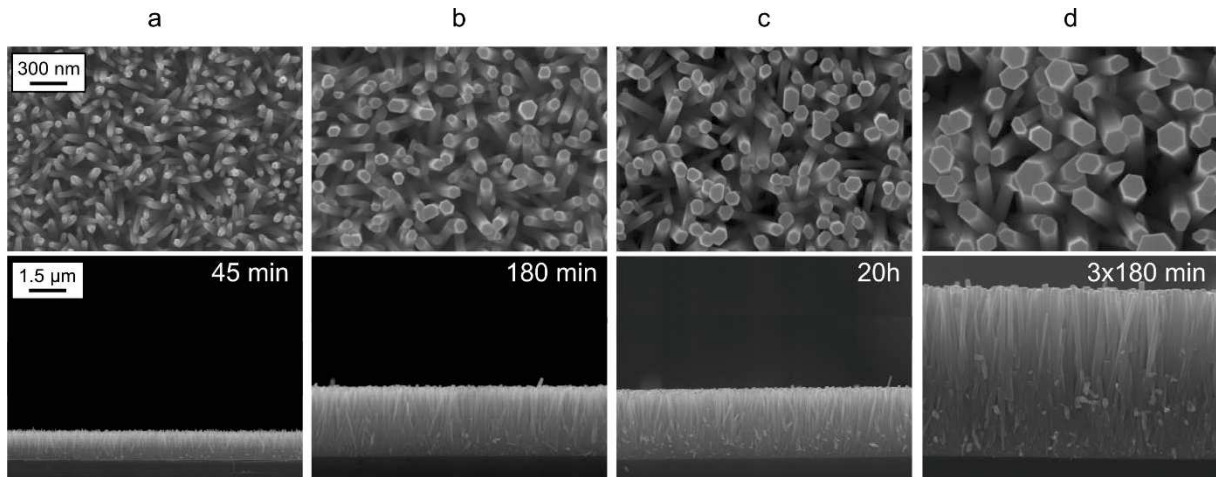


Figure III-12 : Images MEB en vue du dessus et en vue en coupe de NFs de ZnO ayant poussé sur une couche mince de ZnO possédant une taille moyenne de grains d'environ 10 nm pendant 45 minutes (a), 180 minutes (b) ou 20 heures (c). Pour la Figure III-12d, trois croissances de 180 min ont été réalisées sur un même échantillon. La barre d'échelle est valable pour toutes les images vues de dessus ou en coupe.

Les données expérimentales ont été modélisées à l'aide des équations III.1 et III.2 comme présenté sur la Figure III-13a et b pour les premiers stades de croissance. Les paramètres d'ajustement sont donnés dans le Tableau III-2. Il apparaît tout d'abord que le diamètre du nucleus initial est égal à la taille moyenne de grains dans le cas des larges grains de 54 nm de diamètre, tandis qu'il est deux fois plus élevé dans le cas des petits grains de 10 nm de diamètre. Il apparaît également que la croissance longitudinale est deux ordres de grandeur plus rapide que la croissance latérale, ce qui illustre la croissance préférentielle des NFs selon l'axe  $\vec{c}$ . Enfin,  $v_{lat}$  semble indépendante de la taille moyenne de grains, tandis que  $v_{Long}$  augmente significativement avec cette taille de grains (de 20 % lorsque la taille de grains augmente de 10 à 54 nm, Tableau III-2).

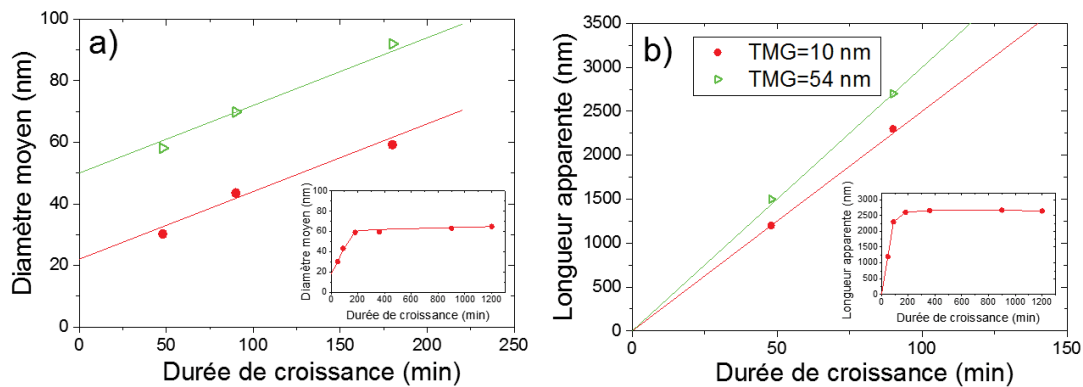


Figure III-13 : Influence de la durée de croissance sur le diamètre moyen (a) et la longueur apparente (b) des NFs de ZnO ayant poussé sur une couche mince de ZnO possédant une taille moyenne de grains ( $TMG$ ) d'environ 10 nm (cercles pleins) ou 54 nm (triangles vides). Les lignes correspondent aux ajustements tracés en utilisant les équations III.1 (diamètre) et III.2 (longueur). Les inserts montrent les mêmes variations sur une échelle de temps plus grande et pour une taille moyenne de grains de 10 nm. Dans les inserts, les lignes sont tracées pour guider l'œil.

Tableau III-2 : Valeurs de  $d_0$ ,  $v_{lat}$  et  $v_{Long}$  déduites des ajustements des Figure III-9a, Figure III-13a et Figure III-13b en utilisant les différentes équations mentionnées dans le texte.

Taille moyenne de grains	10 nm	54 nm	Déduit de
$d_0$ (nm) à partir de l'équation III.1	22	50	Figure III-13
$v_{lat}$ (nm/min) à partir de l'équation III.1	0,11	0,11	Figure III-13
$v_{Long}$ (nm/min) à partir de l'équation III.2	25	30	Figure III-13
$v_{lat}$ (nm/min) à partir de l'équation III.5	NA	0,11	Figure III-9a
$v_{Long}$ (nm/min) à partir des équations III.3 et III.6	23,5	27,5	Figure III-9a

Dans une première approximation et afin de prendre en compte l'observation expérimentale, nous supposons une augmentation linéaire de  $v_{Long}$  avec la taille moyenne de grains (TMG) :

$$v_{Long} = \alpha \cdot TMG + \beta \quad \text{Equation III.3}$$

De plus, comme cela est observé pour de larges grains :

$$d_0 = TMG \quad \text{Equation III.4}$$

En combinant les équations III.3 et III.4 avec les équations III.1 et III.2, on obtient :

$$d_{NF} = TMG + 2v_{lat} \cdot t \quad \text{Equation III.5}$$

$$L_{NF} = \alpha t \cdot TMG + \beta t \quad \text{Equation III.6}$$

L'ajustement des données expérimentales de la Figure III-9a à partir des équations III.5 et III.6 est tracé sur la Figure III-9a. Cette figure montre que l'équation III.6 portant sur la longueur des NFs est vérifiée sur toute la gamme de tailles moyennes de grains testées. Cela permet de déterminer  $\alpha$  et  $\beta$  et de déduire  $v_{Long}$  en utilisant l'équation III.3, comme reporté dans le Tableau III-2.

Par ailleurs, la Figure III-9a montre que l'équation III.5 est vérifiée seulement au-dessus d'une valeur de taille moyenne de grains seuil d'environ 20 nm. Cette déviation entre les données expérimentales et théoriques pour des faibles tailles de grains sera analysée dans la suite. Pour une taille moyenne de grains suffisamment large (> 20 nm), l'équation III.5 permet de déterminer  $v_{lat}$ , dont la valeur est reportée dans le Tableau III-2.

Ces nouvelles valeurs de  $v_{Long}$  et  $v_{lat}$ , reportées dans le Tableau III-2, sont en accord avec les valeurs déduites à partir de la Figure III-13a et b en utilisant les équations III.1 et III.2, ce qui suggère que le mécanisme de croissance proposé décrit par les équations III.1 à III.6 est réaliste dans le cadre de nos conditions expérimentales. Cela renforce notamment notre hypothèse d'un accroissement linéaire de  $v_{Long}$  avec la taille moyenne de grains. Cette dépendance est probablement liée à la diminution de la densité des NFs lorsque la taille moyenne de grains augmente, comme illustré sur la Figure III-9b. En effet, la croissance des NFs, essentiellement longitudinale, puisque  $v_{Long} \gg v_{lat}$ , devrait être plus rapide pour une faible densité de NFs car les précurseurs, disponibles pour la croissance et présents dans la solution, sont distribués sur un plus petit nombre de NFs.

Sur la Figure III-9a, la déviation observée entre les données expérimentales et l'équation III.5 pour une faible taille moyenne de grains (inférieure à 20 nm) peut être discutée comme suit. Au regard des observations faites pour de faibles tailles de grains (Figure III-13a et Tableau III-2,  $TMG = 10$  nm), les paramètres d'ajustement suggèrent que le diamètre minimum du nucleus nécessaire pour initier la croissance des NFs est d'environ 20 nm. Un nucleus de taille inférieure grossira de façon isotrope alors qu'un nucleus de taille supérieure s'allongera sous forme de NFs. L'équation III.4 n'est donc plus valable pour de faibles tailles de grains. Dans ce cas, le processus hydrothermal est susceptible d'opérer suivant un mécanisme en deux étapes : (i) nucléation/croissance de grains de ZnO jusqu'à atteindre 20 nm de diamètre à la surface de la couche, (ii) croissance des NFs sur les grains ainsi formés. Un tel mécanisme peut en particulier expliquer pourquoi on n'obtient pas de NFs de diamètre inférieur à 20 nm dans nos conditions, même pour de faibles tailles de grains et des temps de croissance courts (Figure III-13a).

### III.3.4 Influence du nombre de croissances

Comme observé précédemment (insert Figure III-13), le diamètre et la longueur des NFs de ZnO saturent au bout d'un certain temps de croissance en raison de la déplétion des précurseurs dans la solution. Afin de pallier cette déplétion, le bain de croissance a été régulièrement renouvelé après 180 min de croissance et le procédé a été répété jusqu'à cinq fois dans des bains successifs afin d'évaluer dans quelle mesure les dimensions des NFs peuvent être augmentées [Tak 2005; Baxter 2006; Xu 2010]. Les images MEB en vue en coupe et en vue du dessus de la Figure III-12b et d indiquent que la longueur apparente et le diamètre moyen des NFs augmentent au cours des répétitions. Plus précisément, pour les deux couches modèles (taille moyenne de grains de 10 et 54 nm), la Figure III-14a montre que le diamètre des NFs croît linéairement avec le nombre de croissances. De plus, en considérant une durée de 180 min pour chaque croissance, les données expérimentales peuvent être ajustées à l'aide des équations III.1 et III.5, ce qui aboutit à une même vitesse de croissance latérale ( $v_{lat} \approx 0,1$  nm/min) pour les deux tailles de grains. En revanche, la Figure III-14b montre que la longueur apparente des NFs croît également graduellement avec le nombre de croissances mais pas linéairement. Cette non-linéarité peut être attribuée au fait que la longueur des NFs sature dès 90 minutes (insert Figure III-13b) contre 180 minutes pour le diamètre (temps choisi pour le renouvellement du bain). Toutefois, les deux figures indiquent clairement que rafraichir le bain est une méthode simple et fiable pour contrôler le diamètre et la longueur des NFs sur une large gamme de valeurs. Dans les conditions illustrées sur la Figure III-14, le diamètre et la longueur augmentent respectivement de 60 à 225 nm et de 2,5 à 9  $\mu$ m après cinq renouvellements de bains. Par ailleurs, le facteur de forme croît légèrement avec le nombre de croissances (Figure III-14b insert). Dans les conditions présentes, le facteur de forme le plus élevé (50) est obtenu pour une taille moyenne de grains de 10 nm et après cinq croissances. Ce facteur de forme de 50 est à comparer à 40, valeur obtenue pour une même taille moyenne de grains et après une seule croissance.

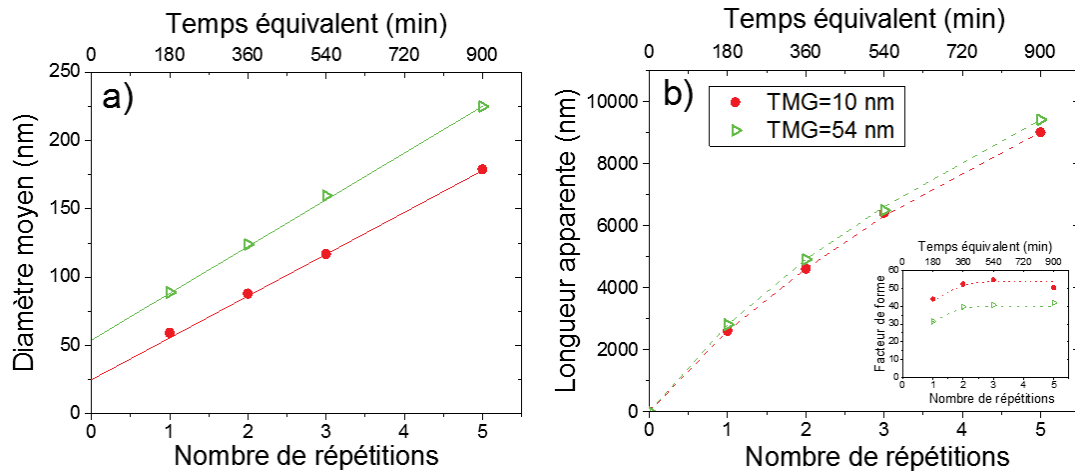


Figure III-14 : Influence du nombre de croissances sur le diamètre moyen (a), la longueur apparente (b) et le facteur de forme (insert de b) des NFs de ZnO. La durée de croissance est fixée à 180 min et les NFs croissent sur une couche mince possédant une taille moyenne de grains (*TMG*) de 10 nm (cercles pleins) ou 54 nm (triangles vides). Sur la Figure III-14a, les lignes correspondent à des ajustements des données expérimentales en utilisant les équations III.1 et III.4 en considérant 180 min pour chaque croissance et en utilisant un temps de croissance « équivalent » égal à  $n \times 180$  min, où  $n$  est le nombre de croissances. Sur la Figure III-14b et sur son insert, les lignes sont tracées pour guider l'œil.

### III.3.5 Conclusion

Les NFs, dont la croissance est limitée par la diffusion des précurseurs dans le bain de croissance, sont sensiblement influencés par les propriétés de la couche de germination, notamment la taille moyenne de grains qui détermine leurs dimensions en fonction de la durée de croissance et du nombre de croissances. A partir de ces relations, des combinaisons appropriées permettent de contrôler précisément les caractéristiques des NFs sur une large plage : leur diamètre moyen, leur longueur apparente et leur facteur de forme varient respectivement de 30 à 225 nm, de 1,0 à 9,0  $\mu\text{m}$  et de 30 à 50 en jouant sur les propriétés de la couche mince, la durée de croissance ou le nombre de répétitions.

De plus, l'analyse approfondie des résultats expérimentaux nous a conduits à développer un modèle simple décrivant les dimensions des NFs en fonction des propriétés de la couche mince et de la durée de croissance. Selon ce modèle, la croissance des NFs débute à partir de nuclei initiaux et, tant que les précurseurs en solution ne sont pas épuisés, celle-ci s'opère avec une vitesse latérale et longitudinale constantes, la première étant de deux ordres de grandeur plus faible que la seconde.

Enfin, il apparaît qu'une taille de nucleus initial critique d'environ 20 nm est nécessaire pour induire la croissance des NFs. Cela suggère que pour une taille moyenne de grains supérieure à cette valeur critique, la croissance des NFs de ZnO s'opère directement à la surface de la couche. Dans le cas contraire, la croissance implique un processus en deux étapes : d'abord la nucléation/croissance préliminaire de nuclei de 20 nm de diamètre, puis la croissance de NFs sur les grains ainsi formés. Il prédit en particulier que le diamètre des NFs obtenus dans les conditions étudiées ne peut pas être inférieur à 20 nm.

Toutefois, ce diamètre de 20 nm n'est jamais atteint car, même si la cinétique est lente, le NF croît radialement au cours du temps. Pour espérer l'atteindre, il faudrait parvenir à réduire la vitesse de

croissance latérale. D'après la littérature, ceci pourrait être réalisé en diminuant la concentration initiale des réactifs [He 2013; Kasamechonchung 2015; Choi 2013]. Par conséquent, afin de se rapprocher de ce diamètre de NF minimum et toujours dans l'optique d'accroître le facteur de forme et diminuer le diamètre des NFs, nous avons mis en place un nouveau protocole, noté P2, dans lequel la concentration initiale des réactifs, entre autres, a été réduite. Ceci fait l'objet de la partie suivante de ce chapitre.

### III.4 Croissance de nanofils avec le protocole P2

Dans cette partie, nous étudions la croissance des NFs en utilisant le protocole P2. Comme précédemment, nous nous penchons sur l'influence des propriétés de la couche de germination, de la durée de croissance et du nombre de croissances sur la morphologie des NFs. Une grande partie des résultats présentés dans cette partie a fait l'objet d'un article publié dans le journal *Applied Surface Science* [Demes 2017].

#### III.4.1 Propriétés morphologiques et structurales des NFs

La Figure III-15a montre des images MEB de NFs de ZnO obtenus après une croissance de 180 min dans les conditions du protocole P2. Cette croissance a été réalisée sur une couche de germination, illustrée sur la Figure III-16a et issue des études du chapitre 2, présentant respectivement une taille moyenne de grains, un taux de recouvrement et un coefficient de texture selon l'axe  $c^*$  de 48 nm, 96 % et 54 %. Cette couche a été élaborée à partir d'un sol à 1 mol/L en effectuant deux dépôts, chacun suivi d'un recuit à 540°C. Cette couche de germination étant utilisée à plusieurs reprises dans cette partie, elle sera notée CG48 (en relation avec la taille de grains) pour plus de commodité.

Après croissance, des NFs très fins, flexibles et enchevêtrés, présentant une distribution en diamètre réduite autour de 20-25 nm, sont obtenus. En raison de la flexibilité élevée de ces NFs très fins, l'influence des forces de capillarité entrant en jeu lors du séchage sous flux d'azote à la soufflette devient importante, ce qui conduit à l'agglomération des NFs sous forme d'amas. Par conséquent, il n'est pas possible d'évaluer la longueur des NFs à partir de ces images MEB. Afin de réduire les effets de capillarité lors du séchage, les NFs ont alors été soumis à un séchage supercritique (cf. annexes). Comme l'illustre la Figure III-15b, les NFs ainsi séchés ne se courbent plus et restent relativement verticaux. On observe que leur longueur est uniforme, de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ , ce qui correspond à un facteur de forme d'environ 80.

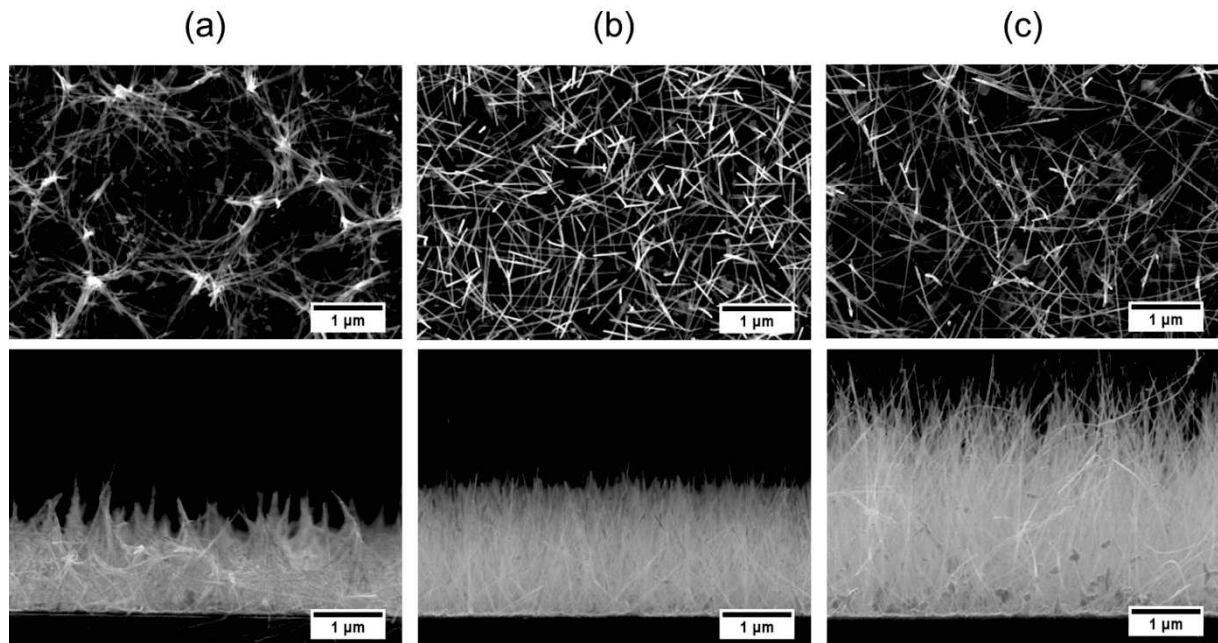


Figure III-15 : (a, b, c) Images MEB en vue en coupe ou en vue du dessus de NFs de ZnO obtenus en utilisant le protocole P2. L'échantillon illustré sur les images (a) et (b) a été obtenu après une croissance de 180 min. Il a été rincé avec de l'eau déionisée et séché sous flux d'azote à la soufflette (a) ou a subi un séchage supercritique (b). L'échantillon montré en (c) a été obtenu après deux croissances successives de 180 min chacune et séchage supercritique. La couche de germination utilisée est la CG48 illustrée en Figure III-16a.

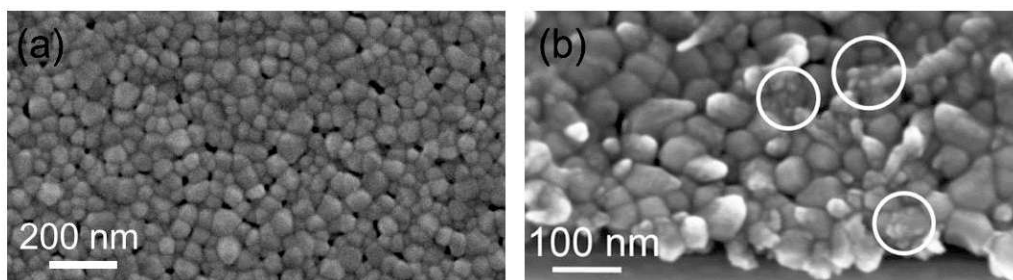


Figure III-16 : Images MEB en vue du dessus (a) de la couche de germination CG48 élaborée à partir d'un sol à 1 mol/L en effectuant deux dépôts, chacun suivis d'un recuit à 540°C et (b) de la même couche après 30 minutes de croissance de NFs selon le protocole P2. La CG48 présente respectivement une taille moyenne de grains, un taux de recouvrement et un coefficient de texture selon l'axe  $c$  de 48 nm, 96 % et 54 %. En (b), les cercles indiquent des grains (gris sombre) de la couche de germination sur lesquels des NFs (gris clair) commencent à croître.

La Figure III-17 présente les diffractogrammes DRX de NFs de ZnO obtenus après deux croissances successives de 180 min et séchage supercritique (correspondant aux NFs illustrés sur la Figure III-15c) ou séchage sous flux d'azote, ainsi que le diffractogramme DRX de la couche de germination correspondante (couche CG48). Les diffractogrammes des NFs séchés sous flux d'azote et de la couche de germination sont similaires et présentent tous deux les pics de diffraction principaux de la structure wurtzite du ZnO, (100), (002) et (101), selon la fiche ICDD 00-036-1451. Dans les deux cas, l'intensité relativement élevée des pics (100) et (101) est due à la faible texture de la couche de germination (54 %) et au séchage sous flux d'azote qui conduit à des NFs complètement désordonnés à la surface de l'échantillon. Sur les diffractogrammes des NFs, on peut également noter la présence d'un pic de faible intensité autour de  $32,6^\circ$  qui, selon la fiche ICDD 04-012-2300, est associé à la



présence de  $\text{Zn(OH)}_2$  qui se forme probablement au sommet et sur les parois des NFs au cours de leur croissance en solution aqueuse. Pour les NFs ayant été soumis au séchage supercritique, le pic (002) est composé d'un pic gaussien relativement large, principalement attribuable à la couche de germination, sur lequel est superposé un pic lorentzien plus fin, tandis que les autres pics, (100) et (101), présentent des intensités faibles. Ce pic (002) de forme lorentzienne et la faible intensité des pics (100) et (101) sont caractéristiques de longs NFs monocristallins orientés selon l'axe  $\vec{c}$  et relativement verticaux. L'apparition des pics (100) et (101) est quant à elle attribuable à la couche de germination. Cependant, contrairement aux NFs synthétisés avec le protocole P1, le diamètre des NFs (20-25 nm) est désormais inférieur à la taille de grains de la couche de germination (48 nm), ce qui suggère que les sites de nucléation impliqués dans les conditions de croissance du protocole P2 diffèrent de ceux impliqués dans le protocole P1. En conséquence, il est nécessaire d'explorer une nouvelle fois le lien entre les propriétés de la couche de germination et les dimensions des NFs.

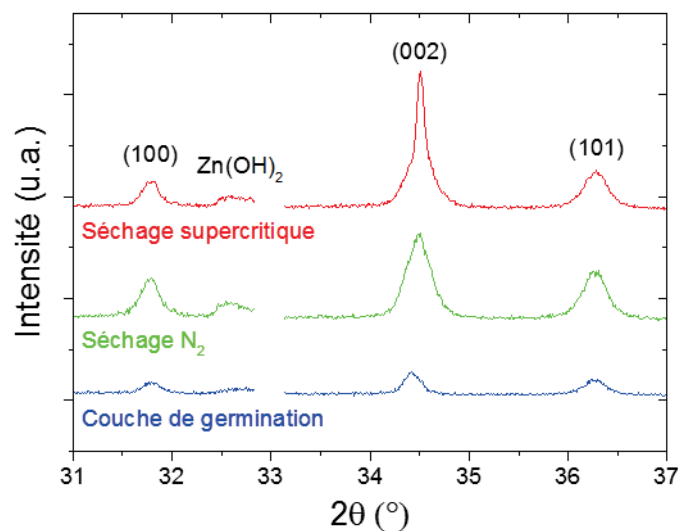


Figure III-17 : Diffractogrammes DRX de NFs de ZnO obtenus après deux croissances successives de 180 min et séchage supercritique ou séchage sous flux d'azote et diffractogramme DRX de la couche de germination correspondante (couche CG48). Pour plus de clarté, le pic de diffraction provenant du substrat de silicium à environ 33° a été supprimé.

### III.4.2 Influence des propriétés de la couche de germination

Afin d'étudier comment les propriétés de la couche de germination influencent les dimensions des NFs, en particulier leur longueur et leur diamètre, des croissances de NFs ont été réalisées en utilisant le protocole P2 sur un ensemble de couches de germination dont les propriétés varient sur une large gamme, notamment la taille moyenne de grains et le coefficient de texture respectivement compris entre 10 et 55 nm et entre 50 et 100 %. La longueur apparente et le diamètre moyen des NFs résultants sont illustrés sur la Figure III-18. Un substrat de silicium sans couche mince de ZnO a également été immergé dans le bain de croissance mais aucun NF n'a poussé à sa surface, ce qui montre qu'il est essentiel de déposer une couche de germination pour faire croître les NFs de ZnO.

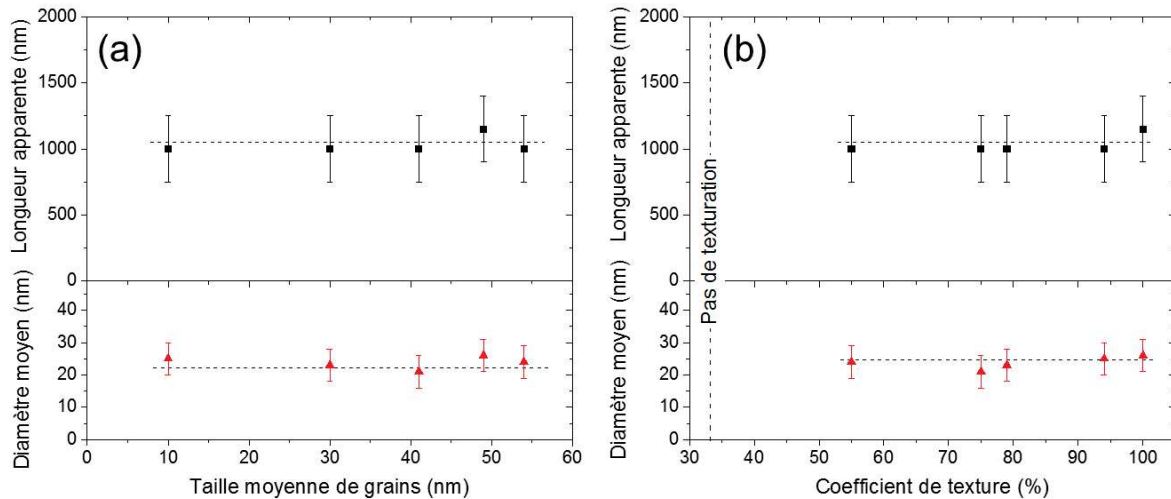


Figure III-18 : Longueur et diamètre des NFs de ZnO en fonction (a) de la taille moyenne de grains et (b) du coefficient de texture de la couche de germination. Dans les deux cas, la durée de croissance a été fixée à 180 min. Les lignes sont tracées pour guider l'œil.

On note la faible dispersion des données présentées sur la Figure III-18, en particulier concernant le diamètre des NFs, ce qui illustre la reproductibilité du protocole P2. Cette figure montre clairement que ni la taille moyenne de grains ni le coefficient de texture de la couche de germination n'influencent significativement les dimensions des NFs, longueur ou diamètre, ce qui semble être en contradiction avec les études réalisées précédemment avec le protocole P1. Cependant, il faut garder à l'esprit que deux différences notables distinguent le protocole P2 du P1. Tout d'abord, la concentration en réactifs a été réduite de plus d'un ordre de grandeur, de 25 à 1 mM. Ensuite, les substrats ont été préchauffés à 130°C avant immersion dans le bain, ce qui n'était pas le cas pour le protocole P1. La concentration plus faible est censée induire une cinétique de croissance plus lente tandis que le préchauffage du substrat peut activer différents sites de nucléation. D'après la littérature [Chen 2011], la nucléation des NFs de ZnO peut s'effectuer soit à la surface des grains, situation que nous avons rencontrée dans les conditions du protocole P1, soit aux joints de grains de la couche de germination. Dans le premier cas, les dimensions des NFs sont liées à celles de la couche mince tandis que, dans le second cas, les dimensions des NFs deviennent indépendantes de celles de la couche mince. Par conséquent, il est important d'analyser plus en détail les premiers stades de la croissance des NFs.

La Figure III-16b montre une image MEB à fort grandissement d'une couche de germination après 30 minutes de croissance. On remarque que les grains de la couche de germination sont recouverts localement par des petites particules d'environ 25 nm de diamètre qui ne sont pas présentes sur la couche avant la croissance (Figure III-16a). Ces particules illustrent des NFs qui ont commencé à croître.

Lors d'études antérieures à cette thèse, réalisées au sein du LMGP par Germain Rey et dédiées à l'étude de la croissance par MOCVD de NFs de ZnO sur des substrats polycristallins de SnO<sub>2</sub> chauffés, il a été démontré que les joints de grains de la couche de SnO<sub>2</sub> et les défauts structuraux à la surface des grains sont des sites très favorables pour la nucléation localisée des NFs [Rey 2012], comme illustré sur la Figure III-19. Même s'il est difficile d'extraire des informations très précises de l'image de la Figure III-16b, nous supposons que les conclusions réalisées avec le substrat de SnO<sub>2</sub> sont extrapolables à la croissance de NFs sur la couche de germination de ZnO. Autrement dit, les

résultats obtenus qui semblaient en contradiction avec les études précédentes utilisant le protocole P1 résultent plutôt des nouvelles conditions expérimentales qui activent des sites de nucléation différents avec pour conséquence que les propriétés morphologiques de la couche de germination n'influent plus sur les dimensions des NFs.

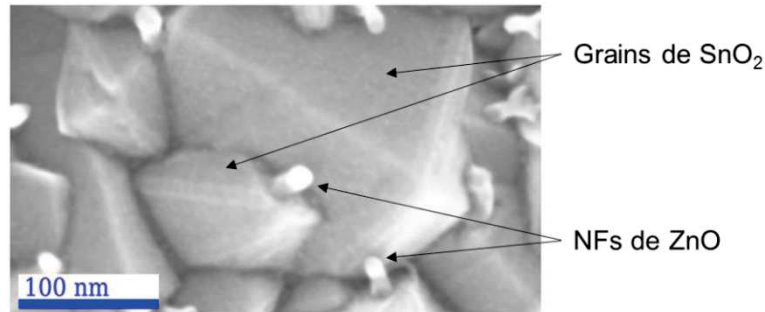


Figure III-19 : Image MEB en vue du dessus d'une couche polycristalline de SnO<sub>2</sub> sur laquelle des NFs de ZnO ont commencé à pousser (croissance par MOCVD) [Rey 2012].

### III.4.3 Influence des paramètres de croissance

Dans une première série d'expériences, l'influence de la durée de croissance sur les propriétés morphologiques des NFs a été étudiée en utilisant des couches minces de ZnO présentant des tailles moyennes de grains d'environ 10 nm et élaborées à partir d'un sol à 0,09 mol/L en effectuant un seul dépôt suivi d'un recuit à 300°C. La durée de croissance a été étudiée dans un intervalle allant de 45 minutes à 23 heures (Figure III-20a). Dans une seconde série d'expériences, le bain de croissance a été renouvelé toutes les 180 minutes et ce jusqu'à six fois, en utilisant des couches minces de ZnO présentant des tailles moyennes de grains d'environ 48 nm (couche CG48), ceci afin d'étudier l'effet du nombre de croissances sur les dimensions des NFs (Figure III-20b).

De façon étonnante, on observe que le diamètre des NFs est totalement indépendant de la durée ou du nombre de croissances et reste constant à une valeur d'environ 25 nm (Figure III-20a et b). Par ailleurs, et comme attendu, la longueur des NFs augmente graduellement au cours des premiers stades de la croissance puis sature après environ 180 min de croissance lorsque les réactifs sont épuisés [Xu 2010; Xu 2011; Baxter 2006; Boercker 2009]. La Figure III-20b montre également que la longueur des NFs croît linéairement avec le nombre de croissances lorsque le bain est renouvelé toutes les 180 min. Le renouvellement des bains permet donc de résoudre efficacement le problème de l'épuisement des réactifs au cours du temps. Par conséquent, le facteur de forme des NFs augmente également graduellement avec le nombre de croissances et atteint une valeur d'environ 400 après six croissances successives. Comme pour le protocole P1, il faut noter que la faible dispersion des valeurs expérimentales atteste de la reproductibilité et de la robustesse du protocole P2.

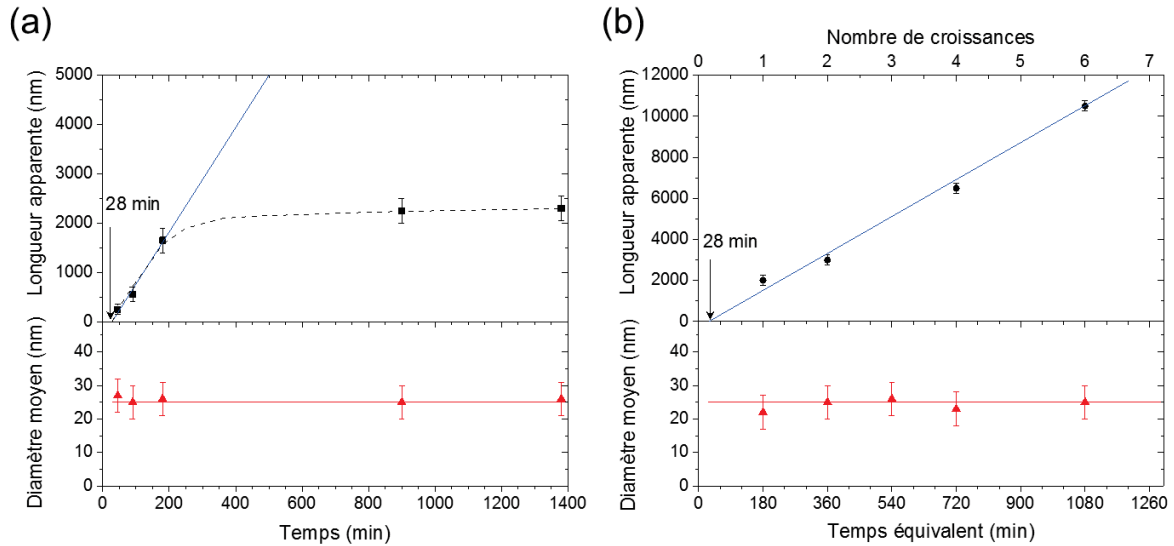


Figure III-20 : Influence des conditions de croissance sur la morphologie des NFs. Longueur et diamètre des NFs en fonction de la durée de croissance (a) et du nombre de croissances (180 min chacune) (b). Les couches de germination utilisées présentent des tailles moyennes de grains d'environ 10 nm pour (a) et 48 nm (couche CG48) pour (b). La courbe en pointillés est tracée pour guider l'œil et les lignes continues sont des ajustements réalisés à partir des équations III.7 et III.8 présentées ci-après.

Sur la base du mécanisme de croissance développé précédemment dans les conditions du protocole P1, nous savons que, tant que les réactifs ne sont pas épuisés dans la solution, les NFs croissent à partir de nuclei initiaux de diamètre  $d_0$  à la surface de la couche de germination et que les vitesses de croissance latérales ( $v_{lat}$ ) et longitudinales ( $v_{Long}$ ) sont constantes. De plus, le diamètre du nucleus initial devrait être d'au moins 20-25 nm, ce qui suppose que la croissance des NFs s'effectue soit à la surface de la couche de germination lorsque la taille moyenne de grains ( $TMG$ ) est supérieure à ce diamètre critique de 20-25 nm et que les conditions expérimentales le permettent, soit elle implique la croissance préliminaire de nuclei dans le cas contraire. Afin de prendre en compte la croissance préliminaire des nuclei, un temps de nucléation ( $t_{nucl}$ ) avant la croissance des NFs est donc introduit. Par conséquent, pour une durée de croissance  $t$ , le diamètre  $d_{NF}$  et la longueur  $L_{NF}$  des NFs sont exprimés selon les équations suivantes :

$$d_{NF} = d_0 + 2v_{lat}(t - t_{nucl}) \quad \text{Equation III.7}$$

$$L_{NF} = v_{Long}(t - t_{nucl}) \quad \text{Equation III.8}$$

Dans l'équation III.7, le facteur 2 provient du fait que la croissance latérale s'opère radialement (Figure III-11). Les ajustements des données expérimentales à l'aide des équations III.7 et III.8 sont tracés sur la Figure III-20a pour les premiers stades de croissance (jusqu'à 180 min) et sur la Figure III-20b en considérant que chaque croissance successive dure 180 min. Les valeurs des paramètres correspondants aux ajustements sont présentées dans le Tableau III-3.

Il apparaît tout d'abord que la croissance latérale est totalement inhibée et que le temps de nucléation est relativement long (28 minutes). De plus, les résultats des ajustements concordent avec ceux de l'étude précédente (protocole P1) qui sont également rappelés dans le Tableau III-3.

En considérant les résultats expérimentaux de cette étude et ceux de la précédente, trois points principaux émergent. Premièrement, la croissance des NFs s’effectue à la surface des grains de la couche de germination (sur toute leur surface ou sur des défauts structuraux de leur surface) ou aux joints de grains. Deuxièmement, un diamètre minimum de NF d’environ 20-25 nm est déduit. Troisièmement, la croissance latérale est inhibée pour des faibles concentrations en réactifs.

Ces différents points sont discutés dans la suite en s’appuyant sur la littérature, puis des considérations thermodynamiques et cinétiques viendront étayer le mécanisme de croissance proposé.

Tableau III-3 : Valeurs de  $d_0$ ,  $v_{lat}$ ,  $v_{Long}$  et  $t_{nucl}$  déduites des ajustements réalisés sur la Figure III-20a et b à l’aide des équations III.7 et III.8. Pour rappel, les valeurs déduites de l’étude précédente (protocole P1) sont également indiquées. *TMG* désigne la taille moyenne de grains.

	Protocole P2 (1 mM)		Protocole P1 (25 mM)
	Premiers stades de croissance (t ≤ 180 min) Figure III-20a	Croissances répétées (t = 180 min) Figure III-20b	Valeurs d’ajustement de l’étude précédente (nucléation à la surface)
$d_0$ (nm) à partir de l’équation III.7	25	25	22 ou <i>TMG</i> quand <i>TMG</i> >22 nm
$v_{lat}$ (nm/min) à partir de l’équation III.7	0	0	0,11
$v_{Long}$ (nm/min) à partir de l’équation III.8	10,6	10,0	25-30 selon <i>TMG</i>
$t_{nucl}$ (min) à partir de l’équation III.8	28	28	0

### III.4.4 Discussion et modélisation

L’effet de la concentration en réactifs sur la vitesse de croissance longitudinale des NFs de ZnO a fait récemment l’objet de plusieurs études dans la littérature. Cependant, celles-ci ont donné lieu à des résultats qui paraissent contradictoires. Par exemple, Kasamechonchung et al. trouvent que la vitesse de croissance est maximale pour une concentration de 1 mM [Kasamechonchung 2015], tandis que d’autres travaux mentionnent que la vitesse de croissance longitudinale augmente continuellement avec la concentration [He 2013; Cheng 2016]. Toutefois, il faut garder à l’esprit que les conditions de croissance varient d’une étude à l’autre et que des stratégies différentes ont été mises en place pour pallier à l’épuisement des réactifs, du simple renouvellement du bain [He 2013] au réacteur à flux continu plus complexe [Cheng 2016], ce qui peut expliquer les résultats apparemment contradictoires.

Pour ce qui est de la croissance latérale, certains groupes observent que cette dernière est inhibée pour des concentrations inférieures à une valeur seuil, de 1 mM [Kasamechonchung 2015] ou 5 mM

[He 2013]. De plus, pour une concentration élevée de 25 mM, ces équipes trouvent des vitesses de croissance latérale de l'ordre de 0,8-0,11 nm/min. Toutes ces observations concordent relativement bien avec nos résultats obtenus avec les protocoles P1 et P2 (Tableau III-3).

A notre connaissance, l'existence d'un diamètre minimal pour les NFs de ZnO n'a été rapidement évoquée que par Sun et al., avec une valeur critique de 10-20 nm mais qui n'a pas été reliée à un mécanisme de croissance particulier [Sun 2006a].

Cependant, au regard des résultats apparemment contradictoires régulièrement décrits dans la littérature et en dépit des nombreuses recherches dédiées à la croissance des NFs de ZnO, il apparaît clairement que les mécanismes de croissance des NFs de ZnO ne sont pas encore totalement élucidés. Dans ce qui suit, nous développons un modèle simplifié visant à expliquer l'existence d'un diamètre minimal pour les NFs de ZnO.

Dans le cas d'une croissance sur une couche de germination présentant des petits grains ( $TMG < 20$  nm), selon l'étude précédente réalisée avec le protocole P1, ou dans le cas d'une croissance aux joints de grains ou sur des défauts structuraux à la surface des grains, selon l'étude réalisée avec le protocole P2, un mécanisme en deux étapes est proposé :

- (i) Une première étape impliquant la formation et la croissance de nuclei, dont la durée dépend de la concentration en réactifs et du site de nucléation (surface des grains, joints de grains ou défauts structuraux). Dans les conditions du protocole P2, 28 minutes sont nécessaires pour la croissance de nanoparticules de ZnO de 20-25 nm de diamètre (Tableau III-3), ce qui correspond à une vitesse de croissance radiale isotrope d'environ 0,35-0,45 nm/min.
- (ii) Une seconde étape qui débute lorsque la taille de nucleus critique de 20-25 nm (Tableau III-3) est atteinte et impliquant ensuite la croissance des NFs avec une vitesse de croissance longitudinale élevée et une vitesse de croissance latérale faible, qui dépendent toutes deux de la concentration en réactifs.

Ce type de mécanisme en deux étapes est communément accepté pour les NFs de nitrure de gallium GaN synthétisés par épitaxie à jets moléculaires (MBE). Les mécanismes de croissance de ces derniers peuvent être comparés aux nôtres car les NFs de GaN présentent également une structure wurtzite et croissent aussi selon l'axe  $\vec{c}$ . De nombreuses études ont montré que les mécanismes de formation des NFs de GaN peuvent être décomposés en deux étapes successives, nucléation et élongation, qui dépendent respectivement de considérations thermodynamiques et cinétiques [Consonni 2013; Dubrovskii 2012; Chèze 2010; Stoica 2008]. La phase de nucléation conduit à la formation de nuclei dont le diamètre augmente jusqu'à atteindre une taille critique à partir de laquelle ils changent de forme pour devenir des NFs. Selon des études expérimentales de croissance de NFs de GaN à haute température ( $> 700^\circ\text{C}$ ), cette taille critique est inférieure à 10 nm [Chèze 2010; Stoica 2008]. La transition nucleus/NF est régie par la thermodynamique, les nanoparticules étant énergétiquement plus favorables pour des petits diamètres, tandis que les NFs deviennent plus stables pour des diamètres supérieurs à la taille critique [Dubrovskii 2012].

Dans l'analyse qui suit, nous considérons donc la variation d'énergie de surface après augmentation du volume du nucleus suite à l'addition d'une ou plusieurs couches atomiques, aussi bien dans le cas d'une conservation de la géométrie de la nanoparticule (de volume  $V_{NP}$  à un temps  $t$  de la croissance) que dans le cas d'un changement de géométrie en NF (de volume  $V_{NF}$  à un temps  $t$  de la croissance), comme illustré en Figure III-21.

Nous ignorons toutes les énergies induites par d'éventuelles contraintes. En effet, les contraintes d'accommodation sont négligeables puisque la croissance s'effectue sur une couche de germination de ZnO et qu'il n'y a donc pas de désaccord de maille. Par ailleurs, les contraintes provenant de variations de paramètre de maille entre le centre et la surface des nanoparticules décroissent rapidement lorsque le rayon augmente. La nucléation peut s'effectuer à la surface des nanoparticules ou aux joints de grains, comme illustré sur la Figure III-21. Pour simplifier, le modèle proposé se base sur une nucléation à la surface des nanoparticules (sur toute la surface ou sur des défauts structuraux).

Dans le cas d'une conservation de la géométrie de la nanoparticule, le diamètre du nucleus initial est noté  $d$ , l'augmentation de volume du nucleus dans les premiers stades de croissance est caractérisé par « l'incrément initial d'épaisseur »  $\delta$  et le rayon résultant est noté  $r_0$ . Dans le cas d'un changement de morphologie en NF, la hauteur du NF est notée  $h$  et son rayon  $r$ .

A partir de  $r = \frac{d}{2}$  ;  $r_0 = \frac{d}{2} + \delta$  et la condition de conservation du volume  $V_{NP} = V_{NF}$ , la hauteur  $h$  peut s'exprimer par :

$$h = \frac{8}{3d^2} \left( \frac{d}{2} + \delta \right)^3 \quad \text{Equation III.9}$$

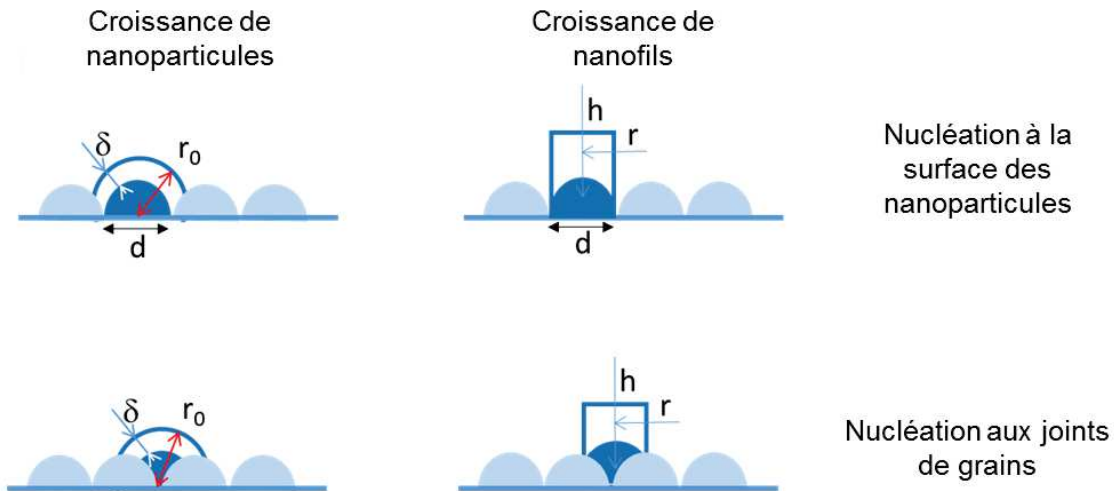


Figure III-21 : Représentation schématique des deux mécanismes de croissance proposés, que la nucléation s'effectue à la surface des nanoparticules de la couche de germination ou aux joints de grains. Croissance de nanoparticules : Le diamètre du nucleus initial est noté  $d$ , l'augmentation de volume du nucleus est caractérisé par « l'incrément initial d'épaisseur »  $\delta$ , le rayon résultant étant  $r_0$ . Croissance de NFs : la hauteur du NF est notée  $h$  et son rayon  $r$ .

D'une part, après augmentation du volume en conservant la géométrie, c'est-à-dire croissance de la nanoparticule, l'énergie libre de surface s'exprime par :

$$G_{NP} = 2\pi r_0^2 \gamma_{surf} + 2\pi r^2 \gamma_i + \pi d \delta \gamma_i - 2\pi r^2 \gamma_{sub} - \pi d \delta \gamma_{sub} \quad \text{Equation III.10}$$

Où :

$\gamma_{surf}$  est l'énergie de surface de la nanoparticule de ZnO. D'après Xu et al., sa valeur pour du ZnO hydraté est de  $1,42 \pm 0,21 \text{ J.m}^{-2}$  [Xu 2007].

$\gamma_i$  est l'énergie d'interface, qui est nulle ou très faible, puisque les nanoparticules de ZnO croissent sur une couche de germination de ZnO.

$\gamma_{sub}$  est l'énergie de surface du substrat, c'est-à-dire de la couche de germination, elle correspond donc à l'énergie de surface de la nanoparticule de ZnO,  $\gamma_{surf}$ .

D'autre part, après augmentation du volume avec changement de géométrie, c'est-à-dire croissance de NFs, l'énergie libre de surface s'exprime par :

$$G_{NF} = 2\pi r h \gamma_{lat} + \pi r^2 \gamma_{top} + 2\pi r^2 \gamma_i - 2\pi r^2 \gamma_{sub} \quad \text{Equation III.11}$$

Où :

$\gamma_{lat}$  est l'énergie de surface des faces latérales des NFs de ZnO. D'après Claeysens et al., les valeurs de cette dernière sont de l'ordre de  $0,8-1,1 \text{ J.m}^{-2}$  [Claeysens 2005].

$\gamma_{top}$  est l'énergie de surface des plans au sommet des NFs de ZnO, soit les plans (001) puisque les NFs croissent selon l'axe  $\vec{c}$ . Il est difficile d'évaluer cette énergie car les énergies de surface des plans (001)-Zn et (00 $\bar{1}$ )-O peuvent différer [Kajikawa 2006]. Cependant, il existe un consensus dans la littérature pour placer cette énergie dans la plage  $1,2-1,6 \text{ J.m}^{-2}$  [Kajikawa 2006; Claeysens 2005].

$\gamma_i$  et  $\gamma_{sub}$  ont été définis plus haut.

L'évolution la plus stable, conservation de la géométrie ou transition vers une géométrie de NF, est celle impliquant la plus faible augmentation d'énergie. Par conséquent, en considérant  $\Delta G = G_{NF} - G_{NP}$ , la croissance de NFs est favorisée si  $\Delta G < 0$ , tandis que la géométrie de nanoparticule est conservée si  $\Delta G > 0$ . En combinant les équations III.9, III.10 et III.11, on obtient :

$$\Delta G = G_{NF} - G_{NP}$$

$$\Delta G = \frac{8\pi}{3d} \left( \frac{d}{2} + \delta \right)^3 \gamma_{lat} + \frac{\pi d^2}{4} (\gamma_{top} - 2\gamma_{surf}) - \pi(d\delta + 2\delta^2)\gamma_{surf} \quad \text{Equation III.12}$$

« L'incrément initial d'épaisseur »  $\delta$  est relié à l'apport de matière à la surface de la particule en expansion. D'après la littérature, la croissance peut s'effectuer soit par ajout de couches atomiques successives (Zn ou O), ce qui suppose  $\delta = \frac{3}{8}c \approx 0,20 \text{ nm}$  ou  $\delta = \frac{1}{8}c \approx 0,06 \text{ nm}$  (où  $c$  représente le paramètre de maille selon l'axe  $\vec{c}$ ), soit par ajout de groupes ZnO, ce qui suppose  $\delta = \frac{1}{2}c \approx 0,26 \text{ nm}$  ou  $\delta = c \approx 0,52 \text{ nm}$  (cf. Figure III-22) [Morkoç 2009; Sun 2006b].



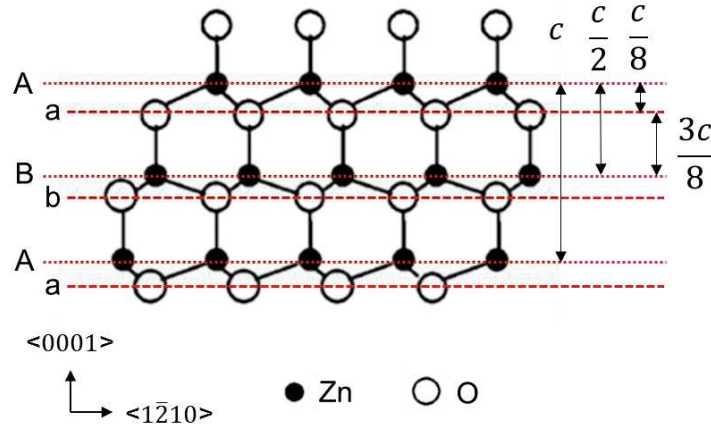


Figure III-22 : Représentation schématique de la maille de la structure wurtzite du ZnO (adapté de [Sun 2006b]).

La Figure III-23 donne un aperçu de l'évolution de  $\Delta G$  en fonction du diamètre de nucleus  $d$  lorsque les paramètres  $\delta$ ,  $\gamma_{lat}$  et  $\gamma_{top}$  varient respectivement dans leurs plages de valeurs plausibles.

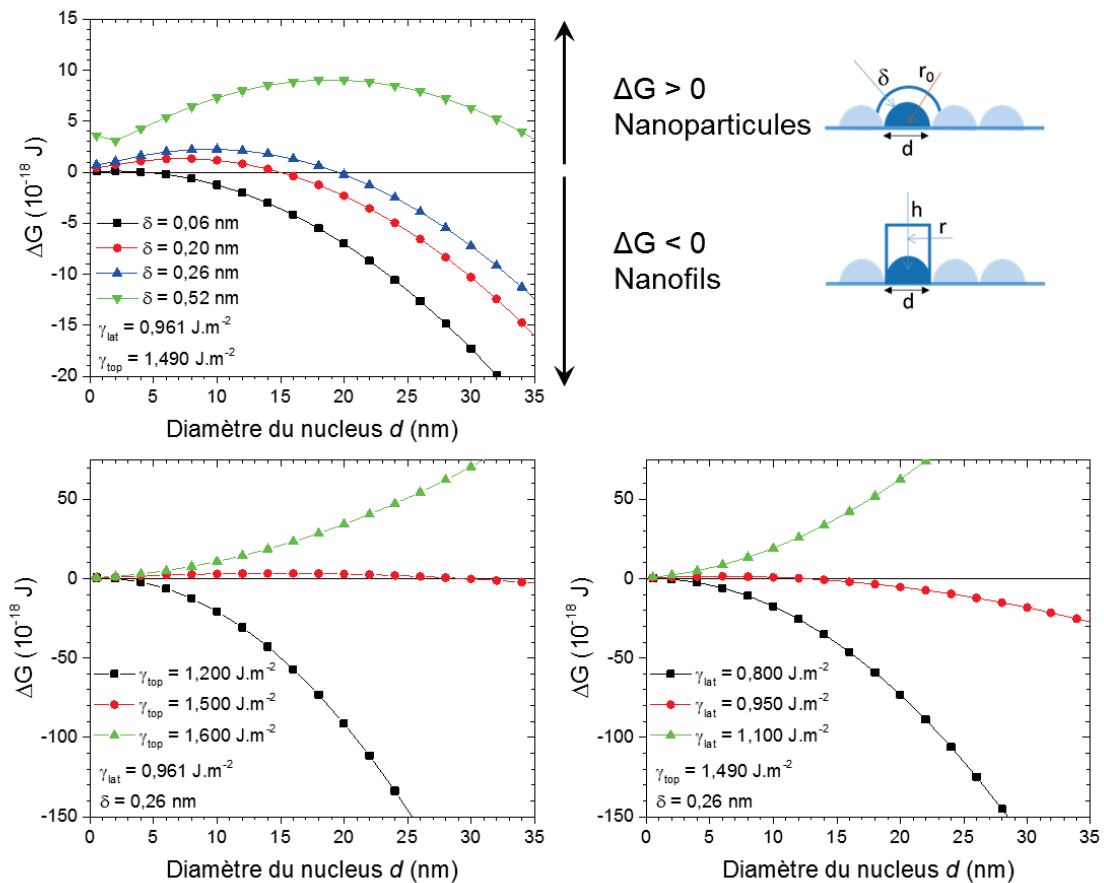


Figure III-23 : Considérations thermodynamiques réalisées afin de déterminer le mécanisme de croissance, nanoparticules ou NFs, le plus favorable énergétiquement : effet des paramètres  $\delta$ ,  $\gamma_{lat}$  et  $\gamma_{top}$  sur la variation d'énergie libre. L'énergie de surface de la nanoparticule  $\gamma_{surf}$  est prise égale à  $1,42 \pm 0,21 \text{ J.m}^{-2}$ ; l'énergie des faces latérales des NFs  $\gamma_{lat}$  varie sur une plage  $0,8-1,1 \text{ J.m}^{-2}$ ; l'énergie de surface des plans au sommet des NFs  $\gamma_{top}$  varie sur une plage  $1,2-1,6 \text{ J.m}^{-2}$  et « l'incrément initial d'épaisseur »  $\delta$  varie sur une plage  $0,06-0,52 \text{ nm}$ .

Suivant le jeu de paramètres choisi, trois scénarios sont observables. Tout d'abord, si  $\Delta G > 0$  quelle que soit la taille du nucleus, les nanoparticules sont stables et il n'y a pas de croissance de NFs. Ensuite, si  $\Delta G < 0$  quelle que soit la taille du nucleus, les NFs peuvent croître même si le nucleus est très petit. Enfin, le  $\Delta G$  initialement positif peut atteindre un maximum puis décroître et devenir négatif à partir d'une certaine taille critique de nucleus  $d_c$ . Dans ce cas, tant que le diamètre du nucleus est inférieur à  $d_c$ , celui-ci croît en tant que nanoparticule, puis lorsque la valeur de  $d_c$  est atteinte, les NFs commencent à croître et à s'allonger. D'après la Figure III-23, suivant le jeu de paramètres choisi,  $d_c$  peut varier jusqu'à 35 nm ou plus.

Ce dernier scénario est parfaitement compatible avec nos observations expérimentales et supporte le mécanisme en deux étapes proposé dans lequel les NFs ne peuvent croître que lorsque le nucleus initial atteint un diamètre critique de 20-25 nm. Par exemple, d'après la Figure III-23, le jeu de paramètres [ $\delta = 0,26$  nm,  $\gamma_{lat} = 0,961$  J.m<sup>-2</sup> et  $\gamma_{top} = 1,490$  J.m<sup>-2</sup>] est tout à fait compatible avec un tel diamètre critique. Dans ces conditions, le modèle indique qu'il n'est pas possible de faire croître des NFs de diamètre inférieur à 20-25 nm.

Naturellement, le modèle développé est un modèle simplifié qui peut être amélioré de plusieurs façons. Par exemple, des facteurs additionnels pourraient être introduits pour prendre en compte la forme non-hémisphérique du nucleus, la nucléation aux joints de grains, des éventuelles contraintes ou la densité de nuclei. Cependant, même en prenant ces considérations en compte, le modèle ne pourrait pas être appliqué de façon quantitative aux expériences car les propriétés du matériau, en particulier les énergies de surface, sont peu connues pour des petits clusters. Ici, nous nous sommes donc contentés d'appliquer une théorie simplifiée, mais incorporant une modélisation physique réaliste, pour appuyer nos observations expérimentales. De fait, les résultats sont qualitativement pertinents et permettent de prédire des tendances. De plus, il faut garder à l'esprit que ce modèle est seulement valable pour de petites particules ou des NFs fins ( $d < 40$  nm). En effet, pour des tailles supérieures, les nanoparticules et les NFs sont généralement facettés, ce qui peut changer les considérations d'énergie de surface.

### III.4.5 Conclusion

Le protocole P2 conduit à des échantillons reproductibles et homogènes sur des substrats de 3x3 cm<sup>2</sup> et à des NFs de ZnO fins (20-25 nm) à facteur de forme élevé sans ajouter d'additifs dans la solution. La concentration en réactifs plus faible (1 mM contre 25 mM pour le protocole P1) et le préchauffage du substrat à 130°C avant immersion dans le bain se sont notamment avérés essentiels pour obtenir de tels NFs.

L'influence des propriétés de la couche de germination de ZnO ainsi que des paramètres du procédé de croissance a été étudiée une nouvelle fois dans les conditions du protocole P2. Contrairement aux observations effectuées avec le protocole P1, les dimensions des NFs apparaissent indépendantes des propriétés morphologiques et structurales de la couche de germination. De plus, le diamètre des NFs reste constant au cours du temps ou avec le nombre de croissances en raison de la faible concentration en réactifs qui inhibe la croissance latérale des NFs. Par conséquent, la longueur des NFs peut être sélectivement contrôlée en conservant un diamètre faible autour de 20-25 nm, ce qui permet d'atteindre des facteurs de forme allant jusqu'à 400. Ainsi, cette étude permet d'élargir la

gamme de NFs disponibles dont les propriétés morphologiques apparaissent très attractives pour la suite.

Par ailleurs, les résultats expérimentaux ainsi que des considérations thermodynamiques et cinétiques ont permis d'étayer et de compléter le modèle développé précédemment à partir des résultats obtenus avec le protocole P1. Ainsi, des considérations énergétiques simples soutiennent un mécanisme en deux étapes : (i) la nucléation et croissance isotrope de nanoparticules jusqu'à  $d_c = 20-25$  nm suivi de (ii) la croissance des NFs avec des vitesses de croissance latérales et longitudinales dépendant des conditions expérimentales, essentiellement des paramètres impliqués dans le procédé de croissance.

### III.5 Mécanismes de croissance

En nous basant sur les résultats obtenus avec les protocoles P1 et P2 ainsi que sur les modèles correspondants développés, nous avons souhaité établir un modèle plus général décrivant phénoménologiquement l'ensemble des conditions expérimentales étudiées.

Dans le cas du protocole P1, nous avons observé que la nucléation s'effectue à la surface des grains de la couche de germination et qu'un diamètre minimal de nucleus d'environ 20 nm est nécessaire pour qu'il y ait croissance de NFs. Ainsi, lorsque la taille de grains est supérieure à cette valeur, la croissance de NFs s'effectue directement à la surface des grains. Dans le cas contraire, le nucleus croit de façon isotrope jusqu'à atteindre cette valeur, après quoi la croissance de NFs peut s'effectuer. Les NFs croissent ensuite avec des vitesses de croissance longitudinales et latérales qui restent constantes au cours du temps jusqu'à épuisement des réactifs. Il apparaît que la vitesse de croissance longitudinale des NFs augmente avec la taille de grains de la couche de germination (équation III.3).

Dans le cas du protocole P2, nous supposons que la nucléation s'effectue sur des défauts ponctuels à la surface des grains ou au niveau des joints de grains de la couche de germination. La croissance des NFs nécessite alors la croissance préalable de nanoparticules jusqu'à ce que celles-ci atteignent un diamètre critique d'environ 20 nm. La croissance de NFs s'effectue ensuite avec une vitesse longitudinale constante au cours du temps et sans croissance latérale, ce qui est attribué à la faible concentration en réactifs.

La croissance des NFs est donc fortement conditionnée par les paramètres expérimentaux. En particulier, on peut retenir que la nucléation peut s'effectuer sur deux sites différents, en surface des grains ou aux joints de grains, et que la prépondérance d'un site de nucléation semble dépendre de la concentration en réactifs et de la température de préchauffage du substrat avant immersion dans la solution. En effet, dans le cas du protocole P1, la concentration en réactifs est de 25 mM et le substrat n'est pas préchauffé avant immersion dans le bain, tandis que dans le cas du protocole P2, la concentration en réactifs est de 1 mM et le substrat est préchauffé à 130°C avant immersion.

Afin de compléter les observations effectuées, une étude expérimentale supplémentaire a été menée. Ainsi, des croissances ont été réalisées en partant des conditions du protocole P2 pour rejoindre celles du protocole P1 et en modifiant un seul paramètre à la fois :

- En augmentant la concentration en réactifs de 1 mM à 4 puis 25 mM tout en conservant le préchauffage du substrat à 130°C avant immersion (Figure III-24a, b et c).
- En ne préchauffant pas le substrat avant immersion dans le bain tout en conservant la concentration en réactifs à 1 mM (Figure III-24d).

Ces croissances ont été réalisées sur des couches minces de ZnO présentant une taille moyenne de grains d'environ 10 nm et jusqu'à épuisement des réactifs.

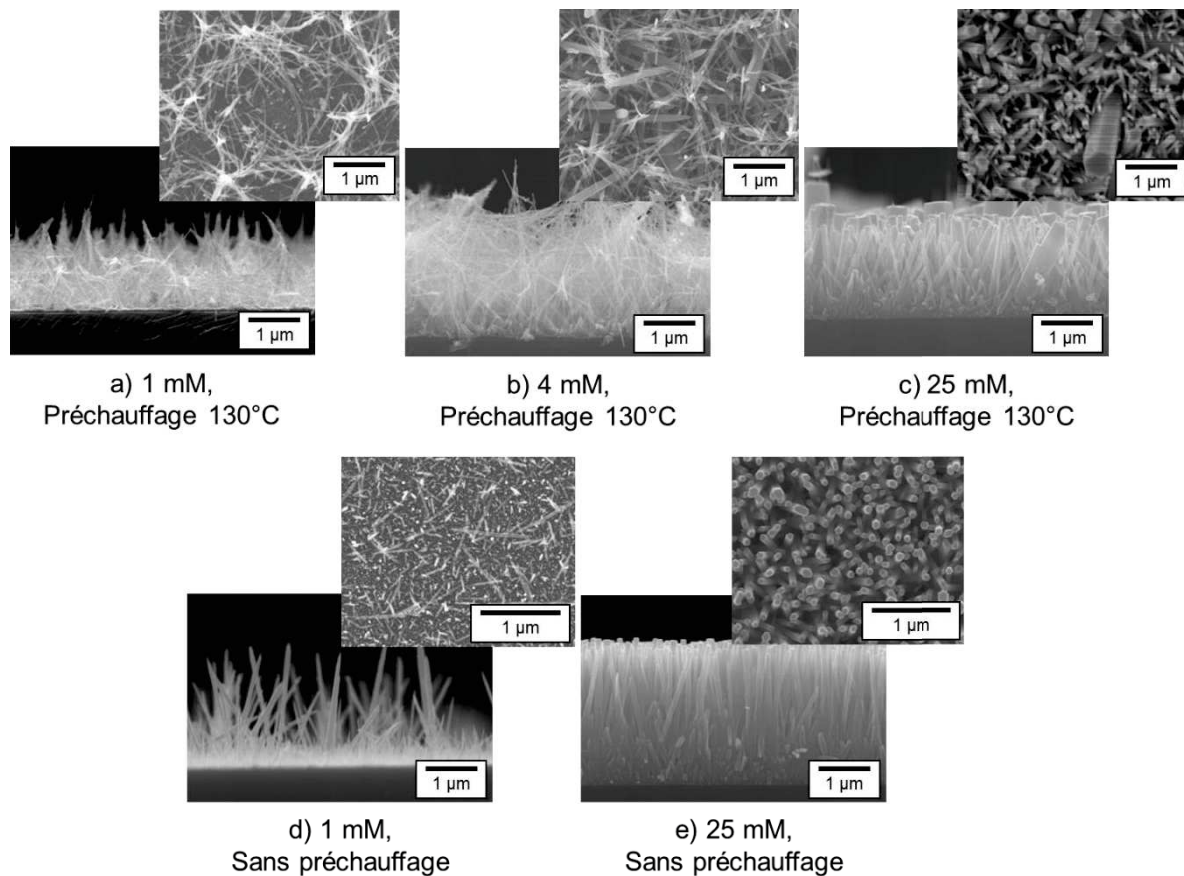


Figure III-24 : Images MEB de NFs obtenus dans différentes conditions : a) dans les conditions du protocole P2 ; b), c) et d) en partant des conditions du protocole P2 et en augmentant la concentration en réactifs à (b) 4 mM et (c) 25 mM ou (d) en ne préchauffant pas le substrat avant immersion ; e) dans les conditions du protocole P1. On rappelle que la solution n'est pas agitée durant la croissance excepté dans le cas du protocole P1.

En augmentant la concentration en réactifs à 4 mM tout en gardant le préchauffage à 130°C (Figure III-24b), on note la présence de deux familles de NFs : des NFs longs et fins ( $L > 3 \mu\text{m}$ ,  $d_{NF} = 20\text{-}25 \text{ nm}$ ) similaires à ceux obtenus précédemment avec le protocole P2 et des NFs de diamètre plus élevé et de dimensions variables ( $L = 2\text{-}2,5 \mu\text{m}$ ,  $d_{NF} = 90\text{-}150 \text{ nm}$ ). Lorsque la concentration en réactifs est augmentée à 25 mM avec maintien du préchauffage à 130°C (Figure III-24c), les NFs très fins ne sont plus observés. A la place, des NFs relativement denses, plus courts et de diamètre plus élevé ( $L = 1,6 \mu\text{m}$ ,  $d_{NF} = 50\text{-}100 \text{ nm}$ ) voire bien plus élevé ( $L = 2 \mu\text{m}$ ,  $d_{NF} = 150\text{-}400 \text{ nm}$ ) sont obtenus. L'augmentation du diamètre des NFs peut être attribuée à la concentration en réactifs plus importante qui favorise la croissance latérale des NFs. De plus, l'observation de plusieurs familles de NFs de dimensions différentes suggère l'apparition de phénomènes de coalescence entre NFs. On peut supposer que des nuclei trop proches, présents en surface des grains et aux défauts ponctuels,

coalescent lors des premiers stades de croissance et conduisent à la formation de NFs de diamètre plus élevé. Dans cette hypothèse, la coalescence pourrait alors être due au fait que plusieurs sites de nucléation sont actifs. Ainsi, le préchauffage du substrat à 130°C avant immersion pourrait favoriser une nucléation aux joints de grains, tandis que la concentration en réactifs plus élevée pourrait favoriser une nucléation en surface des grains.

Lorsque la concentration en réactifs est conservée à 1 mM et que le substrat est immergé dans le bain sans préchauffage (Figure III-24d), des NFs peu denses et de dimensions variables sont obtenus. Ils peuvent être grossièrement divisés en deux familles : des NFs relativement courts et fins ( $L = 0,3-1 \mu\text{m}$ ,  $d_{NF} < 30 \text{ nm}$ ) et des NFs plus longs et de diamètre plus élevé ( $L = 1,5-2 \mu\text{m}$ ,  $d_{NF} = 60-100 \text{ nm}$ ). Les diamètres mesurés indiquent que la vitesse de croissance latérale des NFs n'est pas nulle dans ces conditions, malgré la faible concentration en réactifs. De plus, la présence de différentes familles de NFs suggère que plusieurs sites de nucléation sont actifs, ce qui pourrait de nouveau induire des phénomènes de coalescence entre NFs. A faible concentration en réactifs et sans préchauffage du substrat, on peut en effet supposer que la nucléation peut aussi bien s'effectuer à la surface des grains qu'aux joints de grains, sans que l'un ou l'autre des mécanismes ne soit particulièrement favorisé.

Par ailleurs, on remarque que, pour l'ensemble des échantillons élaborés, les NFs présentant les diamètres les plus élevés sont également les plus longs. Cette tendance est illustrée sur la Figure III-25 où l'on observe que la vitesse de croissance longitudinale augmente avec le diamètre des NFs. Ce phénomène était déjà observé dans le cas du protocole P1 où la vitesse de croissance longitudinale augmentait avec la taille de grains de la couche de germination et donc avec le diamètre des NFs (Figure III-9a).

La Figure III-25 montre aussi que les vitesses de croissance longitudinale sont les plus élevées dans les conditions du protocole P1. Rappelons que pour ce protocole, et contrairement au protocole P2, la solution est agitée au cours de la croissance, ce qui favorise une croissance longitudinale plus marquée. Dans les autres cas, on note que la vitesse de croissance longitudinale diminue lorsque la concentration en réactifs augmente. Nous n'avons pour l'instant pas d'explication pour cette observation expérimentale.

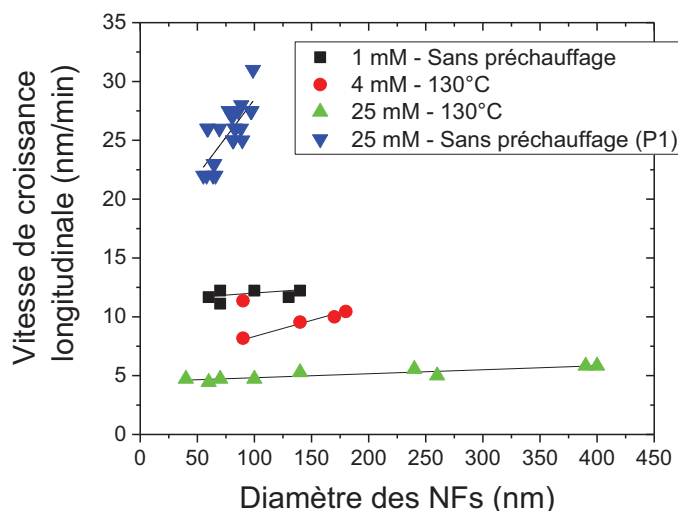


Figure III-25 : Vitesse de croissance longitudinale en fonction du diamètre des NFs pour différentes concentrations en réactifs. Les données correspondent aux échantillons de la Figure III-24b, c, d et e.

Finalement, en prenant en compte ces expériences complémentaires, un mécanisme de croissance des NFs plus général peut être proposé (Figure III-26). Ce mécanisme considère la compétition entre différents sites de nucléation et l'activation sélective de chacun d'entre eux, la cinétique propre à chaque direction de croissance qui dépend de la concentration en réactifs, ainsi que l'existence ou non de phénomènes de coalescence. Les résultats expérimentaux nous permettent de formuler les hypothèses suivantes :

- Une température de substrat élevée favorise une nucléation sur les défauts ponctuels ou aux joints de grains.
- Une concentration élevée favorise une nucléation en surface.
- La croissance latérale dépend de la concentration avec effet de seuil [He 2013; Kasamechonchung 2015].

De plus, la croissance se subdivise en plusieurs étapes :

- (i) Nucléation, si nécessaire
- (ii) Coalescence, si la densité de nuclei est importante
- (iii) croissance des NFs

Ainsi, la croissance débute par un stade de nucléation qui peut s'effectuer en surface des grains ou aux joints de grains. La nucléation à la surface des grains semble être favorisée par une concentration en réactifs élevée, tandis que la nucléation aux joints de grains ou sur des défauts ponctuels à la surface des grains semble être favorisée lorsque le substrat est préchauffé à 130°C avant immersion dans le bain.

Lorsque le nucleus présente un diamètre critique d'environ 20 nm, la croissance des NFs peut débiter. Autrement dit, si la nucléation s'effectue à la surface des grains et que la taille des grains est supérieure à ce diamètre critique, les NFs peuvent croître directement sur les grains. En revanche, si la taille des grains est inférieure à ce diamètre critique ou si la nucléation s'effectue sur des défauts ponctuels ou aux joints de grains, la croissance des NFs nécessite la croissance préalable de nanoparticules jusqu'à ce que celles-ci atteignent un diamètre critique d'environ 20 nm. De plus, lorsque différents sites de nucléation sont actifs, des phénomènes de coalescence entre NFs peuvent se produire.

Par ailleurs, la croissance des NFs s'effectue avec des vitesses de croissance longitudinale et latérale constantes au cours du temps, la première étant très supérieure à la seconde. Ces deux vitesses de croissance dépendent des conditions expérimentales et notamment de la concentration en réactifs, la croissance latérale étant inhibée à faible concentration.

Les différents modes de croissance pris en compte dans cette description sont résumés dans la Figure III-26.

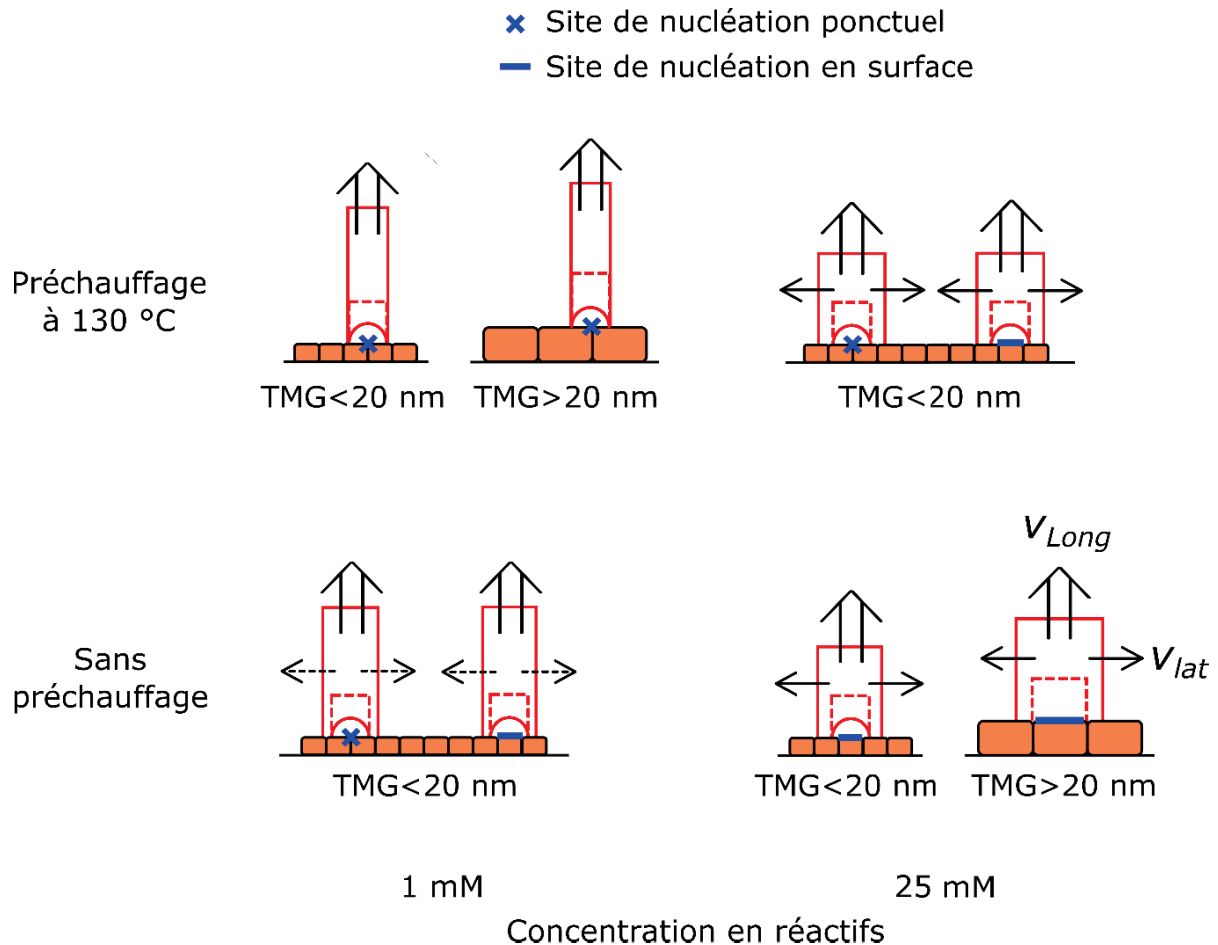


Figure III-26 : Représentation schématique des mécanismes de croissance des NFs en fonction de la concentration en réactifs, des conditions de préchauffage du substrat ou de la taille moyenne de grains de la couche de germination (TMG).

## III.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la croissance de NFs de ZnO sur des couches de germination de ZnO par synthèse hydrothermale. Deux protocoles de croissance P1 et P2 ont été développés, le second comportant notamment une concentration en réactifs plus faible (1 mM contre 25 mM) et une étape de préchauffage du substrat avant immersion dans le bain. Tous deux aboutissent à des NFs reproductibles et homogènes sur des substrats de 3x3 cm<sup>2</sup>. En utilisant ces deux protocoles, l'influence des propriétés de la couche de germination et des paramètres du procédé de croissance a été étudiée en détail. Ainsi, sans utiliser d'additifs et en jouant uniquement sur la taille de grains de la couche, la concentration en réactifs, la durée de croissance ou le nombre de croissances, nous avons pu précisément contrôler sur une large gamme les propriétés morphologiques des NFs : leur diamètre moyen, leur longueur apparente et leur facteur de forme varient respectivement de 20 à 225 nm, de 1 à 10 µm et de 30 à 400. Cette grande diversité de NFs, illustrée sur la Figure III-27, devrait nous permettre d'étudier un large spectre de nanonets de ZnO, ce qui fera l'objet du chapitre suivant.

Enfin, l'analyse des résultats expérimentaux, étayée par des considérations thermodynamiques et cinétiques, nous a permis de développer un modèle décrivant la croissance des NFs en fonction des propriétés de la couche de germination, de la durée de croissance, de la concentration en réactifs et des conditions de préchauffage du substrat.

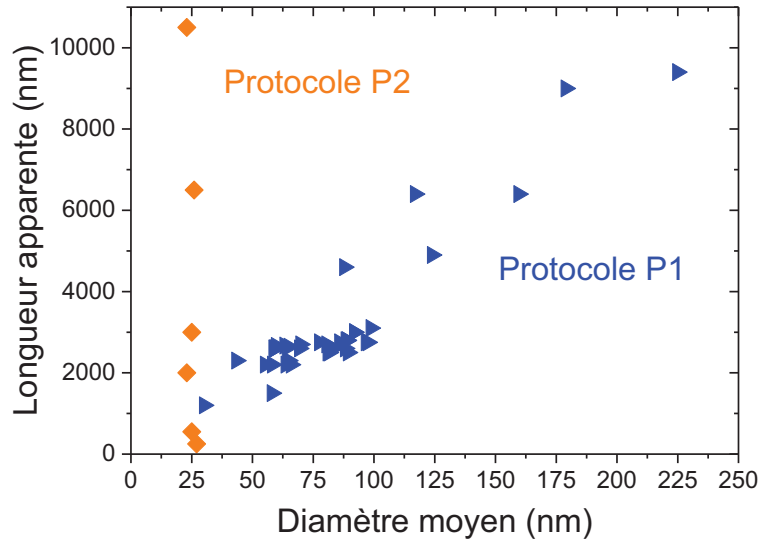


Figure III-27 : Illustration de la diversité de NFs de ZnO dont nous disposons : Longueur apparente en fonction du diamètre moyen des différents NFs de ZnO élaborés en utilisant les protocoles P1 et P2.



## Références

- Ahn, H., Wang, Y., Hyun Jee, S., Park, M., Yoon, Y.S. & Kim, D.J., 2011. Enhanced UV activation of electrochemically doped Ni in ZnO nanorods for room temperature acetone sensing. *Chemical Physics Letters*, 511(4–6), pp.331–335.
- Akgun, M.C., Kalay, Y.E. & Unalan, H.E., 2012. Hydrothermal zinc oxide nanowire growth using zinc acetate dihydrate salt. *Journal of Materials Research*, 27(11), pp.1445–1451.
- Ashfold, M.N.R., Doherty, R.P., Ndifor-Angwafor, N.G., Riley, D.J. & Sun, Y., 2007. The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Thin Solid Films*, 515(24), pp.8679–8683.
- Bai, S.-N. & Wu, S.-C., 2011. Synthesis of ZnO nanowires by the hydrothermal method, using sol-gel prepared ZnO seed films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 22(4), pp.339–344.
- Baxter, J.B. & Aydil, E.S., 2009. Metallorganic Chemical Vapor Deposition of ZnO Nanowires from Zinc Acetylacetonate and Oxygen. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(1), p.H52.
- Baxter, J.B., Walker, a M., Ommering, K. Van & Aydil, E.S., 2006. Synthesis and characterization of ZnO nanowires and their integration into dye-sensitized solar cells. *Nanotechnology*, 17(11), pp.S304–S312.
- Boercker, J.E., Schmidt, J.B. & Aydil, E.S., 2009. Transport Limited Growth of Zinc Oxide Nanowires. *Crystal Growth and Design*, 9(6), pp.2783–2789.
- Cao, X., Cao, X., Guo, H., Li, T., Jie, Y., Wang, N. & Wang, Z.L., 2016. Piezotronic Effect Enhanced Label-Free Detection of DNA Using a Schottky-Contacted ZnO Nanowire Biosensor. *ACS Nano*, 10(8), pp.8038–8044.
- Chen, L. & Yin, Y., 2012. Facile Continuous Flow Injection Process for High Quality Long ZnO Nanowire Arrays Synthesis. *Crystal Growth and Design*, 12(3), pp.1055–1059.
- Chen, S.-W. & Wu, J.-M., 2011. Nucleation mechanisms and their influences on characteristics of ZnO nanorod arrays prepared by a hydrothermal method. *Acta Materialia*, 59(2), pp.841–847.
- Cheng, J.J., Nicaise, S.M., Berggren, K.K. & Gradečak, S., 2016. Dimensional Tailoring of Hydrothermally Grown Zinc Oxide Nanowire Arrays. *Nano Letters*, 16(1), pp.753–759.
- Chèze, C., Geelhaar, L., Trampert, A. & Riechert, H., 2010. In situ investigation of self-induced GaN nanowire nucleation on Si. *Applied Physics Letters*, 97(4), p.43101.
- Choi, A., Kim, K., Jung, H.-I. & Lee, S.Y., 2010. ZnO nanowire biosensors for detection of biomolecular interactions in enhancement mode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 148(2), pp.577–582.
- Choi, K.O., Yoon, S.H., Kim, W.-S., Lee, K.-H., Yang, C.-M., Han, J.H., Kang, C.J., Choi, Y.J. & Yoon, T.-S., 2013. Morphological dependence of hydrothermally synthesized ZnO nanowires on synthesis temperature and molar concentration. *physica status solidi (a)*, 210(7), pp.1448–1453.
- Claeyssens, F., Freeman, C.L., Allan, N.L., Sun, Y., Ashfold, M.N.R. & Harding, J.H., 2005. Growth of ZnO thin films—experiment and theory. *J. Mater. Chem.*, 15(1), pp.139–148.
- Consonni, V., 2013. Self-induced growth of GaN nanowires by molecular beam epitaxy: A critical review of the formation mechanisms. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 7(10), pp.699–712.
- Demes, T., Ternon, C., Morisot, F., Riassetto, D., Legallais, M., Roussel, H. & Langlet, M., 2017.

- Mechanisms involved in the hydrothermal growth of ultra-thin and high aspect ratio ZnO nanowires. *Applied Surface Science*, 410, pp.423–431.
- Demes, T., Ternon, C., Riassetto, D., Stambouli, V. & Langlet, M., 2016. Comprehensive study of hydrothermally grown ZnO nanowires. *Journal of Materials Science*, 51(23), pp.10652–10661.
- Dorfman, A., Kumar, N. & Hahm, J., 2006. Highly sensitive biomolecular fluorescence detection using nanoscale ZnO platforms. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 22(11), pp.4890–5.
- Dubrovskii, V.G., Consonni, V., Trampert, A., Geelhaar, L. & Riechert, H., 2012. Scaling thermodynamic model for the self-induced nucleation of GaN nanowires. *Physical Review B*, 85(16), p.165317.
- Ghayour, H., Rezaie, H.R., Mirdamadi, S. & Nourbakhsh, A.A., 2011. The effect of seed layer thickness on alignment and morphology of ZnO nanorods. *Vacuum*, 86(1), pp.101–105.
- Greene, L.E., Law, M., Goldberger, J., Kim, F., Johnson, J.C., Zhang, Y., Saykally, R.J. & Yang, P., 2003. Low-Temperature Wafer-Scale Production of ZnO Nanowire Arrays. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(26), pp.3031–3034.
- Greene, L.E., Yuhas, B.D., Law, M., Zitoun, D. & Yang, P., 2006. Solution-Grown Zinc Oxide Nanowires. *Inorganic Chemistry*, 45(19), pp.7535–7543.
- Guillemin, S., Consonni, V., Appert, E., Puyoo, E., Rapenne, L. & Roussel, H., 2012. Critical Nucleation Effects on the Structural Relationship Between ZnO Seed Layer and Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(47), pp.25106–25111.
- Guo, M., Diao, P. & Cai, S., 2005. Hydrothermal growth of perpendicularly oriented ZnO nanorod array film and its photoelectrochemical properties. *Applied Surface Science*, 249(1–4), pp.71–75.
- He, Y., Yanagida, T., Nagashima, K., Zhuge, F., Meng, G., Xu, B., Klamchuen, A., Rahong, S., Kanai, M., Li, X., Suzuki, M., Kai, S. & Kawai, T., 2013. Crystal-Plane Dependence of Critical Concentration for Nucleation on Hydrothermal ZnO Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(2), pp.1197–1203.
- Ho, G.W. & Wong, A.S.W., 2007. One step solution synthesis towards ultra-thin and uniform single-crystalline ZnO nanowires. *Applied Physics A*, 86(4), pp.457–462.
- Huang, J.-S. & Lin, C.-F., 2008. Influences of ZnO sol-gel thin film characteristics on ZnO nanowire arrays prepared at low temperature using all solution-based processing. *Journal of Applied Physics*, 103(1), p.14304.
- Huang, M.H., Mao, S., Feick, H., Yan, H., Wu, Y., Kind, H., Weber, E., Russo, R. & Yang, P., 2001. Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers. *Science*, 292(5523), pp.1897–1899.
- Hung, C.-H. & Whang, W.-T., 2003. A novel low-temperature growth and characterization of single crystal ZnO nanorods. *Materials Chemistry and Physics*, 82(3), pp.705–710.
- Ji, L.-W., Peng, S.-M., Wu, J.-S., Shih, W.-S., Wu, C.-Z. & Tang, I.-T., 2009. Effect of seed layer on the growth of well-aligned ZnO nanowires. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70(10), pp.1359–1362.
- Kajikawa, Y., 2006. Texture development of non-epitaxial polycrystalline ZnO films. *Journal of Crystal Growth*, 289(1), pp.387–394.
- Kälblein, D., Weitz, R.T., Böttcher, H.J., Ante, F., Zschieschang, U., Kern, K. & Klauk, H., 2011. Top-gate

- ZnO nanowire transistors and integrated circuits with ultrathin self-assembled monolayer gate dielectric. *Nano Letters*, 11(12), pp.5309–5315.
- Kasamechonchung, P., Horprathum, M., Boonpavanitchakul, K., Supaka, N., Prompinit, P., Kangwansupamonkon, W., Somboonkaew, A., Wetcharungsri, J., Pratontep, S., Porntheeraphat, S. & Klamchuen, A., 2015. Morphology-controlled seed-assisted hydrothermal ZnO nanowires via critical concentration for nucleation and their photoluminescence properties. *Physica Status Solidi (a)*, 212(2), pp.394–400.
- Kenanakis, G., Vernardou, D., Koudoumas, E. & Katsarakis, N., 2009. Growth of c-axis oriented ZnO nanowires from aqueous solution: The decisive role of a seed layer for controlling the wires' diameter. *Journal of Crystal Growth*, 311(23–24), pp.4799–4804.
- Kim, J.-Y., Jeong, H. & Jang, D.-J., 2011. Hydrothermal fabrication of well-ordered ZnO nanowire arrays on Zn foil: room temperature ultraviolet nanolasers. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(12), pp.6699–6706.
- Kitazawa, N., Aono, M. & Watanabe, Y., 2014. Growth of vertically aligned one-dimensional ZnO nanowire arrays on sol–gel derived ZnO thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 75(11), pp.1194–1200.
- Ku, C.-H. & Wu, J.-J., 2006. Aqueous Solution Route to High-Aspect-Ratio Zinc Oxide Nanostructures on Indium Tin Oxide Substrates. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(26), pp.12981–12985.
- Liu, B. & Zeng, H.C., 2003. Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Diameter Regime of 50 nm. *Journal of the American Chemical Society*, 125(15), pp.4430–4431.
- Liu, J., Goud, J., Raj, P.M., Iyer, M., Wang, Z.L. & Tummala, R.R., 2008a. Real-time protein detection using ZnO nanowire/thin film bio-sensor integrated with microfluidic system. In *2008 58th Electronic Components and Technology Conference*. IEEE, pp. 1317–1322.
- Liu, J., She, J., Deng, S., Chen, J. & Xu, N., 2008b. Ultrathin Seed-Layer for Tuning Density of ZnO Nanowire Arrays and Their Field Emission Characteristics. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(31), pp.11685–11690.
- Lupan, O., Ursaki, V. V., Chai, G., Chow, L., Emelchenko, G.A., Tiginyanu, I.M., Gruzintsev, A.N. & Redkin, A.N., 2010. Selective hydrogen gas nanosensor using individual ZnO nanowire with fast response at room temperature. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 144(1), pp.56–66.
- Mahmood, K., Swain, B.S., Han, G.-S., Kim, B.-J. & Jung, H.S., 2014. Polyethylenimine-Assisted Growth of High-Aspect-Ratio Nitrogen-Doped ZnO (NZO) Nanorod Arrays and Their Effect on Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(13), pp.10028–10043.
- McPeak, K.M. & Baxter, J.B., 2009. ZnO Nanowires Grown by Chemical Bath Deposition in a Continuous Flow Microreactor. *Crystal Growth and Design*, 9(10), pp.4538–4545.
- McPeak, K.M., Le, T.P., Britton, N.G., Nickolov, Z.S., Elabd, Y. a & Baxter, J.B., 2011. Chemical Bath Deposition of ZnO Nanowires at Near-Neutral pH Conditions without Hexamethylenetetramine (HMTA): Understanding the Role of HMTA in ZnO Nanowire Growth. *Langmuir*, 27(7), pp.3672–3677.
- Morkoç, H. & Ozgur, U., 2009. General Properties of ZnO. In *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 1–76.
- Postels, B., Wehmann, H.-H., Bakin, A., Kreye, M., Fuhrmann, D., Blaesing, J., Hangleiter, A., Krost, A. & Waag, A., 2007. Controlled low-temperature fabrication of ZnO nanopillars with a wet-

- chemical approach. *Nanotechnology*, 18(19), p.195602.
- Qiu, J., Li, X., He, W., Park, S.-J., Kim, H.-K., Hwang, Y.-H., Lee, J.-H. & Kim, Y.-D., 2009. The growth mechanism and optical properties of ultralong ZnO nanorod arrays with a high aspect ratio by a preheating hydrothermal method. *Nanotechnology*, 20(15), p.155603.
- Qiu, J., Li, X., Zhuge, F., Gan, X., Gao, X., He, W., Park, S.-J., Kim, H.-K. & Hwang, Y.-H., 2010. Solution-derived 40  $\mu\text{m}$  vertically aligned ZnO nanowire arrays as photoelectrodes in dye-sensitized solar cells. *Nanotechnology*, 21(19), p.195602.
- Rey, G., 2012. *Etude d'oxydes métalliques nanostructurés (ZnO, SnO<sub>2</sub>) pour applications photovoltaïques notamment oxydes transparents conducteurs*. Thèse de l'Université de Grenoble.
- Santra, S., Ali, S.Z., Guha, P.K., Hiralal, P., Unalan, H.E., Dalal, S.H., Covington, J.A., Milne, W.I., Gardner, J.W., Udrea, F., Pardo, M. & Sberveglieri, G., 2009. CMOS Alcohol Sensor Employing ZnO Nanowire Sensing Films. In *AIP Conference Proceedings*. AIP, pp. 119–122.
- Solís-Pomar, F., Martínez, E., Meléndrez, M.F. & Pérez-Tijerina, E., 2011. Growth of vertically aligned ZnO nanorods using textured ZnO films. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), p.524.
- Song, J. & Lim, S., 2007. Effect of Seed Layer on the Growth of ZnO Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(2), pp.596–600.
- Stoica, T., Sutter, E., Meijers, R.J., Debnath, R.K., Calarco, R., Lüth, H. & Grützmacher, D., 2008. Interface and wetting layer effect on the catalyst-free nucleation and growth of GaN nanowires. *Small*, 4(6), pp.751–754.
- Sugunan, A., Warad, H.C., Boman, M. & Dutta, J., 2006. Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: Role of hexamine. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 39(1), pp.49–56.
- Sun, Y., George Ndifor-Angwafor, N., Jason Riley, D. & Ashfold, M.N.R., 2006a. Synthesis and photoluminescence of ultra-thin ZnO nanowire/nanotube arrays formed by hydrothermal growth. *Chemical Physics Letters*, 431(4–6), pp.352–357.
- Sun, Y., Riley, D.J. & Ashfold, M.N.R., 2006b. Mechanism of ZnO Nanotube Growth by Hydrothermal Methods on ZnO Film-Coated Si Substrates. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(31), pp.15186–15192.
- Syrrokostas, G., Govatsi, K. & Yannopoulos, S.N., 2016. High-Quality, Reproducible ZnO Nanowire Arrays Obtained by a Multiparameter Optimization of Chemical Bath Deposition Growth. *Crystal Growth & Design*, 16(4), pp.2140–2150.
- Tak, Y. & Yong, K., 2005. Controlled Growth of Well-Aligned ZnO Nanorod Array Using a Novel Solution Method. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(41), pp.19263–19269.
- Tian, J.-H., Hu, J., Li, S.-S., Zhang, F., Liu, J., Shi, J., Li, X., Tian, Z.-Q. & Chen, Y., 2011. Improved seedless hydrothermal synthesis of dense and ultralong ZnO nanowires. *Nanotechnology*, 22(24), p.245601.
- Unalan, H.E., Zhang, Y., Hiralal, P., Dalal, S., Chu, D., Eda, G., Teo, K.B.K., Chhowalla, M., Milne, W.I. & Amaratunga, G., 2009. Zinc oxide nanowire networks for macroelectronic devices. *Applied Physics Letters*, 94(16), p.163501.
- Vayssieres, L., 2003. Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions. *Advanced Materials*, 15(5), pp.464–466.

- Vayssieres, L., Keis, K., Lindquist, S.-E. & Hagfeldt, A., 2001. Purpose-Built Anisotropic Metal Oxide Material: 3D Highly Oriented Microrod Array of ZnO. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(17), pp.3350–3352.
- Wang, J. & Gao, L., 2004. Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of ZnO nanowires. *Solid State Communications*, 132(3–4), pp.269–271.
- Wang, S.-F., Tseng, T.-Y., Wang, Y.-R., Wang, C.-Y., Lu, H.-C. & Shih, W.-L., 2008. Effects of Preparation Conditions on the Growth of ZnO Nanorod Arrays Using Aqueous Solution Method. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 5(5), pp.419–429.
- Wang, Z.L., 2006. Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays. *Science*, 312(5771), pp.242–246.
- Wen, B., Huang, Y. & Boland, J.J., 2008. Controllable Growth of ZnO Nanostructures by a Simple Solvothermal Process. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(1), pp.106–111.
- Wu, W.-Y., Yeh, C.-C. & Ting, J.-M., 2009. Effects of Seed Layer Characteristics on the Synthesis of ZnO Nanowires. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(11), pp.2718–2723.
- Wu, W., Hu, G., Cui, S., Zhou, Y. & Wu, H., 2008. Epitaxy of Vertical ZnO Nanorod Arrays on Highly (001)-Oriented ZnO Seed Monolayer by a Hydrothermal Route. *Crystal Growth & Design*, 8(11), pp.4014–4020.
- Xu, C., Shin, P., Cao, L. & Gao, D., 2010. Preferential Growth of Long ZnO Nanowire Array and Its Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(1), pp.125–129.
- Xu, F., Zhang, P., Navrotsky, A., Yuan, Z.Y., Ren, T.Z., Halasa, M. & Su, B.L., 2007. Hierarchically assembled porous ZnO nanoparticles: Synthesis, surface energy, and photocatalytic activity. *Chemistry of Materials*, 19(23), pp.5680–5686.
- Xu, S., Adiga, N., Ba, S., Dasgupta, T., Wu, C.F.J. & Wang, Z.L., 2009. Optimizing and Improving the Growth Quality of ZnO Nanowire Arrays Guided by Statistical Design of Experiments. *ACS Nano*, 3(7), pp.1803–1812.
- Xu, S. & Wang, Z.L., 2011. One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties. *Nano Research*, 4(11), pp.1013–1098.
- Yang, Z., Shi, Y.-Y., Sun, X.-L., Cao, H.-T., Lu, H.-M. & Liu, X.-D., 2010. The competition growth of ZnO microrods and nanorods in chemical bath deposition process. *Materials Research Bulletin*, 45(4), pp.474–480.
- Zhang, D., Chava, S., Berven, C., Lee, S.K., Devitt, R. & Katkanant, V., 2010. Experimental study of electrical properties of ZnO nanowire random networks for gas sensing and electronic devices. *Applied Physics A*, 100(1), pp.145–150.
- Zhang, Y., Ram, M.K., Stefanakos, E.K. & Goswami, D.Y., 2012. Synthesis, Characterization, and Applications of ZnO Nanowires. *Journal of Nanomaterials*, 2012, pp.1–22.
- Zhou, J., Gu, Y., Hu, Y., Mai, W., Yeh, P.-H., Bao, G., Sood, A.K., Polla, D.L. & Wang, Z.L., 2009. Gigantic enhancement in response and reset time of ZnO UV nanosensor by utilizing Schottky contact and surface functionalization. *Applied Physics Letters*, 94(19), p.191103.

# Chapitre 4 : Nanonets de ZnO

<b>Chapitre 4 : Nanonets de ZnO</b> .....	<b>117</b>
IV.1 Assemblage des nanonets de ZnO.....	118
IV.1.1 Vue d'ensemble du procédé.....	118
IV.1.2 Dispersion des nanofils de ZnO en solution.....	119
IV.1.3 Analyse de la solution .....	120
IV.1.4 Filtration de la solution .....	123
IV.1.5 Transfert du filtre sur un substrat .....	123
IV.2 Morphologie des nanonets de ZnO .....	124
IV.3 Biofonctionnalisation des nanonets de ZnO .....	127
IV.3.1 Protocole APTES.....	128
IV.3.1.1 Présentation du protocole APTES sur SiO <sub>2</sub> /Si .....	128
IV.3.1.1.1 Nettoyage et hydroxylation .....	129
IV.3.1.1.2 Silanisation avec l'APTES.....	129
IV.3.1.1.3 Glutaraldéhyde .....	131
IV.3.1.1.4 Greffage et hybridation de l'ADN .....	131
IV.3.1.1.5 Validation du protocole d'hybridation.....	133
IV.3.1.2 Protocole APTES adapté aux nanonets de ZnO.....	135
IV.3.2 Protocole GOPS.....	138
IV.3.2.1 Mise au point du protocole GOPS sur SiO <sub>2</sub> /Si .....	138
IV.3.2.1.1 Nettoyage et hydroxylation .....	138
IV.3.2.1.2 Silanisation avec le GOPS.....	138
IV.3.2.1.3 Greffage et hybridation de l'ADN .....	142
IV.3.2.1.4 Validation du protocole d'hybridation.....	142
IV.3.2.2 Adaptation du protocole GOPS aux nanonets de ZnO .....	144
IV.3.3 Conclusion.....	146
IV.4 Dispositifs fonctionnels à base de nanonets de ZnO .....	147
IV.4.1 Contexte théorique de la percolation.....	147
IV.4.2 Dispositifs à canal court .....	150
IV.4.2.1 Objectifs .....	150
IV.4.2.2 Fabrication des dispositifs .....	152
IV.4.2.3 Premiers résultats .....	153
IV.4.3 Dispositifs à canal long .....	154
IV.4.3.1 Les capteurs d'acétone.....	155
IV.4.3.1.1 Principe de la détection.....	155
IV.4.3.1.2 Intérêt des nanonets de ZnO .....	157
IV.4.3.1.3 Objectifs du projet Nanonets2Sense .....	158
IV.4.3.2 Fabrication des dispositifs .....	159
IV.4.3.3 Comportement électrique des dispositifs.....	160
IV.4.3.4 Premiers résultats de détection de l'acétone .....	162
IV.5 Conclusion.....	163
Références.....	165

En raison de leur rapport surface sur volume et de leur surface spécifique élevés ainsi que des « effets nano » dont ils bénéficient, les nanofils (NFs) présentent un potentiel considérable pour de nombreuses applications. Cependant, intégrer des NFs uniques au sein de dispositifs reste complexe et coûteux et conduit à des dispositifs peu reproductibles. Dans cette optique, l'utilisation de réseaux 2D de NFs aléatoirement orientés, ou nanonets, représente une alternative très prometteuse pour le développement de dispositifs à base de NFs dans des applications commerciales. En effet, les nanonets permettent d'intégrer aisément et à bas coût des NFs au sein de dispositifs macroscopiques. Les nanonets présentent également de nombreux autres avantages, entre autres, une bonne reproductibilité, une tolérance à la faute élevée ou une grande surface spécifique. Enfin, à ces propriétés s'ajoutent celles du matériau composant les NFs. Les nanonets de ZnO constituent par exemple de nouvelles nanostructures très attractives du fait des propriétés uniques du ZnO qui est un oxyde semi-conducteur, à large bande interdite directe, transparent et piézoélectrique.

Dans ce travail, nous souhaitons élaborer des nanonets de ZnO dont les propriétés morphologiques varient sur une large gamme. Ce point est essentiel pour contrôler leurs propriétés, notamment électriques, et pour déterminer à terme le nanonet le plus adapté pour l'application visée (capteur de biomolécules ou de gaz, convertisseur d'énergie...).

Dans ce chapitre, nous décrivons tout d'abord le procédé de fabrication des nanonets de ZnO. Puis, nous étudierons comment contrôler les propriétés morphologiques des nanonets sur une large gamme en utilisant la grande variété de NFs dont l'élaboration a été décrite dans le chapitre 3 ainsi qu'en jouant sur certains paramètres du procédé d'assemblage du nanonet. Ensuite, des essais de biofonctionnalisation des nanonets de ZnO avec de l'ADN seront effectués. Enfin, les nanonets de ZnO seront intégrés au sein de dispositifs fonctionnels réalisés dans le cadre de deux projets : des dispositifs à canal court dans le cadre du projet PICNIC, destinés à des applications de conversion d'énergie, et des dispositifs à canal long dans le cadre du projet européen Nanonets2Sense, avec lesquels des premiers essais de détection de l'acétone seront effectués.

## **IV.1 Assemblage des nanonets de ZnO**

### **IV.1.1 Vue d'ensemble du procédé**

L'élaboration des nanonets est réalisée suivant un procédé multi-étapes, opérant à température ambiante et aisément adaptable à grande échelle. Ce procédé a été initialement adapté et optimisé par Pauline Serre au cours de sa thèse au sein du LMGP. Elle l'a utilisé pour élaborer des nanonets de silicium [Serre 2014]. Nous allons le reprendre ici afin de le rendre compatible avec l'élaboration des nanonets de ZnO.

La Figure IV-1 présente les quatre étapes principales de ce procédé qui vont être présentées plus en détails dans la suite, soit : (1) la dispersion des NFs de ZnO en solution par sonication, (2) l'analyse de la solution par spectrophotométrie, (3) la filtration sous vide d'un certain volume de la solution, et (4) le transfert du filtre sur un substrat suivi de la dissolution de celui-ci dans l'acétone pour ne laisser au final que le réseau 2D de NFs sur le substrat.

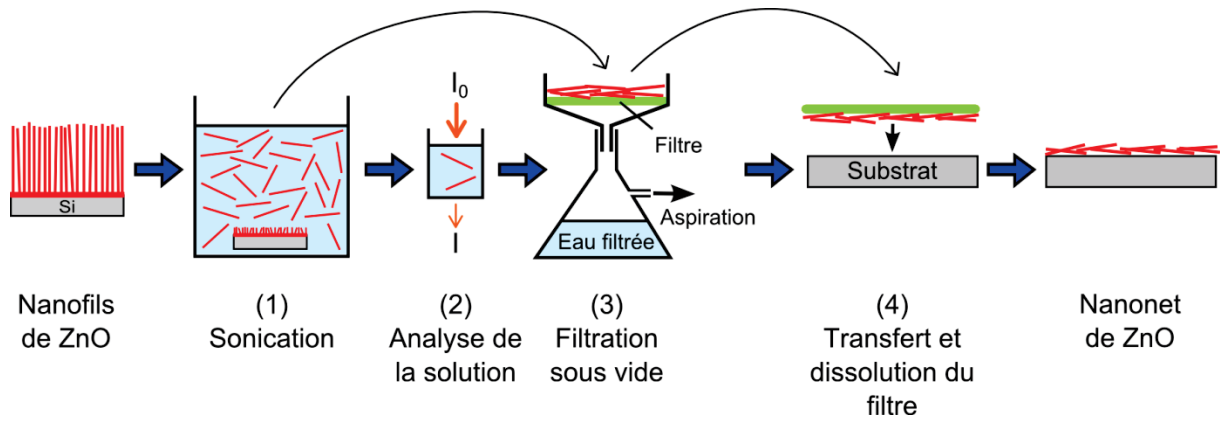


Figure IV-1 : Représentation schématique des principales étapes d'élaboration d'un nanonet de ZnO

### IV.1.2 Dispersion des nanofils de ZnO en solution

Lors de la première étape du procédé, il s'agit de détacher les NFs de ZnO du substrat sur lequel ils ont poussé et de les disperser en solution. A cette fin, l'échantillon est immergé dans un bécher contenant 40 mL d'eau déionisée et le tout est placé dans une cuve à ultrasons Fisher Scientific FB15051 de puissance 280 W (fréquence des ultrasons : 37 kHz) pendant une durée donnée. Cette durée de sonication doit être ajustée en fonction du diamètre et de la densité de NFs afin d'en décrocher une quantité maximale tout en évitant de les briser et donc de réduire leur facteur de forme.

Par exemple, la dispersion de NFs de ZnO de 25 nm de diamètre ne nécessite que 2 minutes de sonication, tandis que pour des NFs de diamètres plus élevés (> 50 nm) qui sont également plus denses à la surface du substrat, 10 minutes sont nécessaires pour tous les décrocher. On remarque également que pour ces derniers une base non négligeable subsiste à la surface du substrat après traitement aux ultrasons (Figure IV-2), ce qui nous indique déjà que la longueur des NFs intégrés dans le nanonet sera inférieure à leur longueur initiale.

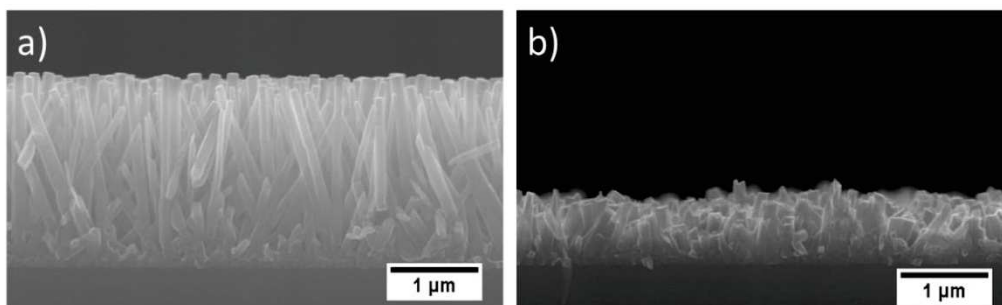


Figure IV-2 : Images MEB vues en coupe de NFs de ZnO (a) avant et (b) après 10 minutes d'ultrasons.

Par ailleurs, il est important de nettoyer la face arrière des échantillons avant le traitement aux ultrasons. En effet, on rappelle qu'au cours de la synthèse hydrothermale des NFs de ZnO, la face arrière du substrat de silicium est orientée vers le haut (cf. chapitre 3) et par conséquent de nombreuses structures de ZnO (bâtonnets) issues de la nucléation homogène se déposent sur la face arrière au cours de la croissance. Un simple rinçage à l'eau ne suffit pas à enlever toutes ces structures qui restent piégées dans les anfractuosités du substrat de silicium (face arrière non polie),



comme illustré sur la Figure IV-3a et b. Par ailleurs, après sonication, ces structures sont libérées dans la solution et vont donc contaminer le nanonet (Figure IV-3c). Par conséquent, avant le traitement aux ultrasons, la face arrière est nettoyée à l'aide d'un coton-tige imbibé d'acide chlorhydrique à 0,2 M qui dissout les bâtonnets de ZnO. Cette méthode permet d'éliminer efficacement la quasi-totalité de ces bâtonnets (Figure IV-3d).

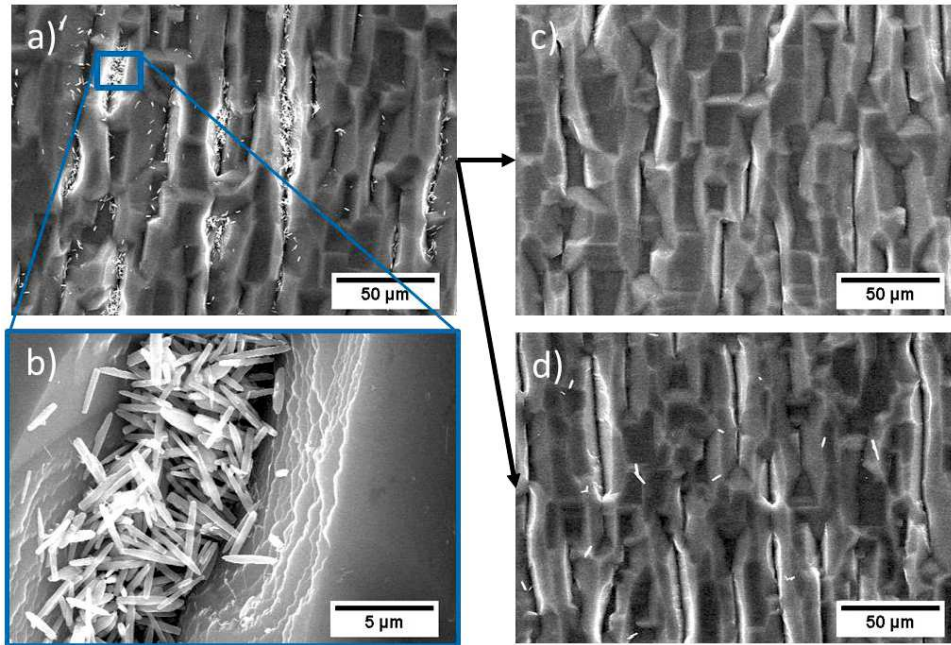


Figure IV-3 : Images MEB en vue du dessus de la face arrière d'un substrat de silicium utilisé pour la croissance de NFs de ZnO : a) et b) Après rinçage à l'eau ; c) après sonication ; d) après nettoyage à l'acide chlorhydrique.

### IV.1.3 Analyse de la solution

La densité de NFs au sein du nanonet est directement liée au volume de la solution et au nombre de NFs en suspension, c'est-à-dire au nombre de NFs par unité de volume. Afin de contrôler précisément la densité des nanonets, il est indispensable de produire des solutions dont la concentration en NFs est reproductible.

Dans ce but, la solution est analysée par spectrophotométrie, technique qui a l'avantage d'être rapide, fiable et peu complexe à mettre en œuvre. Concrètement, 300 μL de la solution de NFs sont prélevés et versés dans une plaque à puits Greiner Bio-One. Puis, celle-ci est placée dans un appareil de mesure TECAN Infinite M1000 qui enregistre le spectre d'absorbance de la solution sur une plage de longueur d'onde variant de 230 à 1000 nm. La Figure IV-4a présente des spectres d'absorbance typiques obtenus après plusieurs dilutions successives et après soustraction du spectre de l'eau. On observe un pic à 370 nm, soit à une énergie de 3,35 eV, valeur qui correspond à l'énergie de gap du ZnO [Dai 2012; Gusatti 2015; Segets 2009]. L'absorbance de ce pic varie linéairement avec la concentration en NFs dans la solution pour un type de NFs donné, comme l'illustre la Figure IV-4b et comme attendu d'après la loi de Beer-Lambert.

Par conséquent, le contrôle de l'absorbance de la solution, directement liée à la concentration en NFs dans la solution, et du volume filtré permet de maîtriser de façon reproductible la quantité de NFs filtrés et donc leur densité dans le nanonet [Serre 2014].

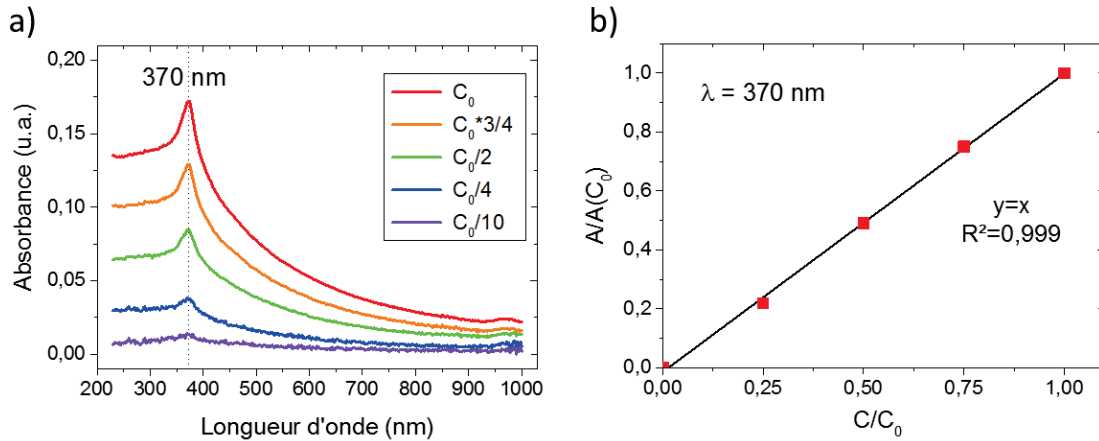


Figure IV-4 : a) Spectres d'absorbance d'une solution de NFs de concentration initiale  $C_0$  ayant subi plusieurs dilutions successives. Le spectre de l'eau a été soustrait. b) Absorbance  $A$  à 370 nm mesurée pour une concentration  $C$  et normalisée par l'absorbance avant dilution  $A(C_0)$  en fonction du facteur de dilution  $C/C_0$ . La droite correspond à un ajustement linéaire des points expérimentaux.

Par ailleurs, il est important de noter que la solution doit être rapidement filtrée après dispersion. En effet, on remarque qu'après sonication l'absorbance de la solution de NFs décroît au cours du temps comme l'illustre la Figure IV-5. On constate également sur la Figure IV-5 que cette décroissance n'est pas irréversible puisque, en soumettant la solution à une nouvelle sonication, l'absorbance augmente à nouveau sans toutefois atteindre sa valeur initiale. On peut supposer que ce phénomène est dû à l'agglomération des NFs au cours du temps. Celle-ci entrainerait la diminution progressive de l'absorbance qui augmenterait à nouveau après un traitement aux ultrasons permettant de séparer les NFs agglomérés. Cette hypothèse a été confirmée lors d'essais complémentaires au cours desquels des gouttes de la solution ont été prélevées à intervalles réguliers et déposées sur un substrat. Après séchage, l'observation au MEB des NFs présents à la surface a montré que ceux-ci ont effectivement tendance à s'agglomérer au cours du temps (non illustré).

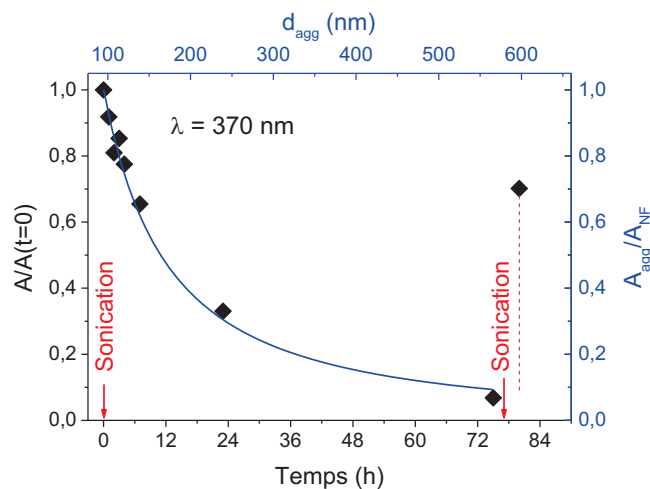


Figure IV-5 : Evolution de l'absorbance au cours du temps juste après sonication d'une solution de NFs de ZnO de diamètre moyen et de longueur respectivement de 95 nm et 0,9  $\mu\text{m}$ . La solution est agitée avant chaque mesure. Les points expérimentaux sont ajustés à partir de l'équation IV.4 (voir suite) qui donne l'évolution de l'absorbance après agglomération  $A_{agg}$  calculée en fonction du diamètre  $d_{agg}$  des agrégats.

Un simple calcul permet de mieux comprendre en quoi l'agglomération des NFs provoque une décroissance de l'absorbance. D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance de la solution de NFs peut s'exprimer de la façon suivante [Serre 2014] :

$$A_{NF} = k \cdot \frac{N_{NF}}{V_{mesure}} \cdot e_{NF} \quad \text{Equation IV.1}$$

Où  $k$  est une constante,  $N_{NF}$  le nombre de NFs dans le volume  $V_{mesure}$ , et  $e_{NF}$  l'épaisseur moyenne de matière solide traversée par le faisceau lumineux. Ce dernier terme permet de prendre en compte les dimensions des NFs qui seules affectent l'absorbance (cf. annexes) [Serre 2014].

Pour simplifier l'approche, on considère que l'agglomération des NFs conduit à la formation d'un certain nombre  $N_{agg}$  d'agrégats cylindriques de diamètre  $d_{agg}$  (Figure IV-6).

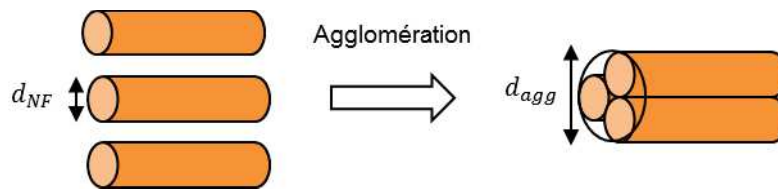


Figure IV-6 : Représentation schématique des NFs avant et après agglomération.

L'absorbance après agglomération peut s'exprimer :

$$A_{agg} = k \cdot \frac{N_{agg}}{V_{mesure}} \cdot e_{agg} \quad \text{Equation IV.2}$$

Où  $N_{agg}$  désigne le nombre d'agrégats de NFs et  $e_{agg}$  l'épaisseur moyenne de matière solide traversée par le faisceau lumineux pour chaque agrégat de NFs.

Le volume total de NFs reste logiquement identique avant ( $V_{NF}$ ) et après ( $V_{agg}$ ) agglomération :

$$V_{NF} = V_{agg}$$

$$\text{Où } V_{NF} = N_{NF} \cdot L_{NF} \cdot \frac{\pi}{4} d_{NF}^2$$

$$\text{et } V_{agg} = N_{agg} \cdot L_{NF} \cdot \frac{\pi}{4} d_{agg}^2$$

On en déduit alors le nombre d'agrégats de NFs  $N_{agg}$  :

$$N_{agg} = N_{NF} \cdot \frac{d_{NF}^2}{d_{agg}^2} \quad \text{Equation IV.3}$$

Le rapport entre les absorbances mesurées après et avant agglomération peut donc s'exprimer à l'aide des équations IV.1, IV.2 et IV.3 :

$$\frac{A_{agg}}{A_{NF}} = \frac{N_{agg}}{N_{NF}} \cdot \frac{e_{agg}}{e_{NF}} = \frac{d_{NF}^2}{d_{agg}^2} \cdot \frac{e_{agg}}{e_{NF}} \quad \text{Equation IV.4}$$

La Figure IV-5 présente ce rapport déduit de l'équation IV.4 en fonction du diamètre des agrégats  $d_{agg}$  pour des NFs de dimensions identiques à ceux utilisés pour la mesure d'absorbance, c'est-à-dire présentant un diamètre moyen de 95 nm et une longueur de 0,9  $\mu\text{m}$ . On constate que cette équation modélise très bien l'observation expérimentale, ce qui confirme que la décroissance de l'absorbance trouve bien son origine dans le phénomène d'agglomération des NFs au cours du temps.

En conclusion, en raison de l'agglomération des NFs, la solution doit être filtrée moins de 40 minutes après dispersion, l'absorbance commençant à diminuer après ce laps de temps.

#### IV.1.4 Filtration de la solution

Après avoir analysé la solution par spectrophotométrie et avoir choisi le volume à utiliser, la solution de NFs est filtrée sous vide à travers un filtre en nitrocellulose Millipore de 47 mm de diamètre et présentant une taille de pores de l'ordre de 0,1  $\mu\text{m}$ . Au cours de la filtration, qui ne dure que quelques minutes, l'eau traverse la membrane tandis que les NFs s'accumulent à sa surface, conduisant à l'obtention d'un réseau de NFs aléatoirement orientés. Cette technique d'assemblage par filtration permet ainsi d'obtenir des nanonets reproductibles et homogènes sur des surfaces dont la taille ne dépend que du diamètre de la membrane choisie. Les NFs de ZnO étant transparents, le réseau obtenu sur le filtre est à peine visible et présente une teinte gris clair pour les densités les plus élevées (Figure IV-7).

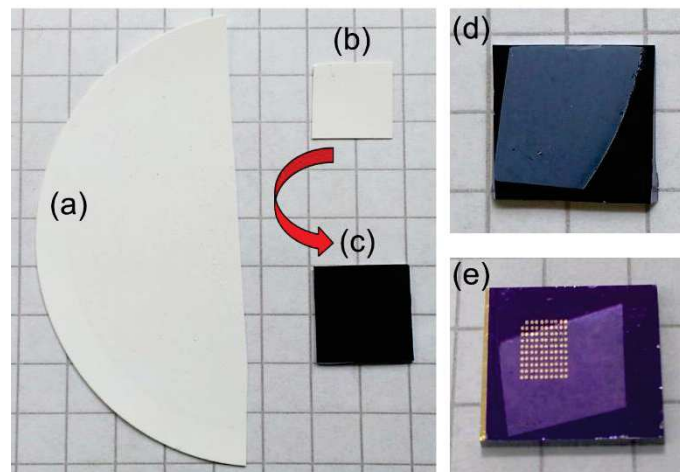


Figure IV-7 : Photographies (a, b) d'un filtre en nitrocellulose après filtration de NFs de ZnO, (c) d'un substrat de silicium sur lequel sera transféré un morceau du filtre, (d) du nanonet de ZnO résultant et (e) d'un nanonet de ZnO transféré sur un substrat de silicium recouvert d'une couche de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de 200 nm d'épaisseur et sur lequel des contacts en or ont été déposés.

#### IV.1.5 Transfert du filtre sur un substrat

Une fois les NFs assemblés en réseau sur le filtre, ceux-ci peuvent être transférés sur une grande variété de substrats (conducteurs ou isolants, flexibles ou rigides...).

Les substrats, typiquement de silicium, ou de silicium recouvert d'une couche mince de nitrure de silicium,  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ , sont tout d'abord nettoyés en les immergeant successivement pendant 5 min sous ultrasons dans des bains d'acétone, d'éthanol et d'eau déionisée, puis ils sont séchés sous flux

d'azote à l'aide d'une soufflette. Un morceau de filtre de la taille du substrat est ensuite découpé et immergé dans du dichlorobenzène pendant 30 secondes puis déposé sur le substrat, la face recouverte de NFs étant en contact avec le substrat (Figure IV-7). L'immersion dans le dichlorobenzène permet au filtre de mieux adhérer au substrat et évite la formation de bulles d'air entre les deux. Le tout est placé dans un bain d'acétone pendant environ 30 minutes afin de dissoudre le filtre en nitrocellulose. Enfin, après un rinçage final dans un bécher d'acétone, puis d'isopropanol, et séchage sous flux d'azote, un nanonet de ZnO homogène est obtenu à la surface du substrat (Figure IV-7).

Les nanonets de ZnO déposés présentent une bonne adhésion sur le substrat en raison d'interactions faibles de type Van der Waals entre les NFs et le substrat et de l'éventuel enchevêtrement des NFs. A titre d'exemple, on observe que les nanonets résistent bien aux nombreuses étapes de rinçage et de séchage auxquels ils sont soumis dans la suite.

## IV.2 Morphologie des nanonets de ZnO

La morphologie des nanonets de ZnO est caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les trois principales propriétés morphologiques qui nous intéressent sont la densité, la longueur et le diamètre des NFs constituant le nanonet. Il est essentiel de contrôler ces propriétés sur une large gamme car elles sont susceptibles d'influencer fortement les caractéristiques électriques des nanonets.

L'analyse des images MEB en vue de dessus à l'aide du logiciel ImageJ permet d'extraire la longueur et le diamètre des NFs constituant le nanonet ainsi que le taux de recouvrement de surface des nanonets (cf. annexes) qui est directement relié à la densité de NFs via la formule suivante :

$$D = \frac{\tau}{100 * L * d_{NF}} \quad \text{Equation IV.5}$$

Où  $D$  est la densité de NFs sur le nanonet,  $\tau$  le taux de recouvrement du nanonet,  $L$  la longueur des NFs constituant le nanonet, et  $d_{NF}$  leur diamètre.

Notons que le taux de recouvrement du nanonet peut être aisément extrait à partir des images MEB alors que la densité de NFs est plus compliquée à extraire et il n'est d'ailleurs pas possible de l'évaluer dans le cas de nanonets très denses.

Comme nous l'avons vu précédemment, la quantité de NFs filtrés et donc la densité de NFs dans le nanonet peut être aisément contrôlée sur une large gamme en jouant sur l'absorbance de la solution et le volume de solution filtré. De plus, grâce aux études réalisées dans le chapitre 3, nous disposons de NFs de ZnO dont le diamètre et la longueur varient sur une large plage de valeurs. Nous sommes donc en mesure d'élaborer une grande variété de nanonets de ZnO. En particulier, comme l'illustrent la Figure IV-8 et la Figure IV-9, nous pouvons faire varier sélectivement la densité de NFs du nanonet (ou le taux de recouvrement), ainsi que la longueur et le diamètre des NFs le constituant.

La Figure IV-8 présente des images MEB en vue du dessus de nanonets de ZnO présentant des taux de recouvrement variables et réalisés à partir des deux types de NFs présentés au chapitre 3, de longueur initiale (avant sonication)  $L_i$  et de diamètre  $d_{NF}$  donnés. On observe que les nanonets forment un réseau bidimensionnel de NFs aléatoirement orientés. Le taux de recouvrement des

nanonets indiqué sur les images correspond à une moyenne des taux mesurés sur des images MEB prises à différents endroits sur un même échantillon ainsi que sur différents échantillons élaborés dans des conditions identiques. Pour tous les types de nanonets réalisés, l'écart-type du taux de recouvrement est inférieur à 5 % ce qui illustre à la fois l'homogénéité et la reproductibilité des nanonets élaborés par ce procédé. Toutefois, il faut garder à l'esprit que des particules ou des défauts présents à la surface peuvent conduire à une surestimation du taux de recouvrement, et donc de la densité de NFs, lors de l'analyse d'image.

On note que les nanonets t2, T2, t3 et T3 sont denses et interconnectés et peuvent donc être qualifiés de percolants, c'est-à-dire qu'il est possible de faire passer un courant électrique à travers ces réseaux. En revanche, les nanonets t1 et T1 apparaissent trop peu denses pour qu'il puisse y avoir percolation et sont donc isolants électriquement.

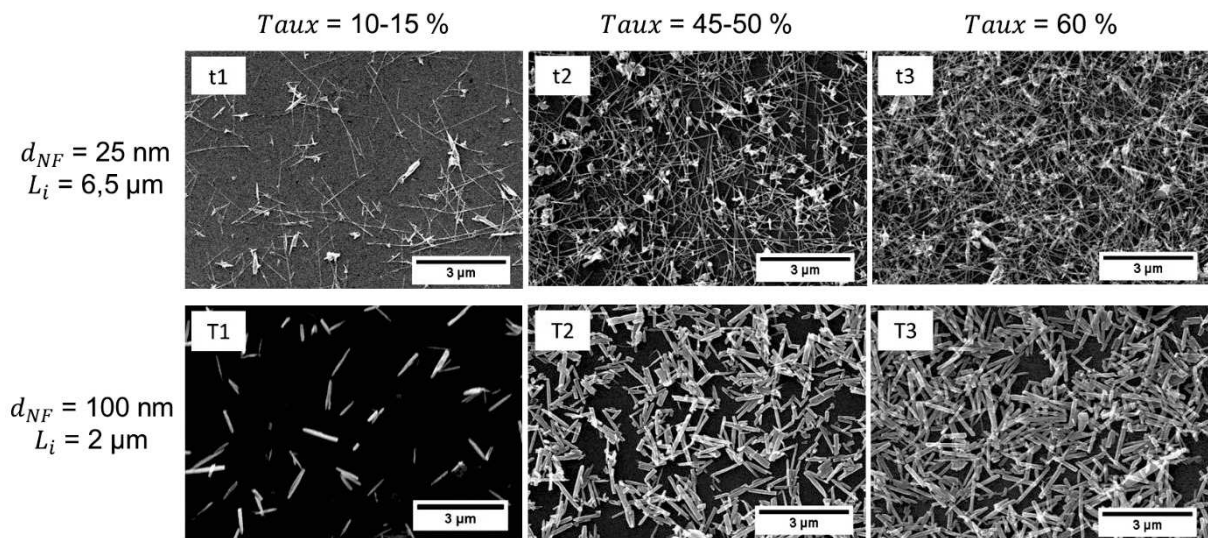


Figure IV-8 : Images MEB en vue de dessus de nanonets de ZnO transférés sur des substrats de silicium. Des nanonets avec des taux de recouvrement variables sont présentés pour deux types de NFs, de diamètre  $d_{NF}$  et de longueur initiale  $L_i$ .

La Figure IV-9 présente des nanonets de ZnO où seul le diamètre des NFs varie tandis que leur longueur initiale et leur taux de recouvrement sont fixés (D1, D2). On observe clairement qu'à taux de recouvrement équivalent, la densité de NFs est plus faible ( $9$  contre  $24 \mu\text{m}^{-2}$ ) pour des NFs de diamètre plus élevé ( $60$  contre  $25$  nm), comme attendu et illustré par l'équation IV.5.

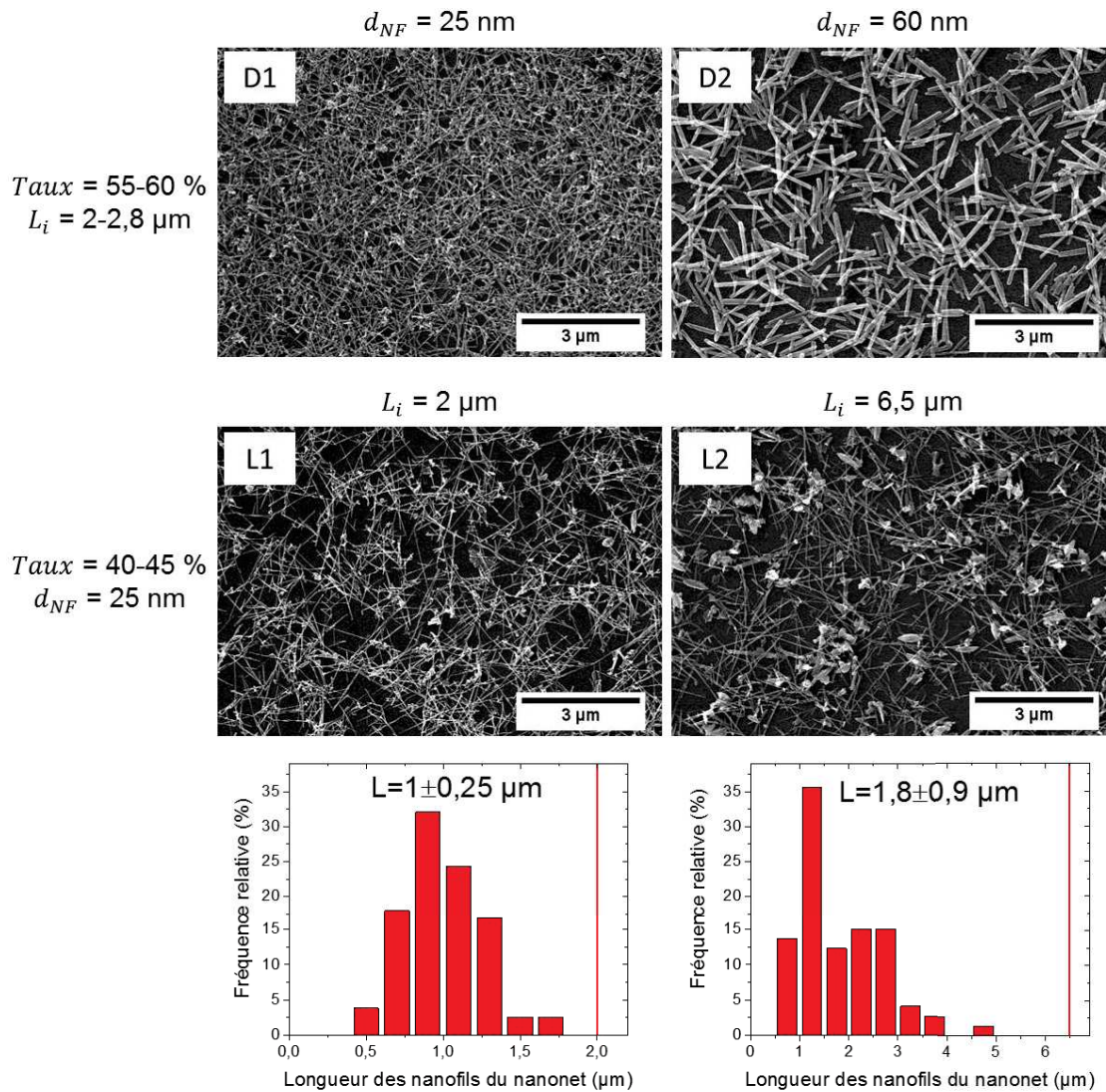


Figure IV-9 : Images MEB en vue de dessus de nanonets de ZnO transférés sur des substrats de silicium, où seul le diamètre  $d_{NF}$  des NFs varie (D1 et D2), tandis que le taux de recouvrement du nanonet et la longueur initiale  $L_i$  des NFs sont fixés, et où seule la longueur initiale,  $L_i$  varie (L1 et L2), tandis que le taux de recouvrement des nanonets et le diamètre  $d_{NF}$  des NFs sont fixés. Les histogrammes illustrent les distributions en longueur des NFs des nanonets L1 et L2. La longueur moyenne  $L$  des NFs du nanonet y est indiquée. Le trait rouge correspond à la longueur initiale  $L_i$  des NFs avant ultrasons.

La Figure IV-9 présente également des nanonets de ZnO (L1, L2) où seule la longueur initiale des NFs varie, tandis que leur diamètre et leur taux de recouvrement sont fixés. La distribution en longueur des NFs constituant ces deux nanonets, déterminée en mesurant plus d'une centaine de NFs, est représentée sur les histogrammes de cette figure. Dans les deux cas, on constate que les longueurs des NFs constituant le nanonet sont distribuées sur une plage relativement large et sont inférieures à la longueur initiale  $L_i$  des NFs.

Ce raccourcissement des NFs, qui a également été observé pour des diamètres de NFs plus élevés, est la conséquence du traitement aux ultrasons lors de l'étape de décrochage des NFs. En effet, la sonication ne permet pas de détacher entièrement les NFs en préservant leur longueur initiale, ce qui constitue le principal inconvénient de cette méthode [Wu 2014; Rabbani 2016]. Par conséquent, si l'on souhaite augmenter la longueur des NFs constituant le nanonet, deux possibilités peuvent être envisagées. La première serait de développer une méthode alternative pour décrocher les NFs du

substrat sans les endommager. Par exemple, une méthode prometteuse décrite dans la littérature consiste à enrober les NFs dans un polymère puis de les arracher en bloc du substrat [Wu 2014; Shiu 2009], ce qui représenterait une perspective intéressante pour des études futures. Une seconde possibilité est d'utiliser des NFs de longueur initiale plus élevée. En effet, sur la Figure IV-9, on observe qu'en augmentant la longueur initiale des NFs de 2 (L1) à 6,5  $\mu\text{m}$  (L2), des NFs plus longs sont présents au sein du nanonet. On remarque toutefois que leur longueur moyenne n'augmente pas dans le même ratio (de 1 à 1,8  $\mu\text{m}$ ) du fait de la distribution en longueur plus large et de la grande quantité de NFs plus courts.

Toutefois, rappelons que la distribution relativement large de la longueur des NFs ne représente pas un problème majeur pour les nanonets car leurs propriétés résultent d'une moyenne des propriétés des NFs les constituants.

En résumé, l'assemblage des nanonets de ZnO a pu être réalisé avec succès. Leurs propriétés morphologiques, densité de NFs (ou taux de recouvrement), diamètre et longueur des NFs, peuvent être notamment contrôlées sur une large gamme et de façon sélective.

La morphologie des nanonets de ZnO étant désormais contrôlée, ceux-ci vont pouvoir être utilisés pour diverses applications, ce qui fait l'objet des parties suivantes.

### IV.3 Biofonctionnalisation des nanonets de ZnO

A terme, ce travail vise à développer des biocapteurs électriques à ADN à base de nanonets de ZnO.

Afin de réaliser un biocapteur à ADN, il est nécessaire d'immobiliser des brins d'ADN sonde à la surface du substrat. Ceux-ci permettent de capturer les brins d'ADN cible en s'hybridant avec eux. L'hybridation peut être ensuite détectée. Les performances du biocapteur sont étroitement liées aux étapes d'immobilisation des brins d'ADN sonde. Il est donc essentiel de bien maîtriser ces étapes avant d'envisager toute détection.

Dans cette partie, nous développons une procédure de greffage et d'hybridation de l'ADN adaptée pour les nanonets de ZnO. Le greffage de l'ADN sonde s'effectue après une procédure de silanisation qui consiste à déposer un organosilane dont la nature peut être variée. Suivant sa nature, deux protocoles vont être étudiés. La validation de la procédure est effectuée par microscopie à épifluorescence qui permet de détecter les marqueurs fluorescents fixés sur les brins d'ADN cible.

Dans un premier temps, nous partirons d'un protocole bien maîtrisé au sein du LMGP utilisant le 3-aminopropyltriéthoxysilane ou APTES. Nous verrons qu'il a été nécessaire d'adapter spécifiquement ce protocole au ZnO afin d'éviter sa dissolution. Dans un second temps, nous développerons un protocole alternatif utilisant le 3-glycidyloxypropyltriméthoxysilane ou GOPS. Nous verrons que ce protocole présente un certain nombre d'avantages par rapport au précédent et qui seront présentés dans la suite.

Les protocoles seront appliqués à des nanonets de ZnO déposés sur des substrats de Si, présentant un taux de recouvrement de 55 % et constitués de NFs de diamètre moyen 60 nm et de longueur moyenne 1  $\mu\text{m}$ . Des couches minces de  $\text{SiO}_2$  réalisées par oxydation thermique d'un substrat de Si et d'épaisseurs 93 et 130 nm seront également utilisées en tant que substrats de référence.



### IV.3.1 Protocole APTES

Afin de greffer et d'hybrider de l'ADN sur les nanonets de ZnO, nous avons d'abord utilisé un protocole bien maîtrisé au sein du LMGP. Ce protocole a été développé au cours de travaux antérieurs et sera désigné sous le nom de « protocole APTES ». Il a déjà été utilisé avec succès sur une grande variété de matériaux : lamelles de verre [Serre 2014], couches minces de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  [Serre 2014; Fradetal 2014], couches minces de  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  [Serre 2014], substrats et NFs uniques de SiC [Fradetal 2014], substrats et nanonets de Si [Serre 2014], couches minces [Le 2013; Lavalley 2008; Zebda 2007] et nanopiliers de  $\text{SnO}_2$  [Le 2013], couches minces de  $\text{CdIn}_2\text{O}_4$  [Zebda 2007] ou substrats de polyéthylène [Serre 2014].

Dans cette partie, nous décrivons tout d'abord les différentes étapes de ce protocole tel qu'il est réalisé sur des substrats de référence de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Puis, nous évaluons dans quelle mesure ce procédé peut être appliqué aux nanonets de ZnO.

#### IV.3.1.1 Présentation du protocole APTES sur $\text{SiO}_2/\text{Si}$

Les principales étapes du protocole APTES sont illustrées sur la Figure IV-10 et sont détaillées dans la suite.

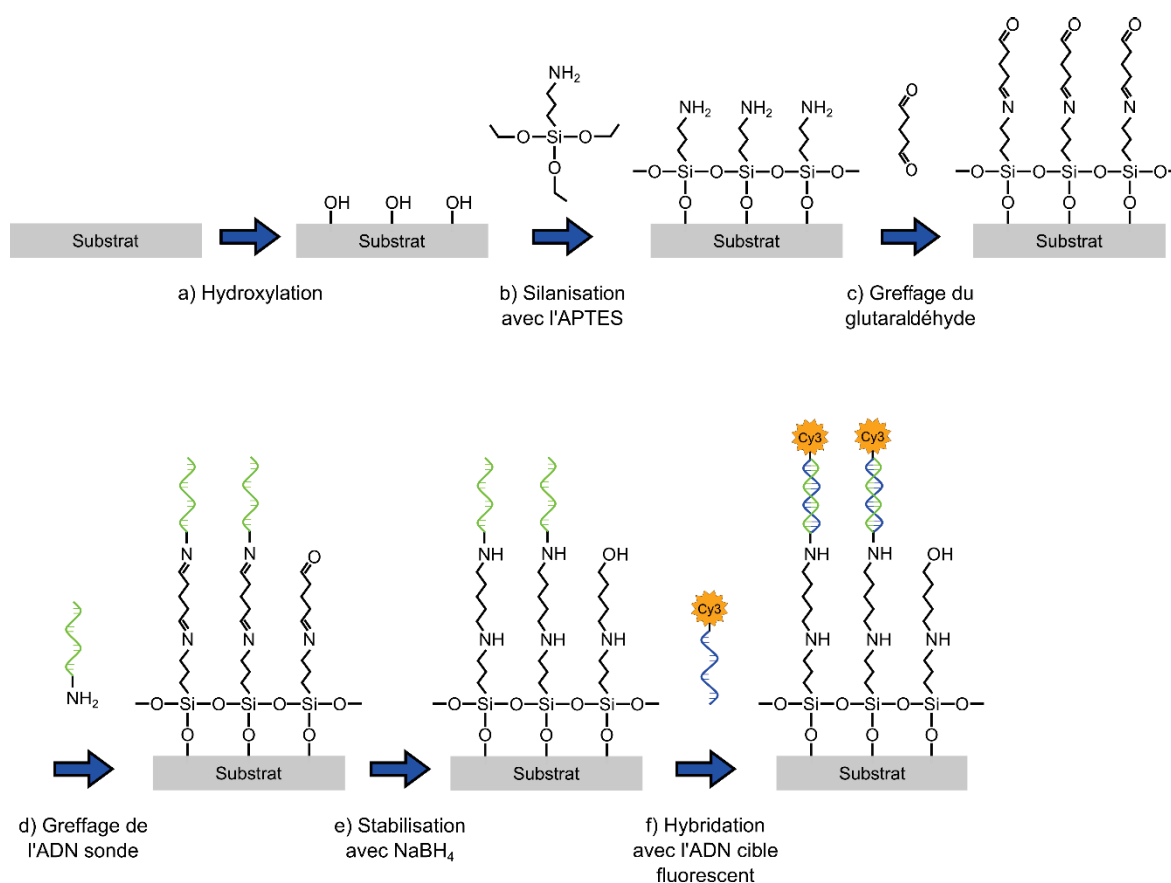


Figure IV-10 : Représentation schématique des principales étapes du protocole APTES.

#### IV.3.1.1.1 Nettoyage et hydroxylation

Tout d'abord, les échantillons sont nettoyés en les immergeant successivement pendant 5 minutes dans des bains d'acétone, d'éthanol et d'eau déionisée puis ils sont séchés à l'aide d'une soufflette sous flux d'argon.

Les échantillons sont ensuite placés dans une enceinte sous vide (0,4 Torr) au sein de laquelle ils sont soumis à un traitement plasma O<sub>2</sub>/air pendant 4 min. Ce dernier est généré en faisant circuler un flux d'air entre deux électrodes connectées à un générateur radio-fréquence de puissance 12 W (appareil Evactron de XEI Scientific). Les radicaux oxygène générés par le plasma réagissent (i) avec les résidus organiques éventuellement encore présents à la surface des échantillons pour former des espèces CO<sub>2</sub>, CO ou H<sub>2</sub>O qui sont évacuées de l'enceinte par un système de pompage et (ii) avec la surface de l'oxyde pour former des groupes hydroxyles (-OH) de surface (Figure IV-10a). Ce traitement plasma permet donc de compléter le nettoyage de la surface des échantillons et les groupes hydroxyles pourront réagir dans l'étape suivante avec les molécules d'organosilane.

L'hydroxylation de la surface peut être évaluée par des mesures de mouillabilité. En effet, on observe que l'angle de contact d'une couche mince de SiO<sub>2</sub>/Si passe d'environ 25° après nettoyage à 0-5° après traitement plasma, ce qui révèle l'hydrophilie de surface induite par les groupes hydroxyles (Figure IV-11).

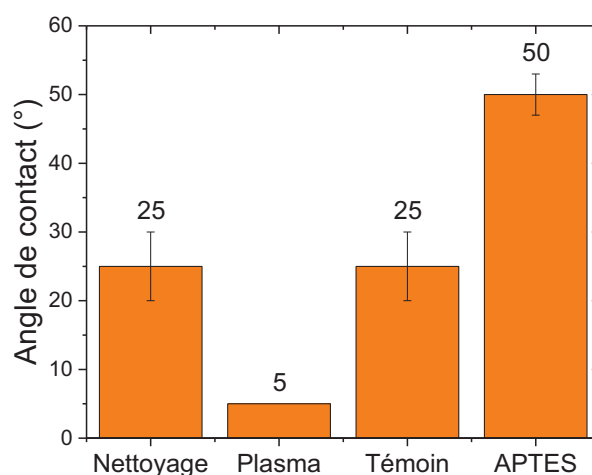


Figure IV-11 : Angles de contact mesurés sur des substrats de SiO<sub>2</sub>/Si après nettoyage, après traitement plasma et après silanisation avec l'APTES. L'échantillon « Témoin » a été soumis aux mêmes conditions que l'échantillon silanisé mais sans utiliser d'APTES.

#### IV.3.1.1.2 Silanisation avec l'APTES

Une fois la surface hydroxylée, le greffage de l'aminosilane (APTES) peut être réalisé (Figure IV-10b). Cette étape de silanisation fait intervenir des réactions de type sol-gel (cf. chapitre 2), soit des mécanismes d'hydrolyse/condensation, comme illustré sur la Figure IV-12. Les groupes éthoxy Si-OEt de l'APTES sont d'abord hydrolysés en groupes silanols Si-OH en présence d'eau. Ces groupes silanols peuvent ensuite se lier par des liaisons oxygène avec les groupes hydroxyles présents à la surface du substrat (condensation). La condensation aboutit ainsi à la formation d'une liaison covalente entre l'APTES et le substrat. Des réactions de condensation peuvent également se produire entre les

groupes silanols des molécules de silane hydrolysées, ce qui, dans un cas idéal, aboutit à la formation d'une monocouche dense auto-assemblée. L'eau jouant un rôle critique lors de la silanisation, cette étape est généralement réalisée en présence de faibles quantités d'eau afin de contrôler précisément les réactions mises en jeu [Vashist 2014; Arkles 1992; Hermanson 2008].

La silanisation avec l'APTES est généralement réalisée en phase liquide dans un solvant tel que l'éthanol (typiquement en présence de 5 %vol d'eau) [Krishnamoorthy 2006; Nuzaihan 2016] ou le toluène [Razumovitch 2009; Seitz 2011; Taylor 2003; Singh 2015]. Elle peut également être effectuée en phase vapeur sous atmosphère sèche (taux d'humidité contrôlé, en général inférieur à 5 %), c'est-à-dire sous vide [Vu 2010; Karakoy 2014] ou sous gaz neutre (N<sub>2</sub>, Ar...) [Fradetal 2014; Hermanson 2008; Steinbach 2016; Heim 2002], l'évaporation de l'organosilane étant provoquée par une augmentation de température ou une diminution de pression.

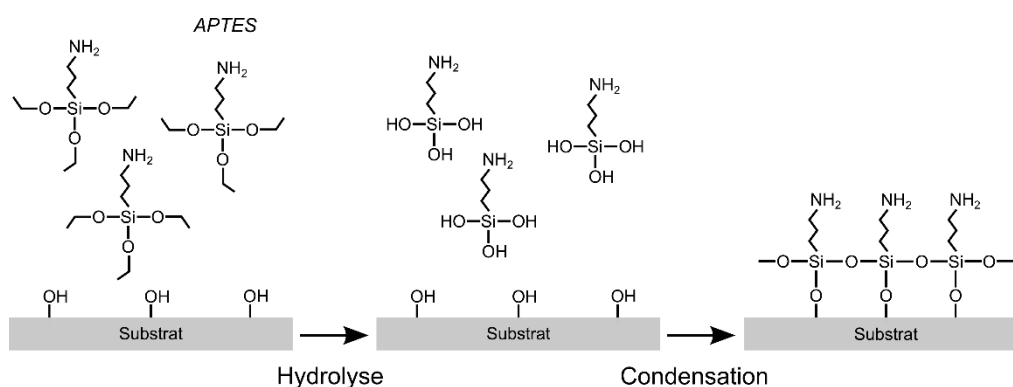


Figure IV-12 : Représentation schématique du mécanisme de silanisation avec l'APTES (d'après [Fradetal 2014] et [Hermanson 2008]).

Lors de travaux antérieurs réalisés par Louis Fradetal au cours de sa thèse au LMGP (2014), deux procédures de silanisation, en phase liquide dans l'éthanol et en phase vapeur sous N<sub>2</sub>, ont été développées et comparées au moyen de différentes techniques notamment sur des substrats de SiO<sub>2</sub>/Si. Bien que les deux approches aboutissent à des résultats similaires en termes d'épaisseur de silane déposé (de l'ordre de 2 nm) et de réactivité, la phase vapeur est préférée car elle est plus rapide (2h contre 18h) et elle pourrait permettre une meilleure diffusion des molécules au sein des nanostructures [Fradetal 2014].

Le protocole de silanisation en phase vapeur sous N<sub>2</sub> est effectué comme suit. Les échantillons hydroxylés sont placés à côté d'une coupelle en verre dans un pot en téflon de volume 500 mL (Figure IV-13). Ce pot est introduit dans une boîte à gants sous atmosphère N<sub>2</sub> dans laquelle le taux d'humidité est inférieur à 2 %. Puis, un volume de 150  $\mu\text{L}$  d'APTES est versé dans la coupelle en verre et le pot en téflon est fermé hermétiquement avant d'être mis dans une étuve à 80°C pendant 1h, ceci afin que l'APTES s'évapore et réagisse à la surface du substrat. L'échantillon est ensuite rincé avec de l'éthanol et séché sous Ar. Enfin, il est recuit 1h à 110°C, afin de compléter les réactions de réticulation entre les molécules de silane et d'éliminer les molécules d'eau éventuellement piégées dans la couche.

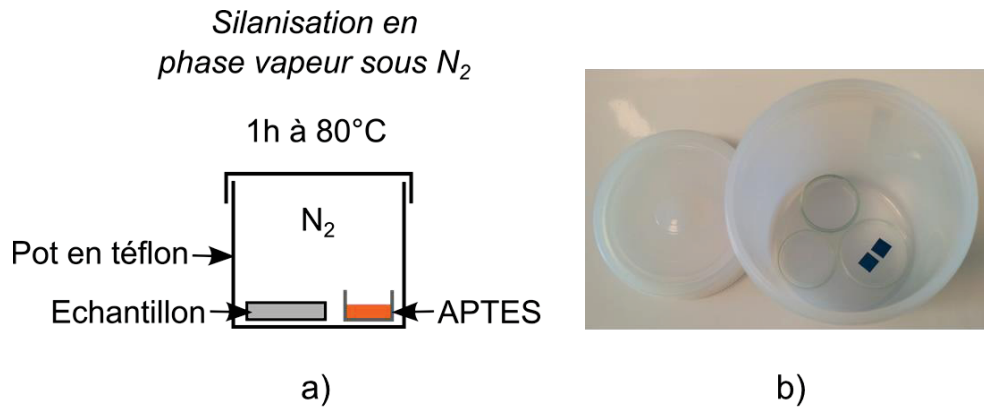


Figure IV-13 : a) Représentation schématique de la procédure de silanisation en phase vapeur sous N<sub>2</sub> avec l'APTES et b) photographie du pot en téflon utilisé pour la silanisation.

Dans ce travail, nous vérifions la présence de la couche d'APTES par des mesures de mouillabilité (Figure IV-11). La valeur d'angle de contact mesurée sur des substrats de SiO<sub>2</sub>/Si après silanisation avec l'APTES est d'environ 50°, ce qui est caractéristique de cet organosilane [Carré 2007; Vashist 2014] et confirme la présence du film d'APTES. Cette valeur est à comparer à celle de 25° obtenue pour un échantillon (noté « Témoin » sur la Figure IV-11) soumis aux mêmes conditions que l'échantillon silanisé mais en l'absence de silane. On remarque alors que l'angle de contact revient à la valeur initiale mesurée après nettoyage.

#### IV.3.1.1.3 Glutaraldéhyde

Le greffage de la molécule de glutaraldéhyde (O=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH=O) est réalisé en immergeant l'échantillon silanisé dans une solution aqueuse de glutaraldéhyde dilué à 10 % (v/v) et agitée à 25 rpm pendant 1h30. La réaction entre les groupes amine R-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> et aldéhyde O=CH-R' se produit et forme des groupes imine R-CH<sub>2</sub>-N=CH-R' (Figure IV-10c). L'échantillon est ensuite rincé avec de l'eau déionisée et séché sous Ar.

#### IV.3.1.1.4 Greffage et hybridation de l'ADN

##### Séquences d'ADN utilisées

Dans ce projet, les brins d'ADN, également appelés séquences d'oligonucléotides, sont synthétisés « sur mesure » par l'entreprise Biomers. Les brins d'ADN sonde et cible utilisés sont respectivement composés de 20 et 19 bases dont 15 sont complémentaires (Figure IV-14). Lorsque les deux brins sont hybridés, la double hélice obtenue présente un diamètre de 2 nm et une longueur d'environ 5-6 nm [Mandelkern 1981].

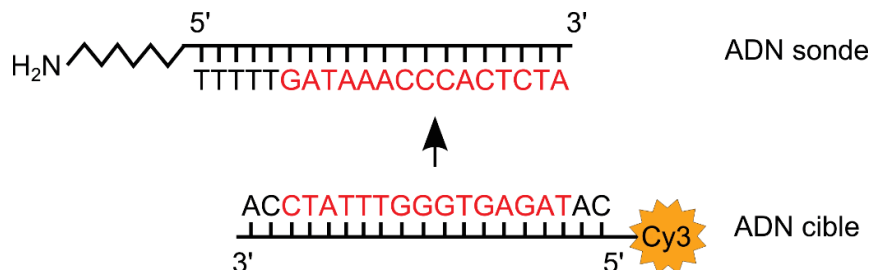


Figure IV-14 : Représentation des brins d'ADN sonde et cible utilisés. Les 15 bases complémentaires des deux brins sont indiquées en rouge.

Un groupe amine a été ajouté à l'extrémité 5' du brin d'ADN sonde afin que celui-ci réagisse avec le groupe aldéhyde du glutaraldéhyde et que l'on puisse ainsi greffer le brin de façon covalente à la surface du substrat. Une chaîne de six atomes de carbone et cinq bases T jouent le rôle d'espaceur entre le groupe amine et le reste du brin et permettent d'améliorer la mobilité et donc l'accessibilité du brin sonde lors de l'hybridation avec le brin cible [Dugas 2010].

Un fluorophore, la cyanine Cy3, est ajouté à l'extrémité 5' du brin d'ADN cible. Ce marqueur fluorescent nous permet de valider la procédure d'hybridation par microscopie à épifluorescence.

### *Greffage des brins d'ADN sonde*

Comme illustré sur la Figure IV-15, l'ADN sonde est déposé localement sur le substrat sous la forme de gouttes, tandis que l'ADN cible muni du marqueur fluorescent est étalé sur toute la surface. Cela permet de comparer après hybridation l'intensité de fluorescence à l'intérieur du spot où se trouve l'ADN sonde avec celle du reste de la surface où l'ADN cible ne peut être présent ou éventuellement adsorbé. Ainsi, l'observation d'un contraste de fluorescence important entre l'intérieur et l'extérieur du spot est l'indicateur d'une hybridation entre l'ADN cible et l'ADN sonde, ce qui permet de valider qualitativement le procédé.

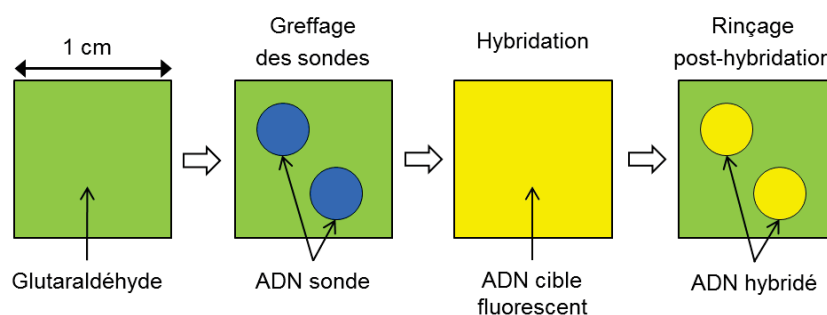


Figure IV-15 : Représentation schématique d'un échantillon en vue de dessus lors des dernières étapes du protocole. L'ADN sonde est déposé sous forme de gouttes localisées, puis l'ADN cible marqué avec le fluorophore Cy3 est étalé sur toute la surface. Après rinçage, deux spots fluorescents situés au niveau des zones où les gouttes d'ADN sonde ont été déposées doivent être observés pour valider l'hybridation.

Une solution d'ADN sonde à 10  $\mu\text{M}$  est d'abord préparée en diluant l'ADN dans une solution de greffage constituée d'une solution aqueuse de phosphate de sodium dibasique ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) à 0,3 M à pH 9. Puis, deux gouttes de 1  $\mu\text{L}$  de cette solution d'ADN sonde sont déposées à la surface des échantillons et laissées à sécher pendant 2h en conditions ambiantes. Lors de cette étape, le groupe aldéhyde des molécules de glutaraldéhyde  $\text{R}'\text{-CH=O}$  réagit avec le groupe amine  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-R}$  des brins d'ADN sonde pour former des groupes imine  $\text{R}'\text{-CH=N-CH}_2\text{-R}$  (Figure IV-10d).

Les échantillons sont ensuite immergés dans une solution aqueuse de  $\text{NaBH}_4$  à 90 mM pendant 1h. Le dihydrogène libéré par le  $\text{NaBH}_4$  au cours de cette étape permet (i) de réduire les groupes imine  $\text{R-CH=N-R}'$  peu stables, formés lors de la réaction du glutaraldéhyde avec l'APTES ou avec l'ADN sonde, en groupes amine  $\text{R-CH}_2\text{-NH-R}'$  stables, et (ii) de réduire les groupes aldéhydes  $\text{R-CH=O}$  n'ayant pas réagi en groupes alcool  $\text{R-CH}_2\text{-OH}$  afin d'éviter dans la suite toute réaction parasite avec les groupes aldéhyde très réactifs (Figure IV-10e).

Enfin, afin d'éliminer les brins d'ADN sonde adsorbés, les échantillons sont tout d'abord rincés en les immergeant successivement pendant 5 min et sous agitation à 30 tr/min dans de l'eau déionisée.

Puis, ils sont plongés dans une solution aqueuse de dodécylsulfate de sodium (SDS) à 0,2 % qui est un détergent anionique puissant. Ils sont ensuite plongés à nouveau dans de l'eau déionisée, avant d'être séchés sous flux d'Ar. Les échantillons sont alors prêts à être hybridés.

#### *Hybridation avec les brins d'ADN cible*

Une solution d'ADN cible à 2  $\mu\text{M}$  est préparée en diluant l'ADN dans une solution d'hybridation constituée d'un tampon phosphate PBS commercial à 10 mM et pH 7,2 (préparé à partir de tablettes Phosphate Buffered Saline de Sigma Aldrich) auquel du NaCl a été ajouté ( $[\text{Na}^+] = 0,5 \text{ M}$ ) afin de réduire la répulsion électrostatique entre brins d'ADN et favoriser ainsi l'hybridation.

Deux gouttes de 2  $\mu\text{L}$  de cette solution d'ADN cible sont ensuite déposées sur les échantillons et étalées sur toute la surface à l'aide d'une fine lamelle Hybrislip (Interchim Fluoprobes). Le tout est placé dans une chambre humide pendant 45 min à 42°C, température légèrement inférieure à la température de fusion de l'ADN utilisé dans cette étude ( $T_{\text{fusion}} \approx 53^\circ\text{C}$  d'après l'équation 1.1 du chapitre 1), afin de favoriser une hybridation sélective de l'ADN.

Enfin, afin d'éliminer les brins d'ADN cible adsorbés, les échantillons sont rincés en les immergeant successivement 2 min sous agitation à 50 tr/min dans des solutions aqueuses de SSC (saline sodium citrate, composé d'un mélange de NaCl et de citrate trisodique) 2X et 0,2X à pH 7,3, puis séchés sous Ar. Les échantillons sont conservés à l'abri de la lumière afin de ne pas détériorer les fluorophores présents sur l'ADN cible.

#### *IV.3.1.1.5 Validation du protocole d'hybridation*

La validation du protocole d'hybridation s'effectue par microscopie à épifluorescence. Cette méthode permet de visualiser les zones où se trouve l'ADN cible grâce au marqueur fluorescent Cy3 fixé à son extrémité. Le principe de la méthode, détaillé en annexes, consiste à exciter les fluorophores avec un faisceau lumineux monochromatique et à détecter le signal de fluorescence qu'ils émettent. Dans le cas de la cyanine (Cy3), les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont respectivement de 550 et 570 nm.

Il est important de préciser que l'intensité du signal de fluorescence est influencée dans une certaine mesure par la nature et la morphologie du substrat. Dans notre cas, la réflexion des rayons lumineux sur le substrat miroir de silicium provoque en particulier des phénomènes d'interférences optiques qui affectent l'intensité du signal de fluorescence [Bras 2004; Volle 2003; Lambacher 1996]. Ainsi, une partie des rayons émis sont réfléchis par le substrat de Si et interfèrent avec les rayons émis directement vers le détecteur. La Figure IV-16 illustre ce phénomène pour des fluorophores Cy3 immobilisés sur une couche mince de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  ou sur des NFs de ZnO déposés sur un substrat de Si.

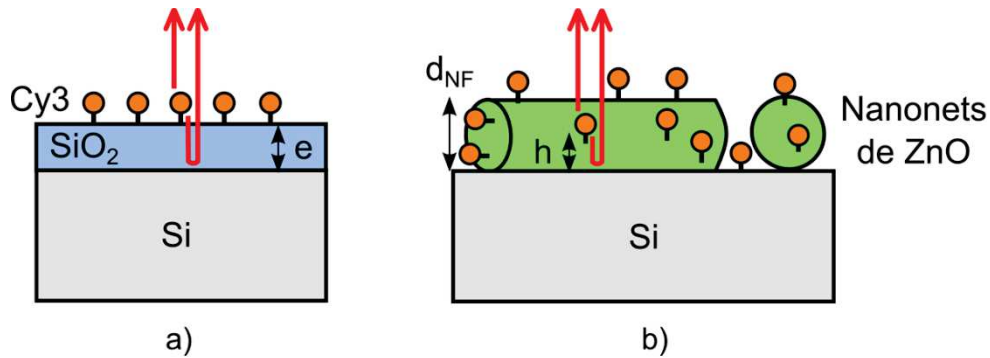


Figure IV-16 : Fluorophores Cy3 immobilisés sur une couche mince de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  ou sur des NFs de ZnO déposés sur un substrat de Si et représentation schématique des ondes interférant après émission directe de la fluorescence et après réflexion sur le substrat de Si.

Dans le cas du  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , suivant la hauteur ( $h$ ) des fluorophores par rapport au substrat de Si, donc suivant l'épaisseur  $e$  de  $\text{SiO}_2$ , les interférences peuvent être constructives (pour  $e = 90 \text{ nm}$ ) ou destructives (pour  $e = 0$  ou  $180 \text{ nm}$ ) [Bras 2004]. Il est donc essentiel de choisir judicieusement l'épaisseur de la couche de  $\text{SiO}_2$  afin de maximiser l'intensité de fluorescence. Les deux types de couches minces de  $\text{SiO}_2$  dont nous disposons présentent des épaisseurs de 93 et 130 nm. Les deux couches devraient donc permettre d'observer un signal de fluorescence dont l'intensité sera plus élevée pour l'épaisseur de 93 nm.

Dans le cas de nanonets de ZnO déposés sur des substrats de Si, des phénomènes d'interférences similaires entrent en jeu. La principale différence est que les fluorophores se situent à des hauteurs  $h$  variables par rapport à la surface du substrat de Si,  $h$  étant comprise entre 0 et  $d_{NF}$  (où  $d_{NF}$  est le diamètre des NFs), voire  $k \times d_{NF}$  dans le cas de NFs superposés. Le signal de fluorescence résultant correspondant à la somme des signaux émis par tous les fluorophores, il ne pourra jamais être nul car les interférences ne seront jamais totalement destructives. On est ainsi assuré d'observer un signal de fluorescence quel que soit le diamètre des NFs du nanonet [Serre 2014]. Cette situation diffère donc du cas d'une couche plane de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  où les fluorophores se trouvent tous à une hauteur donnée unique et émettent tous des signaux de même intensité.

La Figure IV-17 montre une image de fluorescence typique d'un bord de spot obtenue après hybridation sur un substrat de référence de  $\text{SiO}_2$  (93 nm)/Si. Le contraste élevé entre l'intérieur et l'extérieur du spot témoigne de la bonne réussite du procédé d'hybridation. L'intensité ( $I$ ) de fluorescence indiquée sur l'image, calculée à l'aide du logiciel ImageJ (qui analyse les nuances de gris), correspond à la différence entre les intensités moyennes à l'intérieur et à l'extérieur du spot divisée par le temps d'exposition.

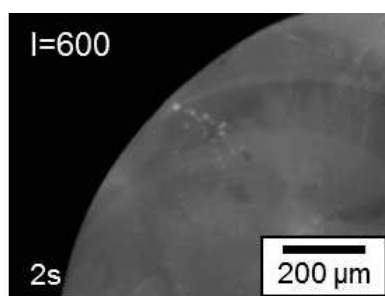


Figure IV-17 : Image de fluorescence typique d'un échantillon de  $\text{SiO}_2$  (93 nm)/Si obtenue avec le protocole APTES. Le temps d'exposition et l'intensité de fluorescence due à l'hybridation dans le spot central (donnée en unité arbitraire) sont indiqués sur la figure.

### IV.3.1.2 Protocole APTES adapté aux nanonets de ZnO

Le greffage et l'hybridation de l'ADN sur des nanonets de ZnO ont d'abord été testés en utilisant le protocole APTES décrit précédemment. Cependant, nous avons constaté que les nanonets sont dissous intégralement au cours du procédé, ce qui montre que le protocole n'est pas adapté aux nanonets de ZnO. Il a donc été nécessaire d'identifier les étapes provoquant la dissolution des nanonets et de les modifier en conséquence.

Il est connu que l'oxyde de zinc présente une stabilité chimique limitée. La dissolution du ZnO sous forme de nanoparticules, de couches minces, ou de NFs dans différentes solutions a fait l'objet d'un certain nombre d'études dans la littérature [Zhou 2006; Singh 2014; Mudunkotuwa 2012; Bian 2011; Kumar 2012]. Cette dissolution dépend de nombreux paramètres, tels que la force ionique, la nature des espèces ioniques, ou le pH. A pH trop acide ( $\text{pH} < 6$ ) ou trop basique ( $\text{pH} > 12$ ), le ZnO est rapidement dissous. La dissolution relativement aisée du ZnO, en particulier dans certains milieux physiologiques tel que le sang, confère à ce matériau un caractère biodégradable, ce qui peut constituer un atout pour la réalisation de dispositifs implantables et temporaires [Zhou 2006; Singh 2014]. Dans tous les cas, une attention particulière doit être accordée au choix des solutions avec lesquelles le ZnO est mis en contact.

La stabilité des nanonets vis-à-vis de chacun des produits utilisés dans le protocole APTES a été systématiquement évaluée. Des couches minces sol-gel de ZnO déposées sur du Si (d'épaisseur 90 nm, de taille moyenne de grains 55 nm, de texture 54 % et de taux de recouvrement 99 %) ont également été étudiées à titre de comparaison. Les échantillons exposés aux différents produits ont été observés par microscopie électronique à balayage.

De manière générale, nous avons observé que les couches minces de ZnO se dissolvent plus facilement que les nanonets de ZnO. Ainsi, des couches minces se dissolvent totalement après 12h d'immersion dans l'eau déionisée tandis qu'aucune attaque n'est visible sur les nanonets après cinq jours d'immersion. Cette différence peut être attribuée à une attaque localisée au niveau des joints de grains de la couche mince ou à une exposition plus importante des plans (001) très réactifs du ZnO dans le cas des couches minces. En effet, celles-ci étant texturées selon l'axe  $\vec{c}$ , seuls les plans (001) se situent en surface, tandis que les NFs exposent essentiellement des flancs dont l'orientation cristallographique est perpendiculaire aux plans (001) du fait de la croissance selon l'axe  $\vec{c}$ . Dans ces conditions, seule la section des NFs, dont le rapport surfacique avec les flancs est extrêmement faible expose des plans (001), ce qui peut expliquer un phénomène de dissolution fortement minimisé.



Toutefois, la meilleure stabilité chimique des NFs de ZnO n'est pas suffisante dans le cadre de notre protocole d'hybridation.

Nous avons identifié trois étapes au cours desquelles les nanonets de ZnO sont attaqués et pour lesquelles des modifications ont été effectuées.

- Etape 1, greffage du glutaraldéhyde : La solution aqueuse de glutaraldéhyde 10 % à pH 3 conduit à la dissolution complète des nanonets au bout de 1h30, en raison du caractère acide de la solution. Après plusieurs essais, celle-ci est remplacée par une solution de glutaraldéhyde 2,5 % dilué dans un tampon phosphate à 5 mM et pH 7,2, lequel est constitué d'un mélange de phosphate de sodium monobasique ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) et de phosphate de sodium dibasique ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ). Dans cette solution, les nanonets sont préservés.
- Etape 2, greffage de l'ADN sonde : Les nanonets de ZnO sont attaqués lors de l'étape de dépôt des gouttes d'ADN sonde dilué dans une solution aqueuse de greffage à pH 9 composée de phosphate de sodium dibasique 0,3 M. En revanche, et de façon surprenante, les nanonets ne sont pas attaqués lorsqu'ils sont immergés plusieurs heures dans cette même solution. Cela montre que l'attaque se produit seulement lors du séchage des gouttes et qu'elle est probablement due à l'élévation progressive de la concentration en phosphate au fur et à mesure de l'évaporation de l'eau. Afin d'éliminer ces variations de pH, nous diminuons la concentration en phosphates et tamponnons la solution. La solution de greffage est finalement remplacée par un tampon phosphate à 5 mM et pH 7,2 constitué d'un mélange de phosphate de sodium monobasique et de phosphate de sodium dibasique qui permet d'éviter une attaque des nanonets de ZnO.
- Etape 3, rinçage post-hybridation : Lors du rinçage post-hybridation, les solutions de SSC 2X et 0,2X à pH 7,3 utilisées successivement durant 2 min attaquent les nanonets de ZnO de façon visible à partir d'une heure d'immersion pour la plus concentrée. Bien que cette étape de rinçage soit relativement courte, nous préférons remplacer ces deux rinçages successifs de 2 min chacun par un seul rinçage de 4 min dans une solution de tampon phosphate à 5 mM et pH 7,2 constitué d'un mélange de phosphate de sodium monobasique et de phosphate de sodium dibasique.

Ces différents points sont résumés dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Récapitulatif des solutions utilisées dans le protocole APTES dissolvant les nanonets de ZnO et solutions de remplacement correspondantes.

Etape	Solution problématique	Solution de remplacement
Greffage du glutaraldéhyde	Glutaraldéhyde 10 % dans l'eau déionisée, pH 3	Glutaraldéhyde 2,5 % dans tampon phosphate 5 mM pH 7,2
Greffage de l'ADN sonde (solution de greffage)	Phosphate de sodium dibasique 0,3 M, pH 9	Tampon phosphate 5 mM pH 7,2
Rinçage post-hybridation	SSC 2X et 0,2X, pH 7,3	Tampon phosphate 5 mM pH 7,2

Ce nouveau protocole résultant de la modification du protocole standard a été testé sur un substrat de  $\text{SiO}_2$  (93 nm)/Si. L'image de fluorescence obtenue après greffage et hybridation de l'ADN (Figure IV-18a) montre que l'intensité de fluorescence est similaire à celle obtenue avec le protocole APTES (Figure IV-17). Cela montre que les modifications effectuées n'affectent pas significativement l'efficacité du protocole d'hybridation.

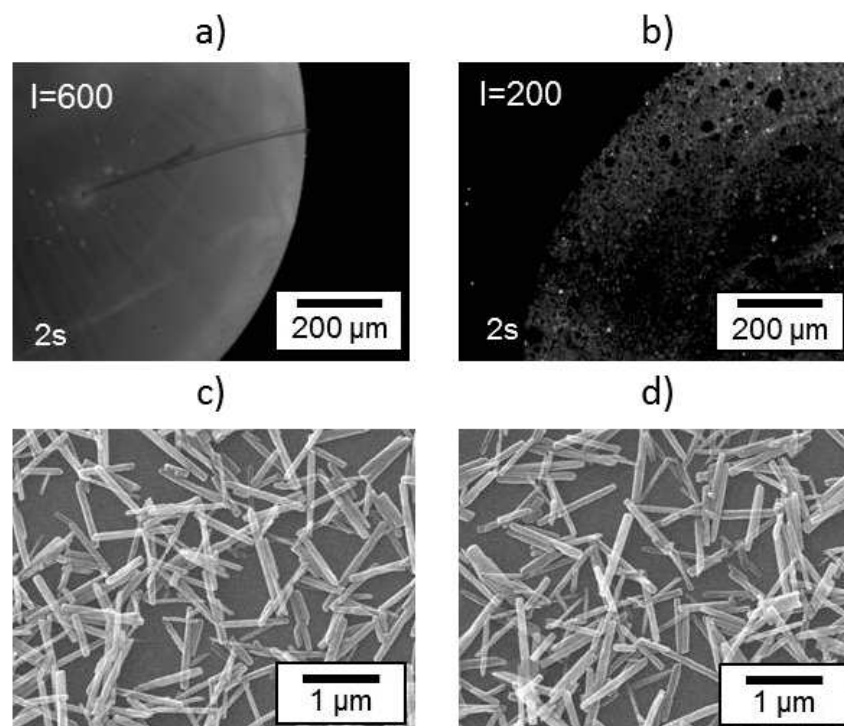


Figure IV-18 : Images de fluorescence obtenues après adaptation du protocole APTES sur a)  $\text{SiO}_2$  (93 nm)/Si et b) sur un nanonet de ZnO déposé sur du Si. Images MEB en vue de dessus d'un nanonet de ZnO déposé sur du Si (c) avant et (d) après réalisation du protocole APTES modifié.

Le greffage et hybridation de l'ADN ont été réalisés sur des nanonets de ZnO déposés sur du Si en utilisant le protocole APTES modifié. Les images MEB de la Figure IV-18c et d montrent que l'intégrité des nanonets a été préservée. L'image de fluorescence du bord de goutte (Figure IV-18b) montre un contraste relativement élevé et homogène hormis quelques taches foncées correspondant à des trous déjà existants dans le réseau de NFs. La fluorescence obtenue montre que le protocole APTES modifié est compatible avec les nanonets de ZnO.

En conclusion, les modifications du protocole APTES ont permis de réaliser le greffage et l'hybridation de l'ADN sur les nanonets de ZnO tout en assurant leur stabilité.

Cependant, ce protocole APTES présente certaines limitations, en particulier en ce qui concerne l'étape de greffage du glutaraldéhyde. En effet, l'ADN sonde ne pouvant pas être directement greffé sur l'organosilane, l'ajout du glutaraldéhyde comme molécule de liaison est nécessaire. Cela représente une étape supplémentaire qui complique et rallonge le procédé. En outre, les deux extrémités aldéhyde de ce produit peuvent se lier par pontage à deux groupes amine de l'APTES, ce qui empêche le greffage de certains brins d'ADN sonde. Enfin, le glutaraldéhyde est un produit toxique qui vieillit de façon non contrôlée au cours du temps en formant des polymères de taille et de structure très variables, ce qui peut affecter la reproductibilité du procédé [Hermanson 2008].

Nous avons donc cherché à développer un protocole alternatif qui s'affranchirait du glutaraldéhyde et permettant de greffer directement l'ADN sonde sur l'organosilane tout en conservant la terminaison amine à l'extrémité de l'ADN sonde.

### IV.3.2 Protocole GOPS

Nous avons remplacé l'APTES et son groupe fonctionnel amine par le 3-glycidyloxypropyltriméthoxysilane (ou GOPS) qui possède un groupe fonctionnel époxyde. Ce dernier permet donc un greffage direct de l'ADN sonde car l'époxyde réagit directement avec l'amine pour former une liaison covalente. De plus, le GOPS est un organosilane régulièrement utilisé dans la littérature pour greffer différentes biomolécules sur  $\text{SiO}_2$  [GhoshMoulick 2009; Cloarec 2002; Lamture 1994; Libertino 2012] ou ZnO [Niepelt 2011; Leiterer 2013; Corso 2008; Lee 2011; Hu 2011; Hagen 2011; Kumar 2006].

Ce nouveau « protocole GOPS » a d'abord été mis en œuvre sur des substrats de référence de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  avant d'être adapté aux nanonets de ZnO.

#### IV.3.2.1 Mise au point du protocole GOPS sur $\text{SiO}_2/\text{Si}$

Les principales étapes du protocole GOPS sont illustrées sur la Figure IV-19 et sont détaillées dans la suite. Après avoir hydroxylé la surface de l'échantillon (a), celui-ci est silanisé avec le GOPS (b). Les brins d'ADN sonde sont ensuite greffés sur le GOPS, leur groupe amine terminal réagissant avec le groupe époxyde terminal du GOPS pour former une liaison covalente (c) [Hermanson 2008; Innocenzi 2005]. Enfin, l'hybridation avec l'ADN cible complémentaire marqué avec un fluorophore Cy3 est effectuée (d). On constate donc que ce protocole est plus direct et plus rapide en comparaison avec le protocole APTES.

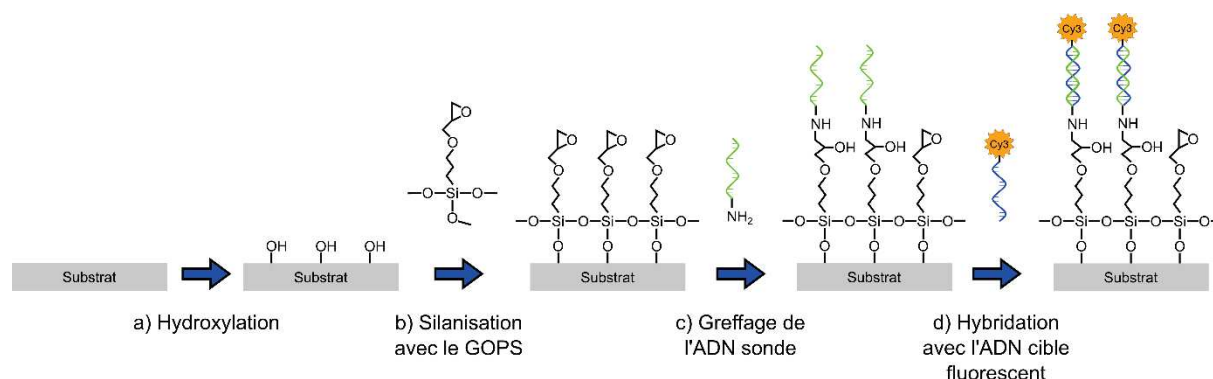


Figure IV-19 : Principales étapes du « protocole GOPS ».

##### IV.3.2.1.1 Nettoyage et hydroxylation

Le nettoyage et l'hydroxylation sont effectués dans les mêmes conditions que pour le protocole APTES (cf. partie 3.1.1.1, page 129).

##### IV.3.2.1.2 Silanisation avec le GOPS

Après hydroxylation de la surface, les échantillons sont silanisés avec le GOPS. Les mécanismes de silanisation intervenant sont les mêmes que ceux présentés avec l'APTES (Figure IV-12).

De même que pour l'APTES, l'état de l'art montre que la silanisation avec le GOPS peut être réalisée suivant différentes procédures, dont certaines sont reportées dans le Tableau IV-2. La silanisation

avec le GOPS est généralement effectuée en phase liquide dans un solvant tel que l'éthanol, le toluène ou le xylène. La phase vapeur sous vide est plus rarement utilisée et en tout cas pas à notre connaissance sur ZnO.

Tableau IV-2 : Exemples de procédures de silanisations avec le GOPS.

Phase	Solvant/ Atmosphère	Substrat	Références
Liquide	Xylène	Verre	[Beattie 1995]
		Couche mince SiO <sub>2</sub>	[Lamture 1994] [Dugas 2001] [Cloarec 2002]
	Toluène	Verre	[Taylor 2003] [Festag 2005] [Mahajan 2006] [Dinh 2007] [Hermanson 2008] [Li 2012]
		Si	[Tsukruk 1999]
		Couche mince de SiO <sub>2</sub>	[Corso 2008] [Libertino 2012]
		Couche mince de ZnO	[Corso 2008]
		NF unique de ZnO	[Niepelt 2011] [Leiterer 2013]
		Réseaux de NFs verticaux de ZnO	[Lee 2011]
		Ethanol 95 %	Verre
	Couche mince de ZnO		[Hagen 2011]
	NF unique de ZnO		[Kumar 2006]
	Réseaux de NFs verticaux de ZnO		[Kumar 2006] [Hu 2011]
	Vapeur	Sous vide	PDMS
Si			[Mandenius 1986]
NF unique de Si			[Vu 2010] [Schwartz 2016]
Couche mince de SiO <sub>2</sub>			[GhoshMoulick 2009]

Parmi les différentes procédures citées, nous avons privilégié une procédure simple n'utilisant pas de solvants toxiques, tels que le toluène ou le xylène. Nous avons choisi d'expérimenter trois procédures de silanisation avec le GOPS, une en phase liquide et deux en phase vapeur. Ces procédures sont schématisées sur la Figure IV-20.

- *Silanisation en phase liquide* : Cette procédure s'inspire de celle décrite par Hermanson [Hermanson 2008]. L'échantillon est immergé pendant 6h dans une solution éthanol/eau 95/5 %vol contenant du GOPS à 2 %vol, chauffée à 37°C et sous agitation à 50 rpm. Puis, l'échantillon est étuvé sous air pendant 1h à 135°C.

- *Silanisation en phase vapeur sous vide* : Cette procédure s’inspire de celle décrite par Karakoy et al [Karakoy 2014]. Dans un dessiccateur, un volume de 1 mL de GOPS est versé dans une coupelle en verre au-dessus de laquelle est placé l’échantillon face couverte tournée vers le bas. Ensuite, après 5 min de pompage à l’aide d’une pompe primaire, le dessiccateur est laissé 1h sous vide. Puis, l’échantillon est retiré du dessiccateur et étuvé sous air pendant 1h à 135°C.
- *Silanisation en phase vapeur sous N<sub>2</sub>* : Cette procédure s’inspire directement de celle utilisée avec le protocole APTES. Dans une boîte à gants sous N<sub>2</sub>, un volume de 150 µL de GOPS est versé dans une coupelle en verre placée à l’intérieur d’un pot en téflon. Après avoir placé l’échantillon à côté de la coupelle, le pot en téflon est fermé hermétiquement et mis à l’étuve pendant 1h. Deux températures d’étuvage, 100 et 130°C, ont été testées. Puis, l’échantillon est rincé avec de l’éthanol et séché sous Ar. Enfin, l’échantillon est étuvé sous air pendant 1h à 135°C.

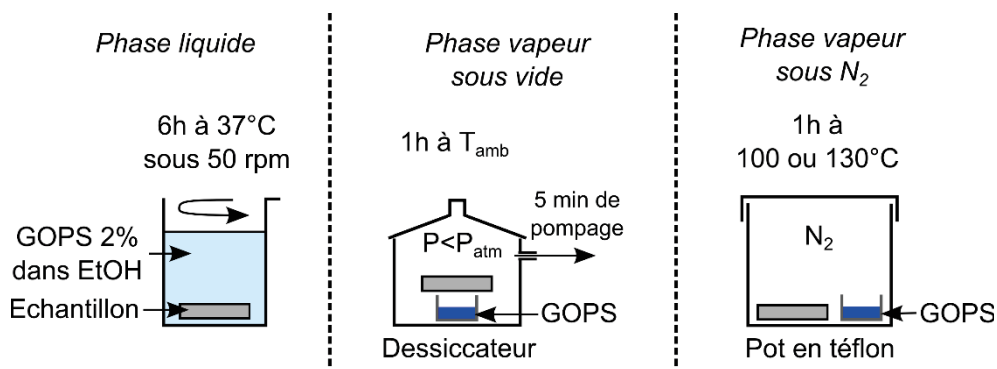


Figure IV-20 : Représentation schématique des trois types de silanisation effectuées avec le GOPS : a) Phase liquide dans l’éthanol 95 % ; b) Phase vapeur sous vide ; c) Phase vapeur sous N<sub>2</sub> à 100 ou 130°C.

Des mesures de mouillabilité ont été réalisées après chaque silanisation sur des échantillons de SiO<sub>2</sub>/Si. Les valeurs d’angle de contact mesurées sont reportées sur la Figure IV-21. Ces valeurs varient sur une plage allant de 40 à 60°, ce qui correspond aux valeurs typiques rencontrées dans la littérature pour du GOPS [Dinh 2007; Dugas 2001; Libertino 2012; Piehler 2000; Tsukruk 1999]. Les valeurs d’angle de contact les plus élevées sont généralement associées aux couches de silane les plus denses. La silanisation en phase vapeur sous N<sub>2</sub>, présentant les valeurs d’angle les plus élevées (53 et 58°), serait donc celle aboutissant à la densité surfacique de GOPS la plus élevée.

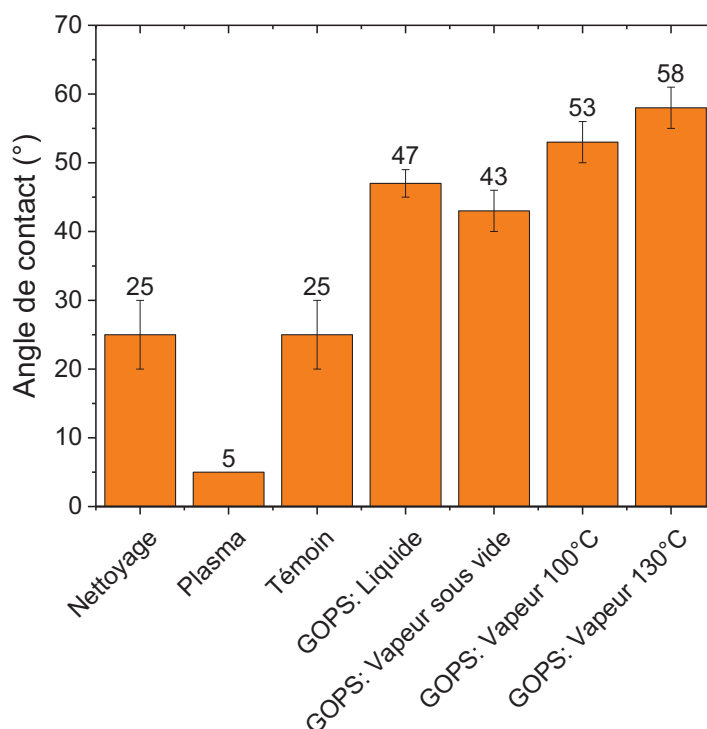


Figure IV-21 : Angles de contact mesurés sur des substrats de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  après nettoyage, après traitement plasma et après différentes silanisations avec le GOPS. Des échantillons ont également été soumis aux différentes procédures de silanisations mais sans utiliser de GOPS et sont regroupés sous le nom de « Témoin ».

Les échantillons de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  ont également été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflectance totale atténuée (ATR-FTIR, cf. annexes). La Figure IV-22 présente un spectre d'absorbance obtenu après une silanisation GOPS en phase liquide. On observe les pics caractéristiques de liaisons chimiques présentes dans la molécule de GOPS, notamment le pic à  $880\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des liaisons C-O-C du groupe époxyde et les pics autour de  $1450$  et  $2900\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques de liaisons C-H du groupe  $\text{CH}_2$ . Les pics à environ  $1100$  et  $1220\text{ cm}^{-1}$  sont attribués à une combinaison de vibrations dues aux liaisons C-O-C du groupe éther, aux liaisons Si-O-Si, et aux liaisons Si- $\text{CH}_2$ . On note également la présence d'un pic à  $800\text{ cm}^{-1}$  correspondant à des liaisons Si-O-Si, pouvant provenir de la molécule de silane. Les pics à  $1640$  et  $3400\text{ cm}^{-1}$  correspondent à des liaisons O-H [González-González 2012; Socrates 1994; Briche 2008].

La présence de GOPS en surface du substrat est donc confirmée par ATR-FTIR en particulier par l'identification de la bande à  $880\text{ cm}^{-1}$ .

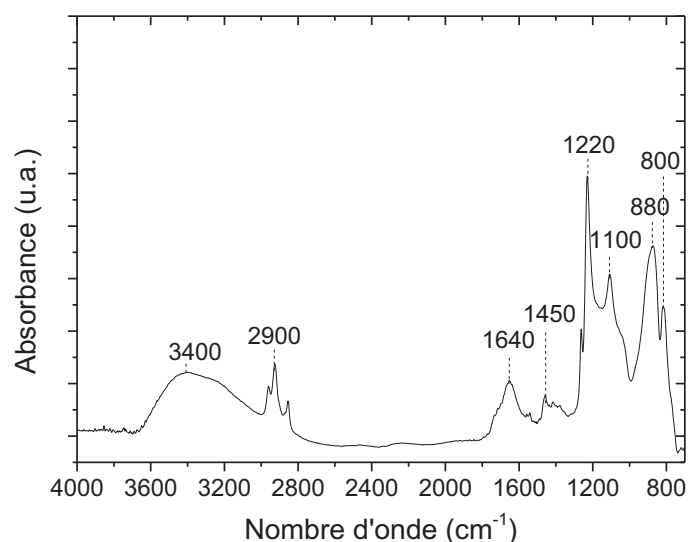


Figure IV-22 : Spectre ATR-FTIR enregistré sur un substrat de SiO<sub>2</sub>/Si ayant subi une silanisation en phase liquide avec du GOPS.

#### IV.3.2.1.3 Greffage et hybridation de l'ADN

Une fois les échantillons silanisés, l'ADN sonde doit être greffé sur le GOPS. Pour réaliser ce greffage, nous nous sommes inspirés de conditions recommandées par l'entreprise ThermoScientific [ThermoScientific 2007]. L'ADN sonde est d'abord dilué à 10  $\mu\text{M}$  dans une solution de greffage composée d'un tampon phosphate à 150 mM et pH 8,5, constitué d'un mélange de phosphate de sodium monobasique et de phosphate de sodium dibasique. Puis, des gouttes de 1  $\mu\text{L}$  de cette solution sont déposées sur les échantillons qui sont ensuite laissés 1h en conditions ambiantes, puis étuvés 30 min à 60°C en chambre humide. Ils sont finalement rincés dans des bains successifs d'eau déionisée, de SDS 0,2 % et d'eau déionisée puis séchés sous flux d'Ar.

Les échantillons subissent ensuite l'étape d'hybridation avec l'ADN cible dans des conditions identiques à celles présentées avec le protocole APTES (cf. partie 3.1.1.4, page 131), puis ils sont rincés en les immergeant pendant 4 min sous agitation à 50 tr/min dans une solution de tampon phosphate à 5 mM et pH 7,2, constitué d'un mélange de phosphate de sodium monobasique et de phosphate de sodium dibasique.

#### IV.3.2.1.4 Validation du protocole d'hybridation

Afin de valider le protocole d'hybridation, les échantillons obtenus suivant les trois procédures GOPS sont caractérisés par microscopie à épifluorescence. Les images de fluorescence obtenues sur la zone du bord de goutte sont présentées sur la Figure IV-23 (a à e).

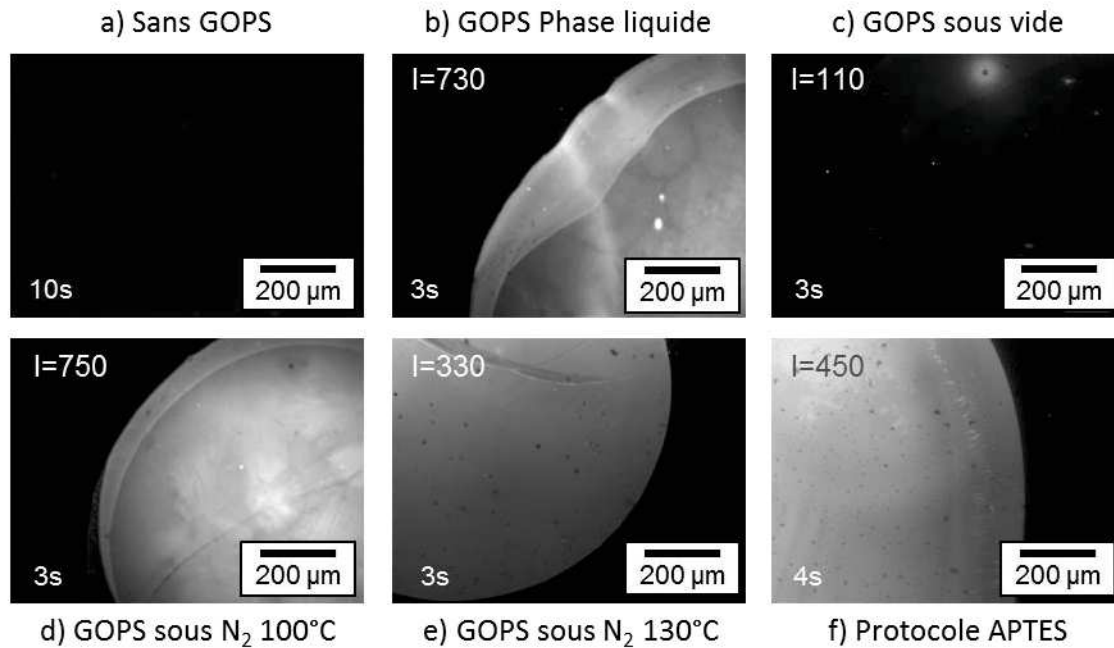


Figure IV-23 : Images de fluorescence sur des substrats de SiO<sub>2</sub> (130 nm)/Si après différents protocoles. a) Pas d'étape de silanisation, b) silanisation GOPS en phase liquide, c) silanisation GOPS en phase vapeur sous vide, d) silanisation GOPS en phase vapeur sous N<sub>2</sub> à 100°C, e) silanisation GOPS en phase vapeur sous N<sub>2</sub> à 130°C, et f) Protocole APTES modifié. Le temps d'exposition et l'intensité de fluorescence due à l'hybridation dans le spot central (donnée en unité arbitraire) sont indiqués sur les figures.

En l'absence de GOPS, aucune fluorescence n'est obtenue, ce qui montre que l'ADN sonde ne peut pas se greffer sur la surface de SiO<sub>2</sub> sans la présence du silane. En revanche, en présence du GOPS (images b à e de la Figure IV-23), les contrastes de fluorescence observés confirment la présence d'ADN hybridé et donc greffé sur le GOPS.

L'intensité de fluorescence la plus élevée est observée dans le cas d'une silanisation en phase vapeur sous N<sub>2</sub> à 100°C et la plus faible dans le cas d'une silanisation en phase vapeur sous vide. Si l'on excepte l'échantillon obtenu après silanisation en phase vapeur sous N<sub>2</sub> à 130°C, lequel présente l'angle de contact le plus élevé, la Figure IV-24 montre que l'intensité de fluorescence augmente avec la valeur d'angle de contact mesurée après silanisation. Cette observation montre bien que, pour une densité surfacique de GOPS plus élevée se traduisant par des valeurs d'angle de contact croissantes [Tsukruk 1999], on augmente la quantité de brins d'ADN sonde greffés.

L'intensité de fluorescence plus faible mesurée dans le cas d'une silanisation en phase vapeur sous N<sub>2</sub> à 130°C pourrait quant à elle résulter d'une densité surfacique de GOPS trop importante. Dans ces conditions, soit des molécules de GOPS trop désordonnées ou interréticulées [Dinh 2007] conduiraient à un greffage moins efficace des brins d'ADN sonde, ou inversement une densité de brins d'ADN sonde greffés trop élevée pourrait provoquer une répulsion des brins d'ADN cible [Beattie 1995]. Dans les deux hypothèses, la quantité de brins hybridés serait réduite.



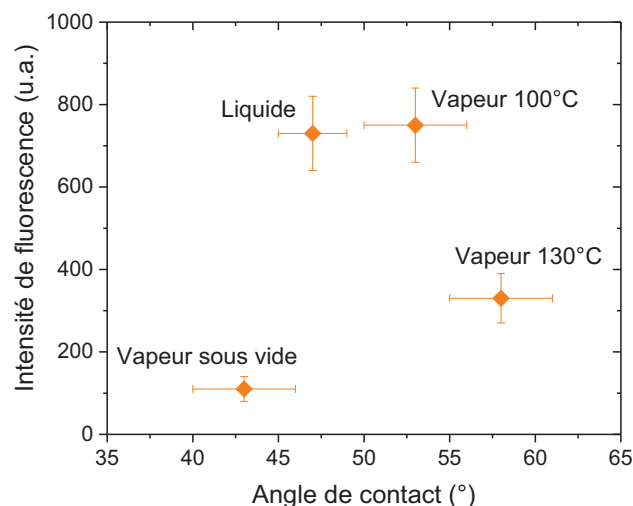


Figure IV-24 : Intensité de fluorescence en fonction de l'angle de contact après silanisation pour les différentes conditions de silanisation effectuées avec le GOPS. Les données sont dérivées de la Figure IV-21 et de la Figure IV-23.

Par ailleurs, nous pouvons constater que le protocole GOPS conduit à des intensités de fluorescence similaires voire supérieures à celles du protocole APTES modifié (Figure IV-23f), ceci tout en impliquant une procédure directe, plus rapide, et n'utilisant pas de produit toxique (glutaraldéhyde).

En conclusion, ces résultats nous ont permis de valider un nouveau protocole de greffage et d'hybridation de l'ADN sur des substrats de référence de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . La comparaison des différentes procédures de silanisation testées montre que le maximum d'intensité de fluorescence est obtenu dans le cas d'une phase vapeur sous  $\text{N}_2$  à 100°C. En outre, le procédé en phase vapeur a l'avantage d'être simple et bien contrôlé et permet une meilleure diffusion des espèces gazeuses au sein des nanonets. De ce fait, nous avons sélectionné cette voie en vue de son transfert sur les nanonets de ZnO.

#### IV.3.2.2 Adaptation du protocole GOPS aux nanonets de ZnO

Lors de l'étape de dépôt des gouttes d'ADN sonde et d'incubation pendant 1h en conditions ambiantes, nous avons constaté que les nanonets sont dissous par la solution de greffage à base de tampon phosphate à 150 mM et pH 8,5. Comme l'illustre la Figure IV-25a et b, les nanonets sont intégralement dissous dans la zone où la goutte d'ADN sonde a été déposée et fortement attaqués en périphérie du bord de goutte.

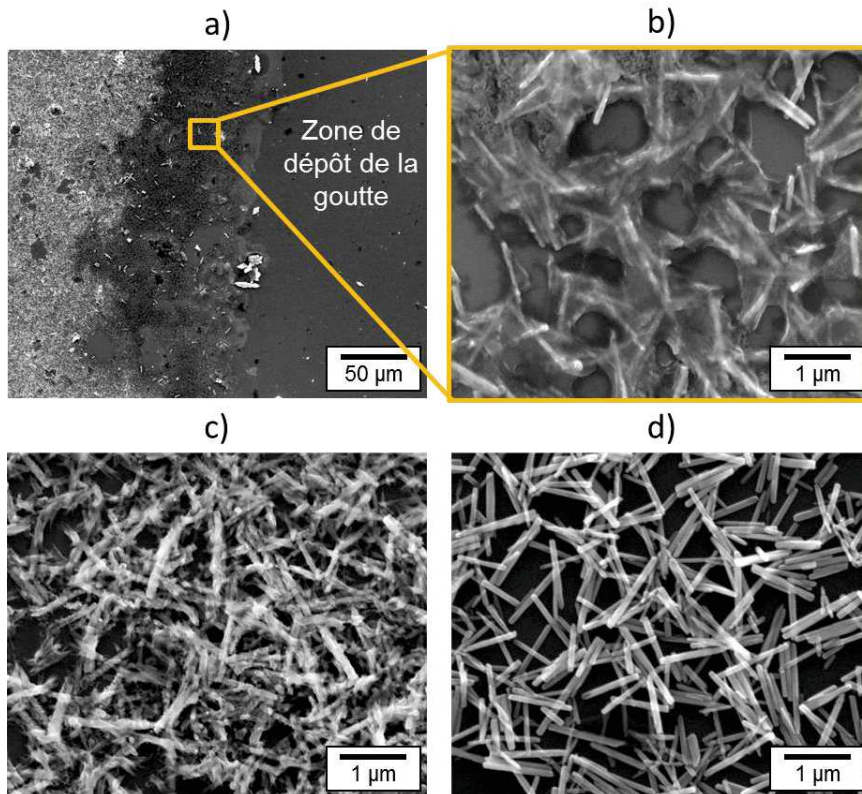


Figure IV-25 : Images MEB de nanonets de ZnO après réalisation du protocole GOPS en utilisant une solution de greffage d'ADN sonde constituée : a) et b) d'un tampon phosphate à 150 mM et pH 8,5 ; c) d'un tampon phosphate à 5 mM et pH 8,5 ; et d) d'un tampon phosphate à 1 mM et pH 7,2.

Afin d'éviter cette dissolution, la composition de la solution de greffage a donc dû être adaptée en modifiant la concentration en phosphate de la solution de greffage ainsi que le pH. Ainsi, on observe qu'avec une solution de greffage constituée d'un tampon phosphate à 5 mM et pH 8,5, les nanonets sont encore attaqués (Figure IV-25c), tandis que dans le cas d'une solution de greffage constituée d'un tampon phosphate à 1 mM et pH 7,2, les nanonets sont préservés (Figure IV-25d).

La Figure IV-26 présente des images de fluorescence après hybridation avec l'ADN cible de substrats de SiO<sub>2</sub> (130 nm)/Si et de nanonets de ZnO déposés sur du Si dans ces conditions.

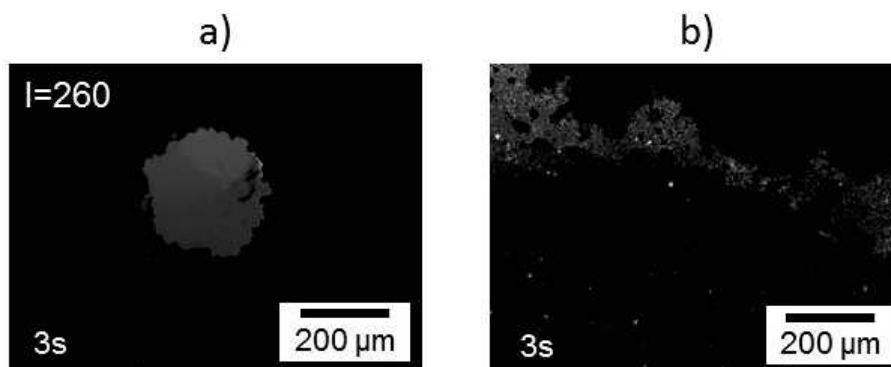


Figure IV-26 : Images de fluorescence après adaptation du protocole GOPS en utilisant une solution de greffage constituée d'un tampon phosphate à 1 mM et pH 7,2 : a) sur un substrat de SiO<sub>2</sub> (130 nm)/Si et b) sur un nanonet de ZnO déposé sur du Si. Le temps d'exposition et l'intensité de fluorescence due à l'hybridation dans le spot central (donnée en unité arbitraire) sont indiqués sur les figures.

Pour les deux types de substrats, la diminution de la concentration en phosphate se traduit par un séchage plus rapide des gouttes d'ADN sonde, ceci en raison d'une évaporation plus rapide de l'eau pour des concentrations en sel plus faibles [Atkins 2006].

Dans le cas du substrat de SiO<sub>2</sub>/Si (Figure IV-26a), on observe également que la taille du spot fluorescent (environ 200 μm) diminue fortement par rapport à l'essai précédent (environ 1,5 mm, Figure IV-23d). Ceci est probablement dû à un changement de régime d'évaporation. Dans le cas d'une forte concentration en sel, l'évaporation se fait à aire de contact constante, tandis que l'angle de contact diminue. A contrario, à faible concentration en sel, l'évaporation se produit à angle de contact constant, ce qui implique une diminution de l'aire de contact et conduit à la formation de petits spots de fluorescence. Ce changement de mode d'évaporation peut dépendre de l'angle de contact initial, de la nature et de la structure du substrat ou encore de la composition de la solution [Dugas 2005]. Dans le cas présent, il semble avant tout découler d'une concentration en phosphate plus faible dans la solution de greffage.

Dans le cas des nanonets de ZnO, ce phénomène n'est pas observé et de larges spots de fluorescence aux bords irréguliers sont obtenus (Figure IV-26b). Ceci est probablement dû à la géométrie du nanonet qui favorise le mouillage par capillarité.

Pour les deux types de substrats, l'intensité de fluorescence obtenue reste faible, que ce soit pour le substrat de SiO<sub>2</sub> (130 nm)/Si (Figure IV-26a, I=260) comparé à l'essai précédent (Figure IV-23d, I=750) ou pour les nanonets de ZnO (Figure IV-26b) comparé aux résultats obtenus avec le protocole APTES (Figure IV-18b, I=200). Ceci pourrait être attribué au séchage plus rapide qui ne laisserait pas le temps à tous les brins d'ADN sonde de réagir, ou au pH de 7,2 qui serait trop éloigné du pH optimal, autour de pH 8,5, de la réaction entre l'époxyde et l'amine [Hermanson 2008; ThermoScientific 2007].

En conclusion, le protocole GOPS livre des premiers résultats encourageants sur les nanonets de ZnO. Plusieurs pistes pourraient être explorées par la suite afin d'optimiser le protocole et augmenter le signal de fluorescence. Par exemple, on peut envisager de placer les échantillons en chambre humide lors du dépôt des gouttes d'ADN sonde afin de mieux contrôler leur séchage, ou encore de tester d'autres solutions de greffage.

### IV.3.3 Conclusion

Dans cette partie, le greffage et l'hybridation de l'ADN, étapes essentielles pour la réalisation de biocapteurs à ADN, ont été étudiées sur des nanonets de ZnO. Ces étapes se sont avérées relativement délicates en raison de la stabilité chimique limitée du ZnO en solution. Finalement, le protocole APTES couramment utilisé au LMGP a pu être adapté avec succès aux nanonets de ZnO en modifiant un certain nombre d'étapes. De plus, un nouveau protocole GOPS, présentant un certain nombre d'avantages par rapport au précédent, a été développé. Ce protocole a d'abord été mis au point sur des substrats de référence de SiO<sub>2</sub>/Si, aboutissant à des intensités de fluorescence similaires à celles obtenues avec le protocole précédent. Puis, le protocole GOPS a été adapté aux nanonets de ZnO, donnant des premiers résultats prometteurs mais restant à optimiser.

Une fois l'étape de biofonctionnalisation des nanonets de ZnO bien maîtrisée, l'étape suivante sera de réaliser la détection électrique de l'hybridation de l'ADN. Avant cela, il est toutefois essentiel de

caractériser et bien contrôler les propriétés électriques des nanonets de ZnO, ce qui fait l'objet de la partie suivante.

## IV.4 Dispositifs fonctionnels à base de nanonets de ZnO

L'objectif de cette thèse était d'étudier des nanonets de ZnO en vue d'application à la détection de l'ADN. Toutefois, les propriétés de ces nanonets et des NFs les constituants dépassent largement ce domaine applicatif. Nous avons donc également menés quelques études adressant d'autres projets en cours ou faisant l'objet d'une demande de financement.

Ainsi, cette partie décrit des premières caractérisations électriques réalisées sur des nanonets de ZnO. Le but est d'établir de premières tendances en vue d'études futures plus approfondies du comportement électrique des nanonets de ZnO. Les nanonets de ZnO ont été intégrés au sein de différents dispositifs fonctionnels réalisés dans le cadre de deux projets : le projet PICNIC, pour lequel des applications de conversion d'énergie sont envisagées et le projet Nanonets2Sense. Dans ce dernier cas, les dispositifs ont été utilisés non pas pour la détection de l'ADN mais pour effectuer des premiers essais de détection d'acétone.

Dans la suite, nous introduisons tout d'abord le contexte théorique de la percolation, afin d'appréhender les propriétés électriques des nanonets. Puis, nous présentons les résultats obtenus avec les différents dispositifs fonctionnels étudiés : d'abord les dispositifs à canal court, réalisés dans le cadre du projet PICNIC, puis les dispositifs à canal long, réalisés dans le cadre du projet Nanonets2Sense et pour lesquels des premiers essais de détection d'acétone ont été effectués.

### IV.4.1 Contexte théorique de la percolation

Les propriétés électriques des nanonets dépendent de nombreux paramètres, tels que les propriétés morphologiques du nanonet (densité, longueur et diamètre des NFs), les propriétés du matériau (dopage, défauts...) ou encore les caractéristiques du dispositif (nature du métal, distance interélectrode...). Parmi ceux-ci, deux paramètres sont particulièrement importants : la densité de NFs et la distance interélectrode.

Suivant la valeur de la distance interélectrode  $L_{ie}$  par rapport à la longueur  $L$  des NFs, deux catégories de dispositifs à base de nanonets peuvent être rencontrées, comme illustré sur la Figure IV-27 :

- Lorsque  $L_{ie} < L$ , les dispositifs sont dits à canal court et sont majoritairement constitués de NFs uniques connectés en parallèle, dont le nombre dépend directement de la densité de NFs (Figure IV-27a).
- Lorsque  $L_{ie} > L$ , les dispositifs sont dits à canal long. Le courant électrique doit alors traverser une ou plusieurs jonctions NF-NF pour passer d'une électrode à l'autre (Figure IV-27b).

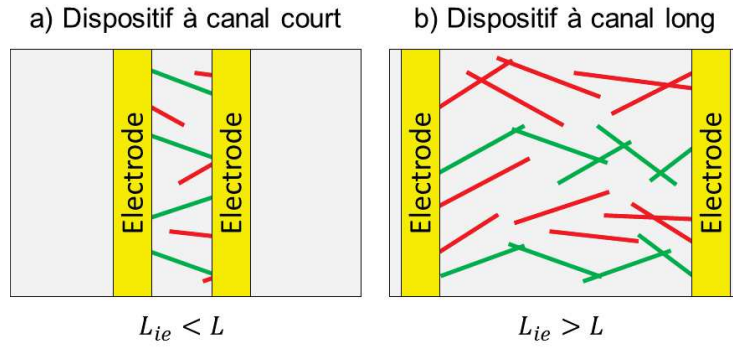


Figure IV-27 : Représentation des deux types de dispositifs à base de nanonets que l'on peut rencontrer suivant la valeur de la distance interélectrode  $L_{ie}$  par rapport à la longueur  $L$  des NFs. Les NFs traversés par le courant et constituant les chemins de percolation sont représentés en verts.

Dans le cas des dispositifs à canal long, la densité de NFs joue un rôle fondamental puisqu'elle détermine le régime de conduction des nanonets, comme illustré sur la Figure IV-28.

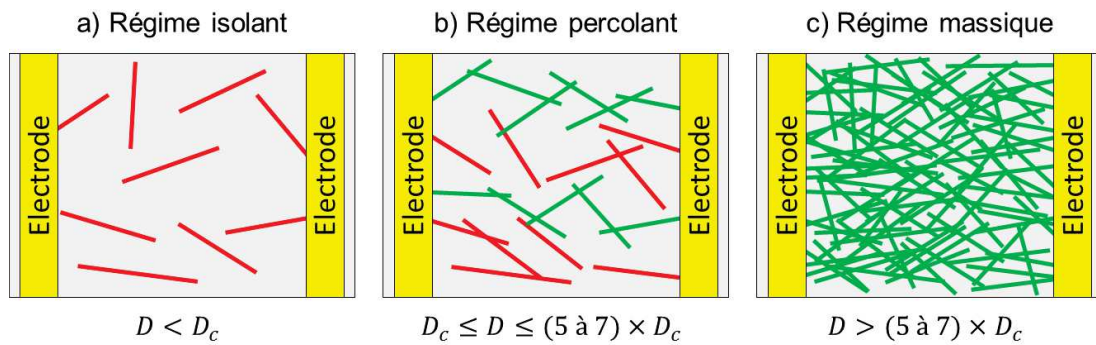


Figure IV-28 : Représentation schématique d'un dispositif à base de nanonets pour différentes densités  $D$  de NFs correspondant à différents régimes de conduction : a) régime isolant ou non-percolant ; b) régime percolant ; c) régime massif. Les NFs traversés par le courant et constituant les chemins de percolation sont représentés en verts.  $D_c$  représente le seuil de percolation.

Par exemple, lorsque les NFs constituant le nanonet sont très peu denses et ne sont pas interconnectés, aucun courant électrique ne peut circuler à travers le réseau et le nanonet est donc isolant électriquement (Figure IV-28a).

A partir d'une certaine densité de NFs, un ou plusieurs chemins dits de « percolation » se forment permettant au courant électrique de circuler à travers le réseau (Figure IV-28b). Le nanonet est alors dit « percolant ». Il peut être assimilé à un réseau complexe de résistances en série et en parallèle où le courant électrique emprunte un certain nombre de chemins de percolation plus ou moins en parallèles et traverse pour chacun de ces chemins un certain nombre de jonctions NF-NF et de NFs. La conductance  $G$  d'un nanonet, définie comme l'inverse de la résistance, peut alors être exprimée de façon très simplifiée par l'équation IV.6 :

$$G = \frac{N_{ch}}{n_j(R_{NF} + R_j) + R_{NF} + 2R_C} \quad \text{Equation IV.6}$$

Où  $N_{ch}$  est le nombre de chemins en parallèle,  $n_j$  le nombre de jonctions traversées en moyenne par chemin,  $R_{NF}$  la résistance d'un NF,  $R_j$  la résistance d'une jonction NF-NF et  $R_C$  la résistance de contact.

Cette équation permet d'appréhender la façon dont certains paramètres peuvent influencer la conductance du nanonet. Par exemple, on peut s'attendre à ce qu'un diamètre de NF plus élevé fasse diminuer  $R_{NF}$  et donc augmenter  $G$ , à ce qu'une densité de NFs plus grande induise une augmentation de  $N_{ch}$  et donc une augmentation de  $G$  ou encore à ce qu'une longueur de NFs plus élevée se traduise par une diminution de  $n_j$  et donc une augmentation de  $G$ . On peut également noter que les jonctions NF-NF, généralement plus résistives que les NFs eux-mêmes, sont souvent considérées comme jouant un rôle prédominant dans la conduction [Serre 2014; Go 2009].

Toutefois, les relations précises entre la conductance électrique du nanonet et ses propriétés, en particulier morphologiques, restent trop complexes pour pouvoir être déterminées théoriquement. Par conséquent, des simulations numériques ainsi que des modèles semi-empiriques ont été développés dans la littérature afin de mieux comprendre et évaluer les phénomènes de percolation au sein des nanonets et décrire leur comportement électrique [Pike 1974; Langley 2014; Kumar 2005; Stauffer 1994]. Un paramètre important, déterminé par simulations de Monte-Carlo, est le seuil de percolation,  $D_c$ , qui correspond à la densité de NFs pour laquelle la probabilité de percolation atteint 50 %. Celui-ci décroît lorsque la longueur  $L$  des NFs augmente selon l'équation IV.7 [Pike 1974] :

$$D_c = \frac{4,236^2}{\pi L^2} \quad \text{Equation IV.7}$$

Ce paramètre  $D_c$  permet de définir les trois régimes de conduction des nanonets [Serre 2014] :

- (i) Régime isolant lorsque  $D < D_c$  (Figure IV-28a). Lorsqu'il n'y a pas de chemin de percolation, la conductance  $G$  est nulle.
- (ii) Régime percolant lorsque  $D_c \leq D \leq (5 \text{ à } 7) \times D_c$  (Figure IV-28b). Dans ce régime, suivant la loi de la percolation, la conductance  $G$  augmente rapidement avec la densité de NFs et décroît avec la distance interélectrode  $L_{ie}$  suivant les relations semi-empiriques IV.8 [Hu 2004; Stauffer 1994] et IV.9 [Kumar 2005] :

$$G \propto (D - D_c)^t \quad \text{Equation IV.8}$$

$$G \propto \frac{1}{L_{ie}^{m(D)}} \quad \text{Equation IV.9}$$

Où  $t = \frac{4}{3}$  dans le cas de nanonets 2D et où  $m$  est un facteur qui décroît de 1,93 à 1 lorsque la densité augmente de  $D_c$  à  $(5 \text{ à } 7) \times D_c$ .

- (iii) Régime massique lorsque  $D > (5 \text{ à } 7) \times D_c$  (Figure IV-28c). Lorsque la densité de NFs devient très élevée, le nanonet se comporte comme un matériau massif et obéit à la loi d'Ohm. La conductance  $G$  est alors reliée à la densité de NFs et à la distance interélectrode par la relation [Serre 2014] :

$$G \propto \frac{D}{L_{ie}} \quad \text{Equation IV.10}$$

Ces considérations montrent que les caractéristiques électriques des nanonets dépendent fortement de leurs propriétés morphologiques, ce qui montre l'importance de contrôler ces dernières.

## IV.4.2 Dispositifs à canal court

Dans cette partie, nous présentons les dispositifs à canal court réalisés dans le cadre du projet PICNIC. Le contexte et les objectifs de ce projet sont tout d'abord brièvement exposés, puis les étapes de fabrication des dispositifs ainsi que des premiers résultats sont présentés.

### IV.4.2.1 Objectifs

Le projet PICNIC implique quatre laboratoires de recherche : l'IM2NP (Marseille) qui est le coordinateur du projet, le LMGP (Grenoble), l'IMEP-LAHC (Grenoble) et l'ILM (Lyon). Il est actuellement en cours de soumission pour un financement ANR. Ce projet vise à acquérir une connaissance fondamentale des propriétés piézoélectriques et flexoélectriques des NFs de ZnO en vue d'applications visant la conversion d'énergie mécanique en énergie électrique.

La piézoélectricité désigne les interactions électromécaniques au sein de matériaux cristallins ne possédant pas de symétrie d'inversion. L'application d'une déformation mécanique induit la génération d'une charge électrique (et vice-versa), ce qui permet de convertir une énergie mécanique en énergie électrique et réciproquement. La flexoélectricité désigne quant à elle la propriété par laquelle un gradient de déformation induit une polarisation électrique et ne dépend pas de la symétrie du matériau [Wang 2012; Majdoub 2008].

Le couplage des énergies mécaniques et électriques par ces différents effets présente un grand potentiel pour de nombreuses applications de conversion d'énergie, tels que les capteurs mécaniques ou les actuateurs. En particulier, un domaine qui suscite un intérêt considérable est la récolte d'énergie électrique à partir d'énergie mécanique (vibrations, impacts...) provenant de l'environnement, ce qui permettrait notamment d'alimenter des systèmes autonomes sans fil à l'aide de nanogénérateurs [Wang 2006; Lee 2015]. Pour ce type d'applications, les nanomatériaux et en particulier les NFs constituent des candidats très prometteurs. En effet, les NFs présentent trois principaux avantages par rapport aux transducteurs piézoélectriques conventionnels à base de films minces [Wang 2012]. Tout d'abord, en raison de leur facteur de forme élevé et de leur diamètre réduit, l'application de faibles forces induit des déformations significatives au sein des NFs, ce qui en fait des matériaux très sensibles. De plus, des travaux suggèrent que leur coefficient piézoélectrique augmente de façon non-linéaire lorsque leur diamètre décroît [Wang 2012]. Ensuite, les NFs étant généralement monocristallins, ils présentent des propriétés mécaniques supérieures (limite d'élasticité et flexibilité plus élevées, durée de vie plus longue...), ce qui permet d'appliquer des forces plus élevées et donc de récolter plus d'énergie électrique. Enfin, les effets flexoélectriques devenant importants à l'échelle nano, ceux-ci viennent renforcer l'effet piézoélectrique. D'après des prédictions théoriques, ces effets flexoélectriques pourraient augmenter le couplage électromécanique par un facteur 4 à 5 [Majdoub 2008].

La compréhension fondamentale des effets piézoélectriques non-linéaires et flexoélectriques au sein de NFs monocristallins est d'une grande importance. Cela permettrait par exemple de prédire le

potentiel piézoélectrique, de quantifier le rendement de conversion d'énergie mécanique en énergie électrique ou de déterminer les dimensions des NFs les plus appropriées.

L'objectif de ce projet est d'étudier de manière approfondie les propriétés piézoélectriques non-linéaires et flexoélectriques de NFs de ZnO en vue d'applications visant la conversion d'énergie mécanique en énergie électrique. Le ZnO a été choisi comme matériau pour cette étude car il est à la fois semi-conducteur et piézoélectrique et qu'il peut être aisément synthétisé sous forme de NF par croissance hydrothermale [Xu 2011].

Afin d'analyser le comportement piézoélectrique et flexoélectrique des NFs de ZnO, des combinaisons uniques de techniques de caractérisation in-situ complémentaires seront utilisées au cours de deux types d'essais :

- (i) Essais de flexion statiques : Des NFs de ZnO suspendus seront fléchis mécaniquement par une pointe d'AFM tandis que des mesures électriques et des analyses de diffraction des rayons X à l'aide d'un synchrotron seront réalisées simultanément (Figure IV-29).
- (ii) Essais de flexion dynamiques : Des NFs de ZnO suspendus seront observés en microscopie électronique à transmission (MET) et des tests de vibrations in-situ seront réalisés tandis que le courant électrique induit par les vibrations sera mesuré.

La complémentarité de ces deux approches (mesure de la réponse piézoélectrique suite à des déformations en mode statique ou dynamique) permettra de tester différents régimes et d'évaluer précisément les comportements piézoélectriques linéaires et non-linéaires ainsi que les effets flexoélectriques au sein des NFs de ZnO. De plus, des simulations par éléments finis et des modélisations analytiques des approches expérimentales in-situ seront réalisées afin de mieux comprendre les résultats expérimentaux et améliorer les montages expérimentaux.

Ce projet est organisé en plusieurs tâches réparties entre les différents collaborateurs selon leurs domaines d'expertises. Le LMGP est chargé de la croissance et de la caractérisation morphologique des NFs de ZnO. L'IMEP-LAHC s'occupe de l'intégration des NFs de ZnO uniques au sein des dispositifs de tests ainsi que des étapes de modélisation et de simulation. Enfin, l'IM2NP est responsable des essais de flexion statiques et l'ILM des essais de flexion dynamiques.

Un nœud technologique critique pour ce projet est la capacité à intégrer des NFs de ZnO suspendus au sein des dispositifs de test. Ceux-ci devront être compatibles avec les essais d'AFM in-situ et les tests de vibration in-situ (Figure IV-29).



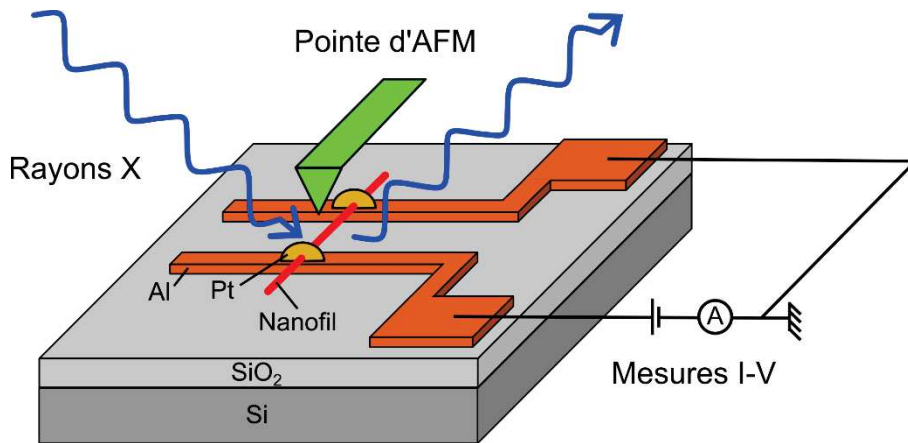


Figure IV-29 : Représentation schématique d'un dispositif à base de NF de ZnO unique suspendu utilisé dans le cadre du projet PICNIC et destiné aux essais de flexion statiques in-situ. Le NF sera fléchi à l'aide d'une pointe d'AFM tandis que des mesures électriques et des analyses de diffraction des rayons X à l'aide d'un synchrotron seront réalisées simultanément.

Le travail présenté ici a été réalisé afin de fournir des résultats préliminaires pour appuyer la demande de projet et démontrer la capacité technologique à suspendre les NFs.

#### IV.4.2.2 Fabrication des dispositifs

Nous avons participé à la fabrication de premiers dispositifs destinés aux essais de flexion statiques (structure illustrée sur la Figure IV-29) en collaboration avec Gustavo Ardila, enseignant-chercheur à l'IMEP-LAHC, et des équipes de l'IM2NP. La procédure de fabrication de ces dispositifs se décompose en plusieurs étapes.

Tout d'abord, des électrodes en aluminium de 200 nm d'épaisseur sont déposées par photolithographie sur un substrat de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Ces électrodes se présentent sous la forme d'un réseau de lignes de largeur et d'espacement variables (Figure IV-30a).

Puis, des NFs de ZnO de diamètre moyen 225 nm et de longueur initiale 9,4  $\mu\text{m}$ , élaborés par croissance hydrothermale (cf. chapitre 3), sont dispersés en solution aqueuse par sonication. Des gouttes de 10  $\mu\text{L}$  de cette solution de NFs sont ensuite déposées sur le substrat au niveau des zones où se trouvent les électrodes et laissées à sécher pendant 30 min dans une étuve à 60°C. La densité de NFs déposés peut être aisément ajustée en jouant sur la concentration en NFs de la solution, contrôlée via l'absorbance de la solution (cf. partie 1.3 de ce chapitre, page 120). Dans le cas présent, une densité de NFs relativement faible (inférieure au seuil de percolation) est souhaitée afin de disposer d'un maximum de NFs uniques. Cette technique de dépôt de gouttes permet de rapidement déterminer la concentration en NFs adéquate pour obtenir la densité souhaitée.

A ce stade, ce travail ne tire donc pas profit de notre méthode de fabrication de nanonets, mais il s'agissait uniquement de mener des études simplifiées conduisant à une preuve de concept. À terme, on envisage de filtrer la solution pour former des nanonets peu denses et les transférer sur le substrat, ce qui simplifiera la procédure et en améliorera grandement la reproductibilité. Le recours aux nanonets faciliterait également le dépôt de NFs de diamètre plus faible (< 30 nm). En effet, on remarque que, dans le cas de NFs fins (diamètre 25 nm), le séchage des gouttes aboutit souvent à des dépôts inhomogènes constitués d'agglomérats de NFs, ce qui est attribuable à la grande sensibilité des NFs aux forces de capillarité lors du séchage.

Enfin, les NFs uniques suspendus entre deux électrodes sont repérés à l'aide d'un MEB (Figure IV-30b) et des contacts en platine sont déposés in-situ à chacune de leur extrémité (Figure IV-30c). Le but de cette étape, réalisée par les équipes de l'IM2NP, est d'obtenir un meilleur contact NF-métal et de bien maintenir les NFs à leur position lors des futurs essais de flexion.

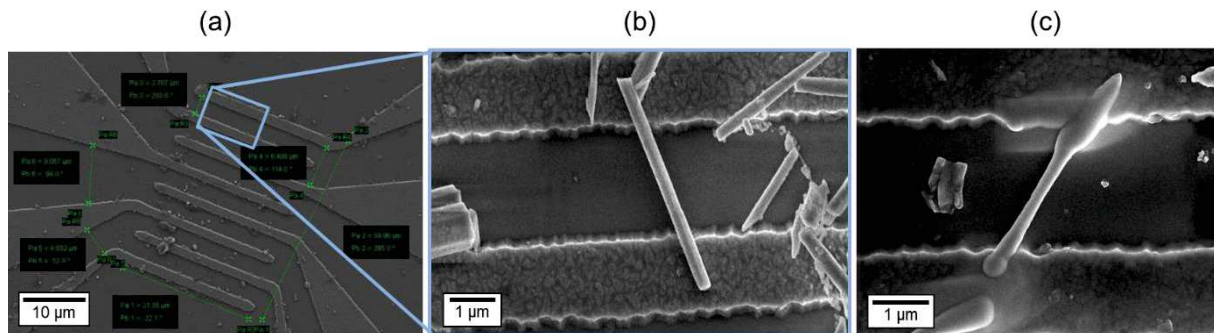


Figure IV-30 : Images MEB en vue du dessus des dispositifs montrant les lignes d'électrodes en aluminium de largeur  $1,6 \mu\text{m}$  et espacées de  $2,5 \mu\text{m}$  (a) seules, (b) après dépôt des NFs de ZnO de diamètre moyen  $225 \text{ nm}$  et (c) après dépôt des contacts en Pt aux extrémités des NFs uniques.

#### IV.4.2.3 Premiers résultats

Des premières caractéristiques électriques  $I_d-V_d$  réalisées sur ces dispositifs par Gustavo Ardila sont illustrées sur la Figure IV-31. Les mesures deux pointes ont été effectuées à l'aide d'une station sous pointes Karl Süss couplée à un analyseur HP4155 dans le noir et à température ambiante. Une limite de courant maximum de  $70 \text{ nA}$  a été imposée afin de protéger les dispositifs.

Sur la Figure IV-31, on observe que les NFs de ZnO sont bien conducteurs avec un courant maximal atteignant la valeur limite de  $70 \text{ nA}$  et présentent un comportement électrique non-linéaire attribuable au contact Schottky entre le NF de ZnO et le métal (Pt) [Brochen 2012]. La dissymétrie de la caractéristique est vraisemblablement due aux contacts NF-métal probablement différents à chaque extrémité des NFs. Il en résulte une forte variabilité des dispositifs, accentuée par les dimensions variables des NFs uniques. En effet, pour les quatre dispositifs testés, le diamètre varie de  $230$  à  $440 \text{ nm}$  et la longueur de NFs traversés par le courant, qui dépend de l'orientation du NF par rapport aux lignes, varie de  $1,9$  à  $2,7 \mu\text{m}$ . Par conséquent, il est difficile d'extraire des informations plus précises (conductance, résistivité...) de ces courbes.

Toutefois, ces résultats constituent un début prometteur pour ce projet tout juste en phase de démarrage puisque l'intégration de NFs de ZnO suspendus a pu être effectuée avec succès, ce qui devrait permettre de réaliser des premiers essais de flexion. De plus, grâce à la large gamme de NFs dont nous disposons, il sera également possible d'étudier l'influence des dimensions des NFs sur leurs propriétés piézoélectriques.

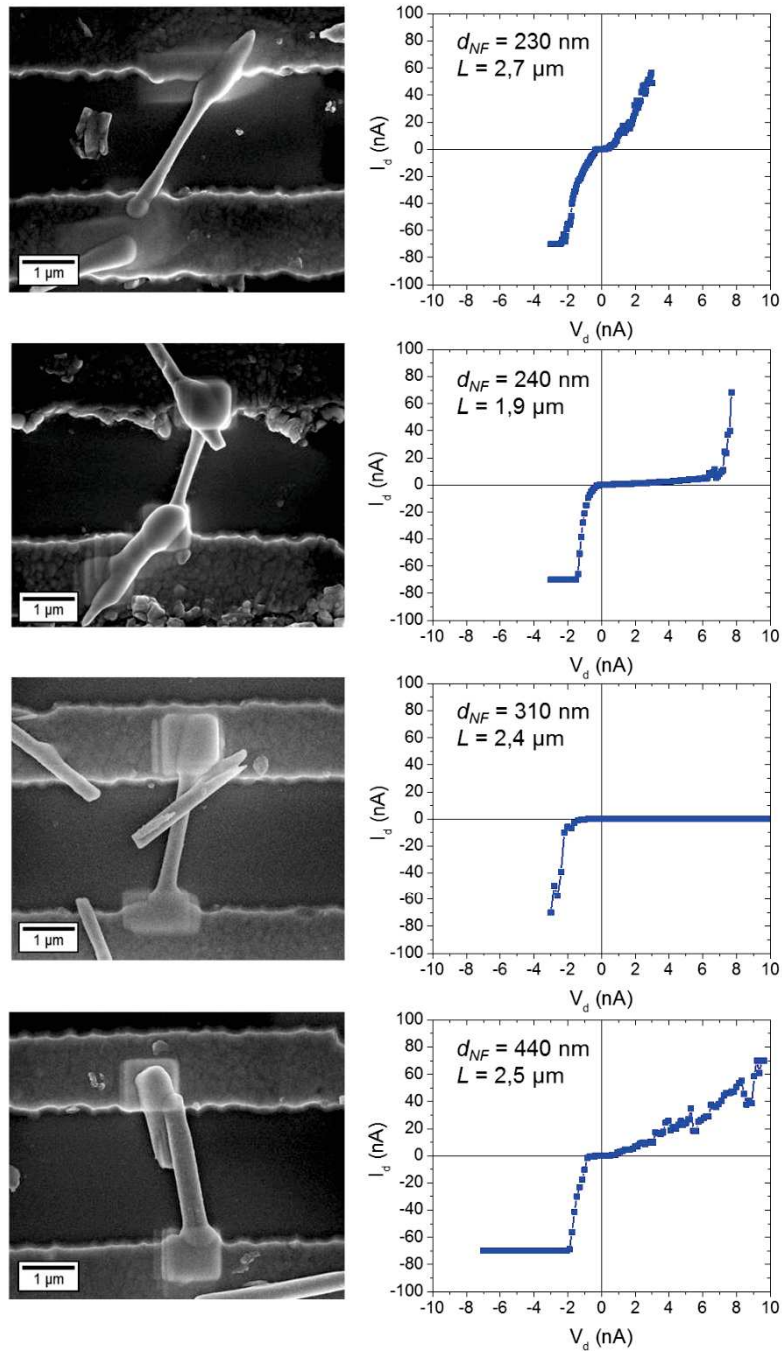


Figure IV-31 : Images MEB et caractéristiques électriques courant-tension de dispositifs à base de NFs de ZnO suspendus. Le diamètre  $d_{NF}$  du NF ainsi que la longueur  $L$  de NF entre les électrodes sont indiqués sur les graphes. Une limite de courant maximum de 70 nA a été imposée afin de protéger les dispositifs.

### IV.4.3 Dispositifs à canal long

Des dispositifs à canal long ont également été réalisés dans le cadre du projet européen Nanonets2Sense. L'objectif de ce projet est de développer des dispositifs à base de nanonets et de les appliquer à la détection électrique de l'hybridation de l'ADN ou de l'acétone, en vue d'application dans le domaine du diagnostic médical. Dans cette partie, nous nous intéressons plus particulièrement à la détection de l'acétone.

Dans la suite, nous introduisons tout d'abord les capteurs d'acétone, notamment leur principe de fonctionnement, l'intérêt des nanonets de ZnO en tant que matériau sensible et les objectifs de cette partie du projet Nanonets2Sense. Puis, nous présentons les étapes de fabrication des dispositifs à canal long réalisés, ainsi que des premières caractérisations électriques de ces dispositifs. Enfin, nous exposons des premiers résultats d'essais de détection de l'acétone.

Les études présentées dans cette partie ont été réalisées en collaboration avec Fanny Morisot lors de son stage de Master Recherche au sein du LMGP (février-juillet 2016).

#### **IV.4.3.1 Les capteurs d'acétone**

##### *IV.4.3.1.1 Principe de la détection*

La détection de gaz représente un enjeu considérable pour de nombreux domaines applicatifs et elle fait l'objet d'importants travaux de recherches. Les capteurs de gaz présentent en effet un grand intérêt pour l'industrie (en tant qu'outils de contrôle pour les industries agroalimentaires, automobiles, pétrochimiques...), l'environnement (évaluation de l'émission de gaz à effet de serre), le contrôle de la qualité de l'air (intérieur ou extérieur) ou encore la détection d'incendies, de gaz toxiques ou d'explosifs [Liu 2012; Stetter 2008]. Les capteurs de gaz deviennent également très populaires dans le secteur médical où, en permettant l'analyse de l'haleine de patients, ils constitueraient un nouveau moyen de diagnostic non-invasif et rapide.

En effet, l'air expiré par une personne est composé d'une multitude de gaz différents, principalement de diazote, dioxygène, dioxyde de carbone, monoxyde de carbone, oxyde d'azote, vapeur d'eau ainsi qu'en très faibles proportions d'un mélange de centaines de gaz divers et de composés organiques volatils (COV), tels que l'acétone ou l'éthanol. La présence de certains de ces gaz en concentration anormale dans l'haleine peut être révélatrice de maladies ou de symptômes spécifiques [Di Natale 2014]. Un des exemples les plus connus est probablement l'analyse du taux d'éthanol dans l'haleine à l'aide d'un éthylomètre qui permet d'évaluer l'alcoolémie d'une personne. Un autre exemple est l'analyse du taux d'acétone,  $(CH_3)_2CO$ , dans l'haleine qui pourrait permettre aux personnes atteintes de diabète de contrôler leur glycémie. En effet, en cas de déficience en glucose, des acides gras sont métabolisés par l'organisme afin de produire de l'énergie, réaction qui conduit à la formation d'acétone. Ce phénomène bien connu, appelé acidocétose, résulte en une augmentation de la concentration en acétone dans le sang, et donc dans l'haleine, qui peut alors passer de 300-900 à 1700-3700 ppb [Kao 2012; Makaram 2014; Di Natale 2014; Deng 2004]. Ainsi, le développement de capteurs d'acétone représente un enjeu important car l'analyse de la concentration d'acétone dans l'haleine à l'aide de capteurs d'acétone permettrait un suivi indirect et non-invasif du diabète.

Les capteurs que nous envisageons de développer dans ce projet doivent répondre à un certain nombre de critères pour correspondre au mieux à l'application visée. Ces critères incluent la sensibilité, la sélectivité, le temps de réponse, la réversibilité (ou régénération), la stabilité, la reproductibilité, la consommation d'énergie, la portabilité ou encore le coût et la complexité de leur fabrication [Liu 2012].

Il existe une grande variété de méthodes de détection de gaz dont des descriptions détaillées peuvent être trouvées dans la revue de Liu [Liu 2012]. Parmi les méthodes de détection portables, on peut citer la détection électrochimique [Stetter 2008; Wang 2007], la détection à l'aide de microbalances à quartz [Ying 2008; Huang 2004] ou de micro/nano-leviers [Lang 2007; Xiong 2012]

ou encore la détection électrique [Kao 2012; Choi 2010]. Cette dernière, que nous avons choisie d'utiliser dans ce projet, constitue l'une des méthodes les plus attractives en raison de son faible coût, de sa simplicité et du fait que les capteurs peuvent être aisément miniaturisés [Righettoni 2012].

Le principe de ce type de détection est basé sur la variation des propriétés électriques d'un matériau semi-conducteur lors de l'adsorption d'un gaz à sa surface. Les semi-conducteurs à base d'oxydes métalliques sont les plus fréquemment étudiés dans la littérature du fait de leur stabilité à l'air et de leur bonne sensibilité aux gaz. Pour ces matériaux, le mécanisme de détection repose sur des réactions d'oxydo-réduction entre le gaz et les espèces oxygène adsorbées en surface.

En effet, le dioxygène de l'air a naturellement tendance à s'adsorber à la surface des oxydes métalliques. Il en résulte la formation d'espèces oxygène ionosorbées de type  $O_2^-$ ,  $O^-$  et  $O^{2-}$  qui possèdent chacune une réactivité spécifique et sont prédominantes à des températures différentes. La formation de ces espèces oxygène s'accompagne d'un piégeage d'électrons provenant du matériau, ce qui a pour conséquence de créer une zone de déplétion à la surface de l'oxyde et donc d'augmenter sa résistance électrique dans le cas d'un semi-conducteur de type n (Figure IV-32).

L'influence de l'adsorption d'un gaz à la surface du semi-conducteur dépend du caractère oxydant ( $NO_x$ ,  $O_3$ ,  $Cl_2...$ ) ou réducteur ( $NH_3$ ,  $(CH_3)_2CO$ ,  $H_2$ ,  $CO...$ ) de ce gaz. En réagissant avec les espèces oxygène en surface, les molécules de gaz peuvent soit extraire des électrons du semi-conducteur si le gaz est oxydant, soit lui en fournir si le gaz est réducteur. Ainsi, dans le cas d'un semi-conducteur de type n tel que le ZnO, l'exposition à un gaz oxydant provoque une augmentation de sa résistance électrique tandis qu'un gaz réducteur, tel que l'acétone, provoque une diminution de sa résistance [Chevalier-César 2014; Liu 2012; Wang 2013; Wei 2011]. Le mécanisme réactionnel généralement admis entre l'acétone et les espèces oxygène adsorbées est le suivant (Figure IV-32) [Chevalier-César 2014; da Silva 2016] :

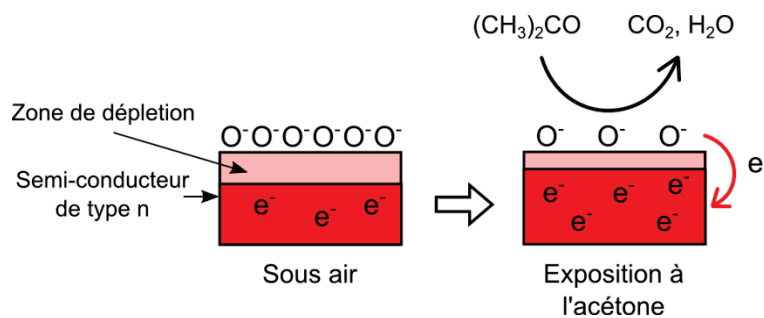
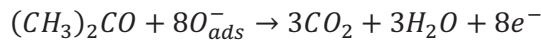


Figure IV-32 : Représentation schématique de la surface d'un semi-conducteur de type n sous air et après exposition à l'acétone de formule  $(CH_3)_2CO$ .

Il est bien connu que la sensibilité d'un capteur de gaz est maximale pour une certaine température de fonctionnement. Cette température dépend du gaz et de l'oxyde métallique utilisé et peut atteindre 700°C voire plus. L'existence de cette température optimale est principalement attribuée à la dépendance en température de la diffusion des molécules gazeuses et des réactions d'oxydo-réduction se produisant entre ces molécules et les espèces oxygène adsorbées [Chevalier-César

2014; Liu 2012; Gurav 2014]. Il est donc nécessaire de chauffer le capteur lors de la détection afin de se placer aux alentours de la température optimale et maximiser sa sensibilité.

#### *IV.4.3.1.2 Intérêt des nanonets de ZnO*

Le principe de fonctionnement relativement simple de ces capteurs les rend très attractifs pour des applications portables et bas coût. Cependant, leurs performances dépendant fortement de la nature et de la structure de l'oxyde semi-conducteur utilisé, il est essentiel de choisir judicieusement ce dernier. A ce titre, les nanomatériaux constituent des candidats attractifs en raison de leur rapport surface sur volume élevé qui les rend très sensibles à des variations de densité de charges en surface. De plus, leur surface spécifique élevée leur confère une plus grande capacité d'adsorption de gaz [Gurlo 2011; Ponzoni 2006; Wang 2013].

De nombreux nanomatériaux à base d'oxydes métalliques ont été utilisés dans la littérature pour la détection de gaz, les plus courants étant le SnO<sub>2</sub> et le ZnO, suivis de l'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, du TiO<sub>2</sub> et du WO<sub>3</sub>, ainsi que, plus rarement, du Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, du Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, du CuO, du NiO ou du V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [Choi 2010].

Par exemple, les couches de nanoparticules, à base de SnO<sub>2</sub> [Rieu 2015; Becker 2001], ZnO [Sahay 2005], WO<sub>3</sub> [Wang 2008; Righettoni 2012], Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Chakraborty 2008] ou CuO [Bejaoui 2014] sont fréquemment employées dans le domaine des capteurs de gaz. Righettoni et al. ont en particulier pu détecter de l'acétone de façon relativement sélective à des concentrations très basses de l'ordre de 20 ppb en utilisant des couches de nanoparticules de WO<sub>3</sub> [Righettoni 2012]. Un peu plus en marge, des couches minces à base d'InN [Kao 2012] ou de polymères conducteurs (polypyrrole) [Yu 2005] ont également montré une bonne sensibilité vis-à-vis de l'acétone. Cependant, un inconvénient majeur inhérent aux couches de nanoparticules est leur faible porosité qui ne permet pas une infiltration rapide du gaz à l'intérieur du matériau, ce qui affecte fortement les temps de réponse ou de régénération des capteurs [Ponzoni 2006; Zhou 2013; Choi 2008].

Les NFs constituent un autre type de nanomatériaux très utilisés. Ils présentent en effet un certain nombre d'avantages par rapport aux nanoparticules, tels que leur rapport surface sur volume et leur surface spécifique plus élevés ou leur meilleure cristallinité [Ponzoni 2006; Zhou 2013; Choi 2010].

Différents dispositifs à base de NFs ont été étudiés. On peut citer les dispositifs à base de NFs uniques, par exemple de ZnO [Li 2004; Lupan 2010] ou d'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Zhang 2004], qui offrent une bonne sensibilité mais ont l'inconvénient d'être peu reproductibles et complexes à intégrer. On peut également trouver des dispositifs à base de réseaux de NFs verticaux, où la croissance des NFs est réalisée directement sur les dispositifs, tels que des NFs de SnO<sub>2</sub> [Choi 2008] ou de ZnO [Chevalier-César 2014; Santra 2009; Zhang 2010; Gurav 2014; Ahn 2011]. Cependant, il est difficile de faire varier et de contrôler précisément la densité de NFs, ce qui limite les possibilités et engendre une variabilité des dispositifs. De plus, l'intégration de NFs verticaux au sein de dispositifs n'est pas forcément aisée.

Les dispositifs les plus prometteurs pour la détection de gaz sont probablement ceux à base de nanonets 2D qui ont l'avantage de présenter une surface spécifique élevée, une bonne reproductibilité et un faible coût de production et d'intégration. De plus, la croissance et l'intégration des NFs étant découplées en deux procédés distincts, la morphologie des NFs et donc des nanonets peut être plus facilement contrôlée. Les nanonets présentent également une porosité très élevée, la densité de NFs nécessaire pour qu'il y ait percolation électrique étant bien plus faible que pour des

nanoparticules [Grüner 2006], ce qui devrait améliorer les temps de réponse et de régénération. Par ailleurs, la présence de jonctions NF-NF rendraient les nanonets particulièrement sensibles. En effet, la conduction au sein des nanonets étant généralement dominée par ces jonctions, celles-ci constituent des zones extrêmement sensibles du nanonet. Ainsi, un léger changement de la résistance des jonctions dû à l'adsorption de gaz pourrait affecter drastiquement la conductance du nanonet [Go 2009; Zhang 2004].

Quelques dispositifs à base de nanonets 2D de SnO<sub>2</sub> [Sysoev 2007] ou d'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Zhang 2004] ont par exemple déjà été appliqués à la détection de gaz et ont montré des résultats très prometteurs. Zhang et al. ont observé que des nanonets d'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont plus reproductibles et plus sensibles au NO<sub>2</sub> que des NFs uniques d'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les premiers permettant de détecter des concentrations descendant jusqu'à 5 ppb contre 20 ppb pour les seconds [Zhang 2004]. Des nanonets à base de nanotubes de carbone se sont également avérés très prometteurs pour détecter divers gaz [Kauffman 2007; Wongwiriyanpan 2005; Snow 2005]. A notre connaissance, les nanonets 2D de ZnO n'ont encore jamais été appliqués à la détection de gaz. Ils semblent toutefois des candidats très prometteurs du fait de la mise en forme en NF relativement aisée du ZnO et de ses bonnes performances en tant que capteur de gaz [Choi 2010; Wei 2011].

Par ailleurs, outre la recherche du matériau sensible approprié, une autre problématique importante des capteurs de gaz basés sur la détection électrique est leur faible sélectivité [Choi 2010; Liu 2012]. Afin d'améliorer cette dernière, plusieurs approches ont été proposées, tel qu'associer plusieurs capteurs individuels au sein d'un même dispositif. Ces capteurs seraient par exemple composés de matériaux sensibles différents ou seraient chauffés à des températures différentes [Sysoev 2007], ou encore utiliseraient chacun des méthodes de détection différentes [Hagleitner 2002]. Cela permettrait ainsi d'établir une véritable signature du gaz, voire d'identifier plusieurs gaz en même temps. Dans ce dernier cas, les dispositifs sont qualifiés de « nez électroniques ».

#### *IV.4.3.1.3 Objectifs du projet Nanonets2Sense*

Un des objectifs principaux du projet Nanonets2Sense est de développer des capteurs d'acétone portables à base de nanonets de ZnO, afin de permettre un contrôle non-invasif de la glycémie pour les personnes diabétiques via l'analyse de l'haleine. Parmi les différents partenaires de ce projet européen, sont en particulier impliqués le laboratoire LMGP, pour l'élaboration des nanonets, et l'entreprise CCS, spécialisée dans la fabrication de capteurs de gaz.

A terme, il est prévu d'intégrer les nanonets de ZnO au sein des capteurs de gaz fabriqués par l'entreprise CCS et illustrés sur la Figure IV-33. Ces capteurs sont constitués d'une membrane sur laquelle sont déposées des électrodes interdigitées en or espacées de 10 µm et par-dessus lesquelles seront transférés les nanonets. Une microplaque chauffante, située sous la membrane, permet de chauffer localement les nanonets. Cette membrane est suspendue afin de ne pas chauffer le reste du dispositif et ainsi limiter la consommation d'énergie du capteur. Par ailleurs, il est prévu de combiner des capteurs à base de nanonets de ZnO et de couches de nanoparticules de WO<sub>3</sub>, matériau actuellement utilisé par CCS, afin d'améliorer la sélectivité du capteur.

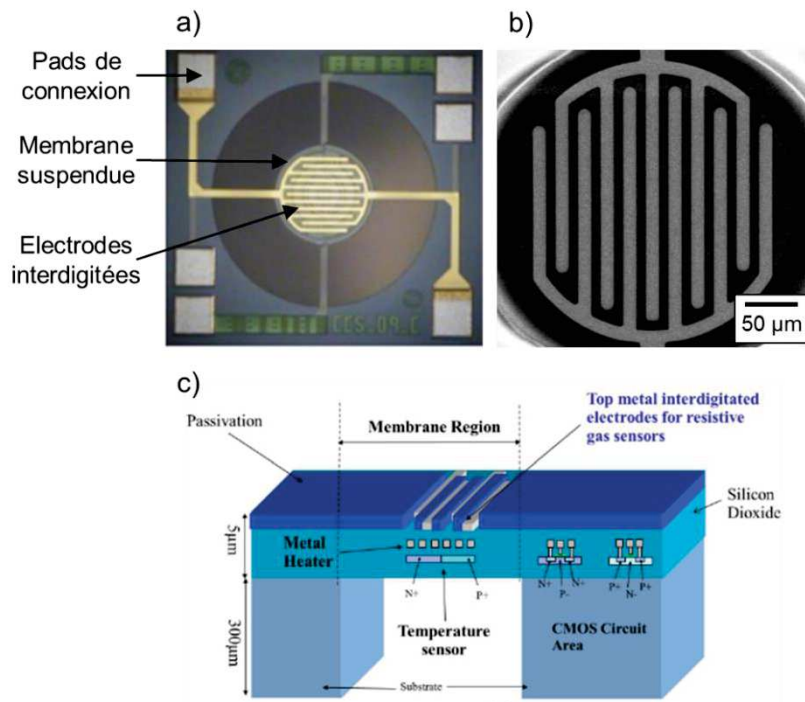


Figure IV-33 : Images (a) en microscope optique et (b) en MEB et (c) représentation schématique en vue en coupe d'un capteur de gaz typique fabriqué par l'entreprise CCS.

#### IV.4.3.2 Fabrication des dispositifs

Dans ce travail, nous intégrons les nanonets de ZnO au sein de dispositifs de test afin d'établir des premières tendances. Ces dispositifs présentent une géométrie moins complexe que le capteur présenté dans la Figure IV-33 mais leur principe est similaire dans la mesure où il repose sur une configuration résistor en utilisant des contacts en or.

La Figure IV-34 illustre les différentes étapes de fabrication des dispositifs à base de nanonets de ZnO.

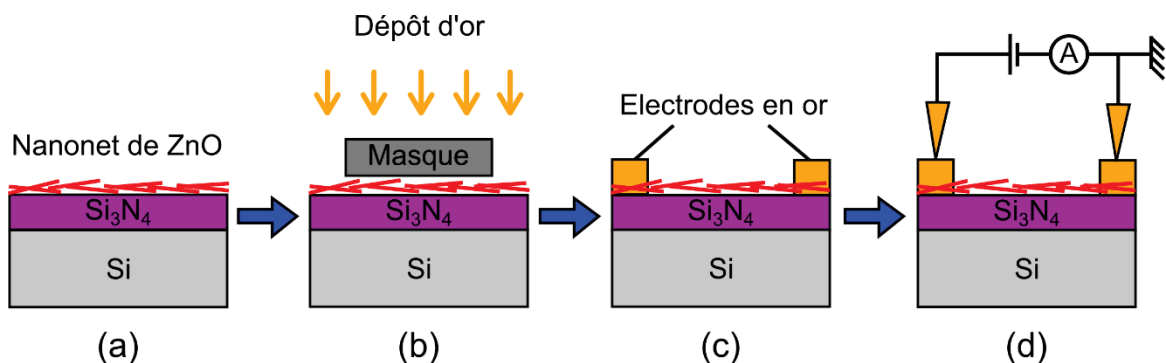


Figure IV-34 : Etapes d'intégration des nanonets de ZnO au sein de dispositifs électriques : (a) Transfert des nanonets sur un substrat de silicium recouvert d'une couche mince de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de 200 nm d'épaisseur ; (b et c) dépôt des contacts métalliques en or de 150 nm d'épaisseur par évaporation au travers d'un masque ; (d) caractérisation électrique du dispositif en configuration deux pointes.

Tout d'abord, le nanonet de ZnO est transféré sur un substrat de silicium recouvert d'une couche mince de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de 200 nm d'épaisseur jouant le rôle d'isolant électrique (Figure IV-34a).



Ensuite, à l'aide d'un évaporateur à faisceau d'électrons Plassys MEB 550S, des électrodes en or de 150 nm d'épaisseur sont déposées sur le nanonet au travers d'un masque d'évaporation posé à la surface du réseau de NFs (Figure IV-34b et c). Ce masque est constitué d'une plaque composite PTFE-Verre RO4003 de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur dans laquelle des ouvertures de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre et d'espacements variables ont été réalisées. La Figure IV-35 présente un nanonet de ZnO sur lequel ont été déposées des électrodes en or de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre et espacées d'environ 50, 100 ou 200  $\mu\text{m}$ .

Enfin, les dispositifs sont caractérisés électriquement en configuration deux pointes à l'aide d'une station sous pointes Karl Süss couplée à un analyseur HP4155 permettant de mesurer et d'enregistrer le courant  $I_d$  circulant entre les électrodes en fonction de la tension  $V_d$  appliquée. Un balayage aller-retour en tension de -5 à 5 V par pas de 0,1 V est appliqué. Les caractéristiques courant-tension  $I_d$ - $V_d$  sont toutes réalisées dans le noir à température ambiante et sur des dispositifs espacés d'environ 50  $\mu\text{m}$ . Cette distance interélectrode pouvant fluctuer d'un dispositif à l'autre, celle-ci est mesurée précisément par microscopie optique pour chaque dispositif testé et est systématiquement précisée dans la suite.

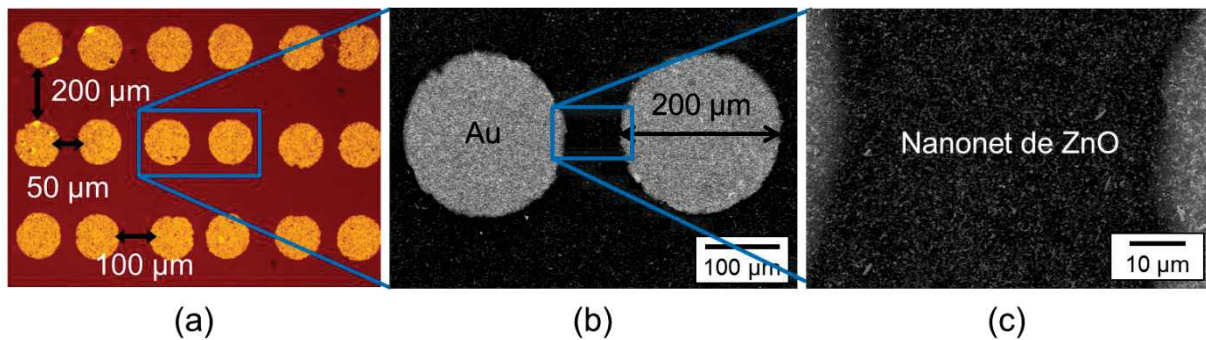


Figure IV-35 : Electrodes en or déposées sur des nanonets de ZnO transférés sur un substrat de  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  : Image en vue de dessus (a) en microscopie optique et (b et c) en MEB.

#### IV.4.3.3 Comportement électrique des dispositifs

Trois nanonets différents de ZnO, notés NN1, NN2 et NN3, ont été intégrés dans les dispositifs de test décrits précédemment et caractérisés électriquement en configuration résistor. Leurs propriétés morphologiques sont indiquées dans le Tableau IV-3 et les images MEB en vue de dessus de ces nanonets sont présentées sur la Figure IV-36.

Les nanonets NN1 et NN2 ont été assemblés à partir du même type de NFs mais présentent des taux de recouvrement, donc des densités de NFs différent(e)s. Le nanonet NN3 a quant à lui été assemblé à partir d'un autre type de NFs, de diamètre moyen plus élevé, 60 nm contre 25 nm, et de longueur plus faible, 1  $\mu\text{m}$  contre 1,8  $\mu\text{m}$ , et présente un taux de recouvrement de 55 %, ce qui équivaut à une densité de NFs plus faible de 9,2  $\mu\text{m}^{-2}$  contre respectivement 10 et 13,3  $\mu\text{m}^{-2}$  pour les nanonets NN1 et NN2.

Tableau IV-3 : Propriétés morphologiques des nanonets de ZnO NN1, NN2 et NN3 caractérisés électriquement. Le diamètre moyen des NFs, la longueur initiale des NFs, la longueur des NFs sur le nanonet et le taux de recouvrement du nanonet déterminés par analyse d'image sont indiqués ainsi que la densité de NFs du nanonet, déduite à partir de l'équation IV.5.

Propriétés morphologiques	NN1	NN2	NN3
Diamètre moyen (nm)	25	25	60
Longueur initiale ( $\mu\text{m}$ )	6,5	6,5	2,8
Longueur des NFs du nanonet ( $\mu\text{m}$ )	$1,8 \pm 0,9$	$1,8 \pm 0,9$	$1 \pm 0,2$
Taux de recouvrement (%)	45	60	55
Densité de NFs déduite ( $\mu\text{m}^{-2}$ )	10,0	13,3	9,2

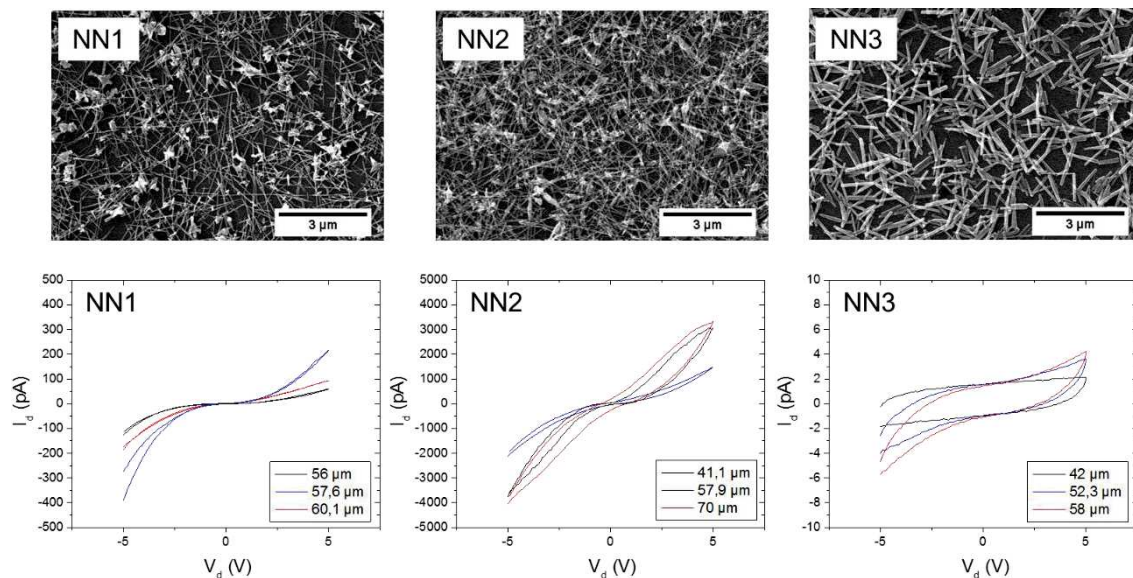


Figure IV-36 : Images MEB en vue du dessus des nanonets de ZnO NN1, NN2 et NN3 et caractéristiques courant-tension correspondantes mesurées pour plusieurs dispositifs dont les distances interélectrode sont indiquées dans la légende.

Les caractéristiques courant-tension ( $I_d-V_d$ ) de ces dispositifs sont présentées sur la Figure IV-36. On observe que, en dépit des nombreuses jonctions NF-NF que doivent traverser les électrons pour circuler d'une électrode à l'autre, les trois types de nanonets sont conducteurs. L'intensité du courant mesuré reste cependant relativement faible, de l'ordre du pA ( $10^{-12}$  A) au nA ( $10^{-9}$  A). Ceci est lié au nombre élevé de jonctions et au fait que les NFs ne sont pas dopés intentionnellement. En effet, seul le dopage naturel de type n des NFs de ZnO, par exemple par des lacunes d'oxygène ( $V_O$ ) ou des atomes d'hydrogène en substitution de l'oxygène ( $H_O$ ), contribue éventuellement à la conduction.

Par ailleurs, les caractéristiques  $I_d-V_d$  présentent un comportement non-linéaire. Un tel comportement est souvent observé avec les nanonets et est attribué aux jonctions tunnel NF-NF [Serre 2014]. Il peut également être dû au contact de type Schottky entre l'or et le ZnO [Brochen 2012].

La comparaison entre les nanonets NN1 et NN2 montre que le courant maximum traversant le nanonet croît d'environ un ordre de grandeur lorsque le taux de recouvrement, donc la densité de NFs, augmente. En effet, comme évoqué précédemment, une densité de NFs plus élevée entraîne

principalement une augmentation du nombre de chemins de percolation entre les électrodes et donc une augmentation de la conductance du nanonet. De plus, on remarque une hystérésis plus marquée pour le nanonet NN2 plus dense. D'après la littérature et les connaissances acquises au laboratoire sur les nanonets de silicium, l'hystérésis serait due à l'accumulation de charges à la surface des NFs du nanonet [Serre 2014; Hu 2010] et serait donc plus importante pour des densités de NFs plus élevées.

Le nanonet NN3 présente un courant bien plus faible, de l'ordre du pA, que les nanonets NN1 et NN2, malgré le diamètre plus élevé des NFs le constituant. Ceci peut être expliqué par le fait que la densité de NFs est plus faible, ce qui implique un nombre moins important de chemins de percolation, et que les NFs constituant le nanonet sont moins longs, ce qui implique un nombre plus élevé de jonctions NF-NF à traverser pour le courant. Par ailleurs, le nanonet NN3 présente une hystérésis bien plus importante que les nanonets NN1 et NN2. Cette hystérésis peut être due à une accumulation de charges à la surface des NFs du nanonet plus importante pour des diamètres de NFs plus élevés.

Ces premiers résultats sont prometteurs et ouvrent des perspectives intéressantes. Un certain nombre d'études peut ainsi être envisagé pour de futurs travaux. Tout d'abord, afin de mieux évaluer et d'améliorer la reproductibilité des dispositifs, il est prévu de développer un procédé de dépôt des contacts par photolithographie permettant de contrôler parfaitement les dimensions des électrodes. Ensuite, des études plus approfondies pourront être menées concernant l'influence des propriétés morphologiques des nanonets sur leurs propriétés électriques, ou encore l'influence éventuelle d'un recuit thermique du nanonet ou des contacts qui pourrait respectivement améliorer les jonctions NF-NF ou les contacts NF-métal et ainsi améliorer les caractéristiques électriques en les rendant linéaires ou en faisant disparaître l'hystérésis.

#### **IV.4.3.4 Premiers résultats de détection de l'acétone**

Les nanonets ayant été caractérisés électriquement dans la partie précédente, nous souhaitons maintenant évaluer leur capacité à détecter l'acétone.

Pour cela, des dispositifs à base de nanonets de ZnO, identiques à ceux décrits précédemment, ont été caractérisés électriquement avant et après avoir été exposés à des vapeurs d'acétone. L'exposition à l'acétone est effectuée en plaçant les échantillons, face recouverte orientée vers le bas, au-dessus d'un bécher d'acétone porté à ébullition. Après exposition, les échantillons sont rapidement caractérisés électriquement. Il ne s'agit donc pas d'une mesure en temps réel. Dans cette étude, des nanonets de ZnO présentant un taux de recouvrement de 45 % et constitués de NFs de 25 nm de diamètre et de longueur moyenne 1,8  $\mu\text{m}$  ont été utilisés.

La Figure IV-37a présente les caractéristiques électriques courant-tension, mesurées dans le noir à température ambiante, d'un dispositif à base de nanonets de ZnO avant et après exposition à l'acétone. On observe que le courant augmente d'un ordre de grandeur juste après exposition à l'acétone. Cette évolution est conforme à celle observée dans la littérature pour des semi-conducteurs de type n et un gaz réducteur. Dix minutes après exposition, l'allure de la caractéristique courant-tension redevient semblable à celle de la caractéristique initiale. Afin de mieux évaluer cette évolution, le courant est enregistré en fonction du temps en gardant la tension constante à 5 V (Figure IV-37b). On note que, après exposition et de même que précédemment (Figure IV-37a), le

courant augmente d'environ un ordre de grandeur. Le courant décroît ensuite rapidement jusqu'à atteindre une valeur proche de sa valeur initiale. Cette décroissance peut être attribuée à la désorption progressive de l'acétone qui conduit le nanonet de ZnO à retrouver son état de surface initial et permet au dispositif de se régénérer.

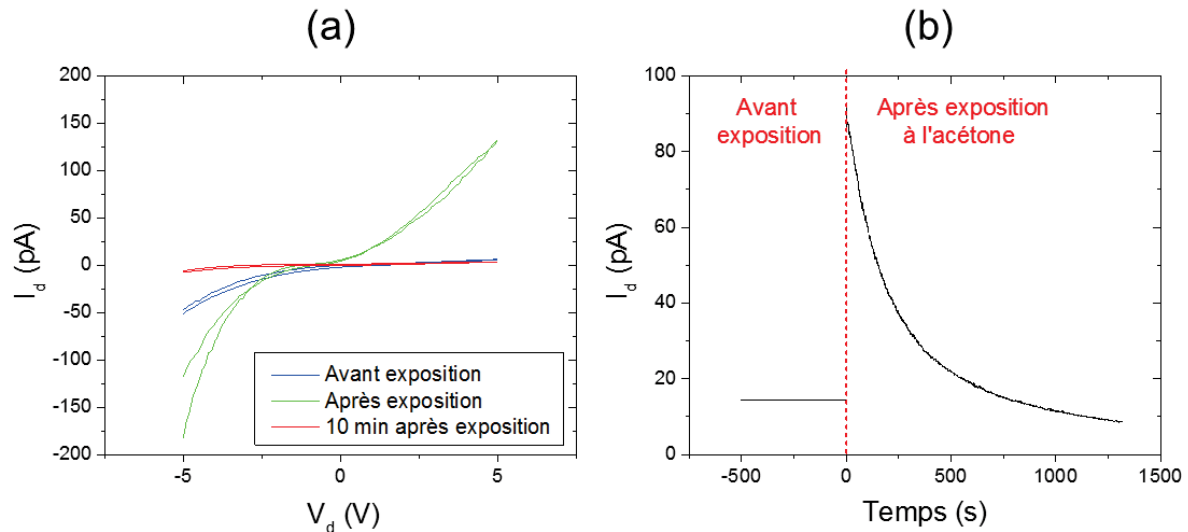


Figure IV-37 : Mesures de courant d'un dispositif à base de nanonets de ZnO avant et après exposition à l'acétone : (a) pour une tension variable avant, juste après et 10 min après exposition à l'acétone et (b) pour une tension constante de 5 V avant et après exposition à l'acétone.

Cette première étude ouvre des perspectives prometteuses dans le cadre de la détection de l'acétone. En effet, les dispositifs à base de nanonets de ZnO présentent une sensibilité à l'acétone à température ambiante et leur régénération semble se faire naturellement. Toutefois, de nombreux paramètres restent à étudier, tels que la sélectivité, la limite de détection ou le temps de réponse des dispositifs. Cela fera l'objet d'études futures pour lesquelles il est prévu d'utiliser les bancs d'essai standardisés de détection de gaz de l'entreprise CCS qui permettront d'effectuer des analyses plus précises.

## IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre, des nanonets de ZnO uniformes et reproductibles ont été assemblés par filtration sous vide. Le large spectre de NFs de ZnO élaborés, ainsi que la maîtrise de certains paramètres du procédé d'assemblage nous ont permis de contrôler sur une large gamme et de façon sélective les propriétés morphologiques des nanonets, ce qui constitue une étape essentielle pour le développement de dispositifs à base de nanonets.

La biofonctionnalisation des nanonets de ZnO avec de l'ADN a également été étudiée. Deux protocoles de greffage et d'hybridation de l'ADN ont été développés et aboutissent à des résultats prometteurs mais qui restent à optimiser.

Enfin, les nanonets de ZnO ont été intégrés avec succès au sein de dispositifs fonctionnels à canal court et à canal long. Des premières caractérisations électriques, ainsi que des premiers essais de détection de l'acétone ont notamment été effectués et ont permis d'établir de premières tendances.

Des études futures plus approfondies pourront être menées concernant le comportement électrique des nanonets et leur capacité à détecter l'acétone.

De façon générale, ce chapitre illustre le potentiel prometteur des nanonets de ZnO dans le cadre d'applications utilisant leurs propriétés électriques.

## Références

- Ahn, H., Wang, Y., Hyun Jee, S., Park, M., Yoon, Y.S. & Kim, D.J., 2011. Enhanced UV activation of electrochemically doped Ni in ZnO nanorods for room temperature acetone sensing. *Chemical Physics Letters*, 511(4–6), pp.331–335.
- Arkles, B., Steinmetz, J., Zazyczny, J. & Mehta, P., 1992. Factors contributing to the stability of alkoxy silanes in aqueous solution. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 6(1), pp.193–206.
- Atkins, P. & De Paula, J., 2006. *Physical chemistry*, Oxford University Press.
- Beattie, W.G., Meng, L., Turner, S.L., Varma, R.S., Dao, D.D. & Beattie, K.L., 1995. Hybridization of DNA targets to glass-tethered oligonucleotide probes. *Molecular Biotechnology*, 4(3), pp.213–225.
- Becker, T., Ahlers, S., Bosch-v.Braunmühl, C., Müller, G. & Kiesewetter, O., 2001. Gas sensing properties of thin- and thick-film tin-oxide materials. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 77(1–2), pp.55–61.
- Bejaoui, A., Guerin, J., Zapien, J.A. & Aguir, K., 2014. Theoretical and experimental study of the response of CuO gas sensor under ozone. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 190, pp.8–15.
- Bian, S.-W., Mudunkotuwa, I. a, Rupasinghe, T. & Grassian, V.H., 2011. Aggregation and Dissolution of 4 nm ZnO Nanoparticles in Aqueous Environments: Influence of pH, Ionic Strength, Size, and Adsorption of Humic Acid. *Langmuir*, 27(10), pp.6059–6068.
- Bordoni, R., Consolandi, C., Castiglioni, B., Busti, E., Bernardi, L.R., Battaglia, C. & De Bellis, G., 2002. Investigation of the multiple anchors approach in oligonucleotide microarray preparation using linear and stem-loop structured probes. *Nucleic acids research*, 30(8), pp.E34–E34.
- Bras, M., Dugas, V., Bessueille, F., Cloarec, J.P., Martin, J.R., Cabrera, M., Chauvet, J.P., Souteyrand, E. & Garrigues, M., 2004. Optimisation of a silicon/silicon dioxide substrate for a fluorescence DNA microarray. *Biosensors and Bioelectronics*, 20(4), pp.797–806.
- Briche, S., Riassetto, D., Gastaldin, C., Lamarle, C., Dellea, O., Jamon, D., Pernot, E., Labeau, M., Ravel, G. & Langlet, M., 2008. Sol-gel processing and UVA patterning of epoxy-based hybrid organic-inorganic thin films. *Journal of Materials Science*, 43(17), pp.5809–5822.
- Brochen, S., 2012. *Propriétés électriques du ZnO monocristallin*. Thèse de l'Université de Grenoble.
- Carré, A., 2007. Glass substrates modified with organosilanes for DNA immobilization. *Silanes and Other ...*, 4, pp.1–14.
- Chakraborty, S., Banerjee, D., Ray, I. & Sen, A., 2008. Detection of biomarker in breath: A step towards noninvasive diabetes monitoring. *Current Science*, 94(2), pp.237–242.
- Chevalier-César, C., 2014. *Elaboration et caractérisation de capteurs de gaz à base de nanofils de ZnO*. Thèse de l'Université Paris-Est.
- Choi, K.J. & Jang, H.W., 2010. One-dimensional oxide nanostructures as gas-sensing materials: Review and issues. *Sensors*, 10(4), pp.4083–4099.
- Choi, Y.-J., Hwang, I.-S., Park, J.-H.J.-G., Choi, K.J., Park, J.-H.J.-G., Lee, J.-H., Park, J.-H.J.-G. & Lee, J.-H., 2008. Novel fabrication of an SnO<sub>2</sub> nanowire gas sensor with high sensitivity. *Nanotechnology*, 19(9), p.95508.

- Cloarec, J., 2002. Immobilization of homooligonucleotide probe layers onto Si/SiO<sub>2</sub> substrates: characterization by electrochemical impedance measurements and radiolabelling. *Biosensors and Bioelectronics*, 17(5), pp.405–412.
- Consolandi, C., Castiglioni, B., Bordoni, R., Busti, E., Battaglia, C., Bernardi, L.R. & De Bellis, G., 2002. Two efficient polymeric chemical platforms for oligonucleotide microarray preparation. *Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids*, 21(8–9), pp.561–580.
- Corso, C.D., Dickherber, A. & Hunt, W.D., 2008. An investigation of antibody immobilization methods employing organosilanes on planar ZnO surfaces for biosensor applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 24(4), pp.805–811.
- Dai, Z., Chen, C., Zhang, Y., Wei, L., Zhang, J., Xu, D. & Zhang, Y., 2012. ZnO nanowire network transistors based on a self-assembly method. *Journal of Semiconductors*, 33(8), p.84003.
- Deng, C., Zhang, J., Yu, X., Zhang, W. & Zhang, X., 2004. Determination of acetone in human breath by gas chromatography-mass spectrometry and solid-phase microextraction with on-fiber derivatization. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 810(2), pp.269–275.
- Dinh, D.H., 2007. *Nouvelles couches monomoléculaires auto- assemblées possédant des fonctions glycidyle : application aux immunocapteurs à ondes de Love*. Thèse de l'Université de Bordeaux.
- Dugas, V., 2001. *Immobilisation d'oligonucléotides par greffage sur silice pour la réalisation de puces à ADN*. Thèse de l'Université de Lyon.
- Dugas, V., Broutin, J. & Souteyrand, E., 2005. Droplet Evaporation Study Applied to DNA Chip Manufacturing. *Langmuir*, 21(20), pp.9130–9136.
- Dugas, V., Elaissari, A. & Chevalier, Y., 2010. *Recognition Receptors in Biosensors* M. Zourob, ed., Springer New York.
- Festag, G., Steinbrück, A., Wolff, A., Csaki, A., Möller, R. & Fritzsche, W., 2005. Optimization of Gold Nanoparticle-Based DNA Detection for Microarrays. *Journal of Fluorescence*, 15(2), pp.161–170.
- Fradetal, L., 2014. *Réalisation de nanodispositifs à base de nanofils Si et SiC pour des applications biocapteur*. Thèse de l'Université de Grenoble.
- GhoshMoulick, R., Vu, X.T., Gilles, S., Mayer, D., Offenhäusser, A. & Ingebrandt, S., 2009. Impedimetric detection of covalently attached biomolecules on field-effect transistors. *physica status solidi (a)*, 206(3), pp.417–425.
- Go, J., Sysoev, V. V., Kolmakov, A., Pimparkar, N. & Alam, M.A., 2009. A novel model for (percolating) nanonet chemical sensors for microarray-based E-nose applications. In *2009 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*. IEEE, pp. 1–4.
- González-González, M., Cabanelas, J.C. & Baselga, J., 2012. *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology* T. Theophile, ed., InTech.
- Grüner, G., 2006. Carbon nanotube films for transparent and plastic electronics. *Journal of Materials Chemistry*, 16(35), p.3533.
- Gurav, K. V., Gang, M.G., Shin, S.W., Patil, U.M., Deshmukh, P.R., Agawane, G.L., Suryawanshi, M.P., Pawar, S.M., Patil, P.S., Lokhande, C.D. & Kim, J.H., 2014. Gas sensing properties of hydrothermally grown ZnO nanorods with different aspect ratios. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 190, pp.439–445.
- Gurlo, A., 2011. Nanosensors: towards morphological control of gas sensing activity. SnO<sub>2</sub> , In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ,

- ZnO and WO<sub>3</sub> case studies. *Nanoscale*, 3(1), pp.154–165.
- Gusatti, M., Souza, D. a. R., Kuhnen, N.C. & Riella, H.G., 2015. Growth of Variable Aspect Ratio ZnO Nanorods by Solochemical Processing. *Journal of Materials Science & Technology*, 31(1), pp.10–15.
- Hagen, J. a, Kim, S.N., Bayraktaroglu, B., Leedy, K., Chávez, J.L., Kelley-Loughnane, N., Naik, R.R. & Stone, M.O., 2011. Biofunctionalized Zinc Oxide Field Effect Transistors for Selective Sensing of Riboflavin with Current Modulation. *Sensors*, 11(12), pp.6645–6655.
- Hagleitner, C., Lange, D., Hierlemann, A., Brand, O. & Baltes, H., 2002. CMOS single-chip gas detection system comprising capacitive, calorimetric and mass-sensitive microsensors. *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, 37(12), pp.1867–1878.
- Heim, T., 2002. *Transport électronique dans l'ADN*. Thèse de l'Université de Lille 1.
- Hermanson, G.T., 2008. *Bioconjugate Techniques*, Elsevier.
- Hu, L., Hecht, D.S. & Grüner, G., 2010. Carbon Nanotube Thin Films: Fabrication, Properties, and Applications. *Chemical Reviews*, 110(10), pp.5790–5844.
- Hu, L., Hecht, D.S. & Grüner, G., 2004. Percolation in Transparent and Conducting Carbon Nanotube Networks. *Nano Letters*, 4(12), pp.2513–2517.
- Hu, W., Liu, Y., Yang, H., Zhou, X. & Li, C.M., 2011. ZnO nanorods-enhanced fluorescence for sensitive microarray detection of cancers in serum without additional reporter-amplification. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(8), pp.3683–3687.
- Huang, H., Zhou, J., Chen, S., Zeng, L. & Huang, Y., 2004. A highly sensitive QCM sensor coated with Ag<sup>+</sup>-ZSM-5 film for medical diagnosis. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 101(3), pp.316–321.
- Innocenzi, P., Kidchob, T. & Yoko, T., 2005. Hybrid Organic-Inorganic Sol-Gel Materials Based on Epoxy-Amine Systems. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 35(3), pp.225–235.
- Kao, K.W., Hsu, M.C., Chang, Y.H., Gwo, S. & Andrew Yeh, J., 2012. A Sub-ppm acetone gas sensor for diabetes detection using 10 nm thick ultrathin InN FETs. *Sensors (Switzerland)*, 12(6), pp.7157–7168.
- Karakoy, M., Gultepe, E., Pandey, S., Khashab, M.A. & Gracias, D.H., 2014. Silane surface modification for improved bioadhesion of esophageal stents. *Applied Surface Science*, 311, pp.684–689.
- Kauffman, D.R. & Star, A., 2007. Chemically induced potential barriers at the carbon nanotube-metal nanoparticle interface. *Nano Letters*, 7(7), pp.1863–1868.
- Krishnamoorthy, S., Bei, T., Zoumakis, E., Chrousos, G.P. & Iliadis, A. a, 2006. Morphological and binding properties of interleukin-6 on thin ZnO films grown on (100) silicon substrates for biosensor applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 22(5), pp.707–714.
- Kumar, N., Dorfman, A. & Hahm, J., 2006. Ultrasensitive DNA sequence detection using nanoscale ZnO sensor arrays. *Nanotechnology*, 17(12), pp.2875–2881.
- Kumar, P.S., Paik, P., Raj, a. D., Mangalaraj, D., Nataraj, D., Gedanken, A. & Ramakrishna, S., 2012. Biodegradability study and pH influence on growth and orientation of ZnO nanorods via aqueous solution process. *Applied Surface Science*, 258(18), pp.6765–6771.
- Kumar, S., Murthy, J.Y. & Alam, M.A., 2005. Percolating Conduction in Finite Nanotube Networks. *Physical Review Letters*, 95(6), p.66802.
- Lambacher, A. & Fromherz, P., 1996. Fluorescence interference-contrast microscopy on oxidized



- silicon using a monomolecular dye layer. *Applied Physics A*, 216, pp.207–216.
- Lamtore, J.B., LBeattie, K., Burke, B.E., Eggers, M.D., Ehrlich, D.J., Fowler, R., Hollis, M.A., Kosicki, B.B., Reich, R.K., Smith, S.R., Varma, R.S. & Hogan, M.E., 1994. Direct detection of nucleic acid hybridization on the surface of a charge coupled device. *Nucleic Acids Research*, 22(11), pp.2121–2125.
- Lang, H.P., Ramseyer, J.P., Grange, W., Braun, T., Schmid, D., Hunziker, P., Jung, C., Hegner, M. & Gerber, C., 2007. An Artificial Nose Based on Microcantilever Array Sensors. *Journal of Physics: Conference Series*, 61, pp.663–667.
- Langley, D., 2014. *Silver nanowire networks : effects of percolation and thermal annealing on physical properties*. Thèse de l'Université de Grenoble.
- Lavalley, V., 2008. *Etude du système hybride constitué par l'ensemble film d'oxyde semi-conducteur/oligonuléotides de conformation "hairpin"/nanoparticules d'or*. Thèse de l'Université de Grenoble.
- Le, M.H., 2013. *Electrodeposition of nanostructured SnO<sub>2</sub> films for DNA label-free electrochemical detection*. Thèse de l'Université de Grenoble.
- Lee, C.-T., Chiu, Y.-S., Ho, S.-C. & Lee, Y.-J., 2011. Investigation of a Photoelectrochemical Passivated ZnO-Based Glucose Biosensor. *Sensors*, 11(12), pp.4648–4655.
- Lee, E., Park, J., Yim, M., Kim, Y. & Yoon, G., 2015. Characteristics of piezoelectric ZnO/AlN-stacked flexible nanogenerators for energy harvesting applications. *Applied Physics Letters*, 106(2), p.23901.
- Leiterer, C., Seise, B., Slowik, I., Brönstrup, G., Niepelt, R., Weber, K., Ronning, C., Christiansen, S. & Fritzsche, W., 2013. DNA hybridization assay at individual, biofunctionalized zinc oxide nanowires. *Journal of Biophotonics*, 6(2), pp.143–147.
- Li, J.-M., Wei, C., Ma, W.-F., An, Q., Guo, J., Hu, J. & Wang, C.-C., 2012. Multiplexed SERS detection of DNA targets in a sandwich-hybridization assay using SERS-encoded core-shell nanospheres. *Journal of Materials Chemistry*, 22(24), p.12100.
- Li, Q.H., Liang, Y.X., Wan, Q. & Wang, T.H., 2004. Oxygen sensing characteristics of individual ZnO nanowire transistors. *Applied Physics Letters*, 85(26), pp.6389–6391.
- Libertino, S. & Conoci, S., 2012. Biosensor integration on Si-based devices: Feasibility studies and examples. *Sensors and Actuators B: ...*, 179, pp.240–251.
- Liu, X., Cheng, S., Liu, H., Hu, S., Zhang, D. & Ning, H., 2012. A Survey on Gas Sensing Technology. *Sensors*, 12(12), pp.9635–9665.
- Lupan, O., Ursaki, V. V., Chai, G., Chow, L., Emelchenko, G.A., Tiginyanu, I.M., Gruzintsev, A.N. & Redkin, A.N., 2010. Selective hydrogen gas nanosensor using individual ZnO nanowire with fast response at room temperature. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 144(1), pp.56–66.
- Mahajan, S., Kumar, P. & Gupta, K.C., 2006. Oligonucleotide Microarrays: Immobilization of Phosphorylated Oligonucleotides on Epoxyated Surface. *Bioconjugate Chemistry*, 17(5), pp.1184–1189.
- Majdoub, M.S., Sharma, P. & Cagin, T., 2008. Enhanced size-dependent piezoelectricity and elasticity in nanostructures due to the flexoelectric effect. *Physical Review B*, 77(12), p.125424.
- Makaram, P., Owens, D. & Aceros, J., 2014. Trends in Nanomaterial-Based Non-Invasive Diabetes Sensing Technologies. *Diagnostics*, 4(2), pp.27–46.

- Mandelkern, M., Elias, J.G., Eden, D. & Crothers, D.M., 1981. The dimensions of DNA in solution. *Journal of Molecular Biology*, 152(1), pp.153–161.
- Mandenius, C.F., Mosbach, K., Welin, S. & Lundström, I., 1986. Reversible and specific interaction of dehydrogenases with a coenzyme-coated surface continuously monitored with a reflectometer. *Analytical biochemistry*, 157(2), pp.283–8.
- Mudunkotuwa, I. a, Rupasinghe, T., Wu, C.-M. & Grassian, V.H., 2012. Dissolution of ZnO Nanoparticles at Circumneutral pH: A Study of Size Effects in the Presence and Absence of Citric Acid. *Langmuir*, 28(1), pp.396–403.
- Di Natale, C., Paolesse, R., Martinelli, E. & Capuano, R., 2014. Solid-state gas sensors for breath analysis: A review. *Analytica Chimica Acta*, 824, pp.1–7.
- Niepelt, R., Schröder, U.C., Sommerfeld, J., Slowik, I., Rudolph, B., Möller, R., Seise, B., Csaki, A., Fritzsche, W. & Ronning, C., 2011. Biofunctionalization of zinc oxide nanowires for DNA sensory applications. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), p.511.
- Nuzaihan, M.M.N., Hashim, U., Md Arshad, M.K., Kasjoo, S.R., Rahman, S.F.A., Ruslinda, A.R., Fathil, M.F.M., Adzhri, R. & Shahimin, M.M., 2016. Electrical detection of dengue virus (DENV) DNA oligomer using silicon nanowire biosensor with novel molecular gate control. *Biosensors and Bioelectronics*, 83, pp.106–114.
- Piehler, J., Brecht, A., Valiokas, R., Liedberg, B. & Gauglitz, G., 2000. A high-density poly(ethylene glycol) polymer brush for immobilization on glass-type surfaces. *Biosensors and Bioelectronics*, 15(9–10), pp.473–481.
- Pike, G.E. & Seager, C.H., 1974. Percolation and conductivity: A computer study. I. *Physical Review B*, 10(4), pp.1421–1434.
- Ponzoni, A., Comini, E., Sberveglieri, G., Zhou, J., Deng, S.Z., Xu, N.S., Ding, Y. & Wang, Z.L., 2006. Ultrasensitive and highly selective gas sensors using three-dimensional tungsten oxide nanowire networks. *Applied Physics Letters*, 88(20), p.203101.
- Rabbani, M.G., Patil, S.R., Verma, A., Villarreal, J.E., Korgel, B.A., Nekovei, R., Khader, M.M., Darling, R.B. & Anantram, M.P., 2016. Zero-bias photocurrents in highly-disordered networks of Ge and Si nanowires. *Nanotechnology*, 27(4), p.45201.
- Razumovitch, J., 2009. *Hybridization of surface-tethered oligonucleotide brushes*. Thèse de l'Université de Bale.
- Rieu, M., Camara, M., Tournier, G., Viricelle, J.P., Pijolat, C., De Rooij, N.F. & Briand, D., 2015. Inkjet printed SnO<sub>2</sub> gas sensor on plastic substrate. *Procedia Engineering*, 120, pp.75–78.
- Righettoni, M., Tricoli, A., Gass, S., Schmid, A., Amann, A. & Pratsinis, S.E., 2012. Breath acetone monitoring by portable Si:WO<sub>3</sub> gas sensors. *Analytica Chimica Acta*, 738, pp.69–75.
- Sahay, P.P., 2005. Zinc oxide thin film gas sensor for detection of acetone. *Journal of Materials Science*, 40(16), pp.4383–4385.
- Santra, S., Ali, S.Z., Guha, P.K., Hiralal, P., Unalan, H.E., Dalal, S.H., Covington, J.A., Milne, W.I., Gardner, J.W., Udrea, F., Pardo, M. & Sberveglieri, G., 2009. CMOS Alcohol Sensor Employing ZnO Nanowire Sensing Films. In *AIP Conference Proceedings*. AIP, pp. 119–122.
- Schwartz, M., Nguyen, T.C., Vu, X.T., Weil, M., Wilhelm, J., Wagner, P., Thoelen, R. & Ingebrandt, S., 2016. DNA detection with top-down fabricated silicon nanowire transistor arrays in linear operation regime. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 1519(6), pp.1510–1519.

- Segets, D., Gradl, J., Taylor, R.K., Vassilev, V. & Peukert, W., 2009. Analysis of Optical Absorbance Spectra for the Determination of ZnO Nanoparticle Size Distribution, Solubility, and Surface Energy. *ACS Nano*, 3(7), pp.1703–1710.
- Seitz, O., Fernandes, P.G., Tian, R., Karnik, N., Wen, H.-C., Stiegler, H., Chapman, R. a., Vogel, E.M. & Chabal, Y.J., 2011. Control and stability of self-assembled monolayers under biosensing conditions. *Journal of Materials Chemistry*, 21(12), p.4384.
- Serre, P., 2014. *Etude des propriétés structurales et électriques de réseaux aléatoires de nanofils de silicium. Application à la détection d'ADN*. Thèse de l'Université de Grenoble.
- Shiu, S.-C., Hung, S.-C., Chao, J.-J. & Lin, C.-F., 2009. Massive transfer of vertically aligned Si nanowire array onto alien substrates and their characteristics. *Applied Surface Science*, 255(20), pp.8566–8570.
- da Silva, L.F., Catto, A.C., Avansi, W., Cavalcante, L.S., Mastelaro, V.R., Andrés, J., Aguir, K. & Longo, E., 2016. Acetone gas sensor based on  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> nanorods obtained via a microwave-assisted hydrothermal route. *Journal of Alloys and Compounds*, 683, pp.186–190.
- Singh, M., Mulla, M.Y., Manoli, K., Magliulo, M., Ditaranto, N., Cioffi, N., Palazzo, G., Torsi, L., Santacroce, M. V., Di'Franco, C. & Scamarcio, G., 2015. Bio-functionalization of ZnO water gated thin-film transistors. In Intergovernmental Panel on Climate Change, ed. *2015 6th International Workshop on Advances in Sensors and Interfaces (IWASI)*. Cambridge: IEEE, pp. 261–265.
- Singh, M., Palazzo, G., Romanazzi, G., Suranna, G.P., Ditaranto, N., Di Franco, C., Santacroce, M.V., Mulla, M.Y., Magliulo, M., Manoli, K. & Torsi, L., 2014. Bio-sorbable, liquid electrolyte gated thin-film transistor based on a solution-processed zinc oxide layer. *Faraday Discuss.*, 174, pp.383–98.
- Snow, E.S. & Perkins, F.K., 2005. Capacitance and Conductance of Single-Walled Carbon Nanotubes in the Presence of Chemical Vapors. *Nano Letters*, 5(12), pp.2414–2417.
- Socrates, G., 1994. *Infrared characteristic group frequencies : tables and charts*, John Wiley and Sons, Ltd, Chichester.
- Stauffer, D. & Aharony, A., 1994. *Introduction to percolation theory* 2nd Revise., London: Taylor And Francis.
- Steinbach, A.M., Sandner, T., Mizaikoff, B. & Strehle, S., 2016. Gas phase silanization for silicon nanowire sensors and other lab-on-a-chip systems. *physica status solidi (c)*, 13(4), pp.135–141.
- Stetter, J.R. & Li, J., 2008. Amperometric Gas Sensors A Review. *Chemical Reviews*, 108(2), pp.352–366.
- Sysoev, V. V., Goschnick, J., Schneider, T., Strelcov, E. & Kolmakov, A., 2007. A gradient microarray electronic nose based on percolating SnO<sub>2</sub> nanowire sensing elements. *Nano Letters*, 7(10), pp.3182–8.
- Taylor, S., 2003. Impact of surface chemistry and blocking strategies on DNA microarrays. *Nucleic Acids Research*, 31(16), p.87e–87.
- ThermoScientific, 2007. *Epoxy silane protocol for DNA*,
- Tsukruk, V. V., Luzinov, I. & Julthongpiput, D., 1999. Sticky molecular surfaces: Epoxysilane self-assembled monolayers. *Langmuir*, 15(9), pp.3029–3032.
- Vashist, S.K., Lam, E., Hrapovic, S., Male, K.B. & Luong, J.H.T., 2014. Immobilization of Antibodies and Enzymes on 3-Aminopropyltriethoxysilane-Functionalized Bioanalytical Platforms for Biosensors

- and Diagnostics. *Chemical Reviews*, 114(21), pp.11083–11130.
- Volle, J.-N., Chambon, G., Sayah, A., Reymond, C., Fasel, N. & Gijs, M., 2003. Enhanced sensitivity detection of protein immobilization by fluorescent interference on oxidized silicon. *Biosensors and Bioelectronics*, 19(5), pp.457–464.
- Vu, X.T., GhoshMoulick, R., Eschermann, J.F., Stockmann, R., Offenh  usser, A. & Ingebrandt, S., 2010. Fabrication and application of silicon nanowire transistor arrays for biomolecular detection. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 144(2), pp.354–360.
- Wang, C.-C., Weng, Y.-C. & Chou, T.-C., 2007. Acetone sensor using lead foil as working electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 122(2), pp.591–595.
- Wang, L. & Gouma, P., 2013. Selective Crystal Structure Synthesis and Sensing Dependencies. In M. A. Carpenter, S. Mathur, & A. Kolmakov, eds. *Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors*. New York, NY: Springer New York, pp. 167–188.
- Wang, L., Teleki, A., Pratsinis, S.E. & Gouma, P.I., 2008. Ferroelectric WO<sub>3</sub> Nanoparticles for Acetone Selective Detection. *Chemistry of Materials*, 20(15), pp.4794–4796.
- Wang, X., 2012. Piezoelectric nanogenerators—Harvesting ambient mechanical energy at the nanometer scale. *Nano Energy*, 1(1), pp.13–24.
- Wang, Z.L., 2006. Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays. *Science*, 312(5771), pp.242–246.
- Wei, A., Pan, L. & Huang, W., 2011. Recent progress in the ZnO nanostructure-based sensors. *Materials Science and Engineering: B*, 176(18), pp.1409–1421.
- Wongwiriyan, W., Honda, S., Konishi, H., Mizuta, T., Ikuno, T., Ito, T., Maekawa, T., Suzuki, K., Ishikawa, H., Oura, K. & Katayama, M., 2005. Single-Walled Carbon Nanotube Thin-Film Sensor for Ultrasensitive Gas Detection. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(No. 16), pp.L482–L484.
- Wu, L., Li, S., He, W., Teng, D., Wang, K. & Ye, C., 2014. Automatic Release of Silicon Nanowire Arrays with a High Integrity for Flexible Electronic Devices. *Scientific Reports*, 4, p.3940.
- Wu, Q., Ma, W., Shi, R., Zhang, B., Mao, X. & Zheng, W., 2005. An Activated GOPS-poly-L-Lysine-Coated Glass Surface for the Immobilization of 60mer Oligonucleotides. *Engineering in Life Sciences*, 5(5), pp.466–470.
- Xiong, X. & Xia, M., 2012. Carbon Nanotube-based Ultra-sensitive Breath Acetone Sensor for Non-invasive Diabetes Diagnosis. , p.35.
- Xu, S. & Wang, Z.L., 2011. One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties. *Nano Research*, 4(11), pp.1013–1098.
- Ying, Z., Jiang, Y., Du, X., Xie, G., Yu, J. & Tai, H., 2008. Polymer coated sensor array based on quartz crystal microbalance for chemical agent analysis. *European Polymer Journal*, 44(4), pp.1157–1164.
- Yu, J.-B., Byun, H.-G., So, M.-S. & Huh, J.-S., 2005. Analysis of diabetic patient’s breath with conducting polymer sensor array. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 108(1–2), pp.305–308.
- Zebda, A., 2007. *Propriétés microstructurales et électriques d’électrodes d’oxydes SnO<sub>2</sub> et CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : application à la détection électrochimique directe de l’hybridation de l’ADN*. Thèse de l’Université de Grenoble.
- Zhang, D., Chava, S., Berven, C., Lee, S.K., Devitt, R. & Katkanant, V., 2010. Experimental study of electrical properties of ZnO nanowire random networks for gas sensing and electronic devices.

*Applied Physics A*, 100(1), pp.145–150.

Zhang, D., Liu, Z., Li, C., Tang, T., Liu, X., Han, S., Lei, B. & Zhou, C., 2004. Detection of NO<sub>2</sub> down to ppb Levels Using Individual and Multiple In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowire Devices. *Nano Letters*, 4(10), pp.1919–1924.

Zhou, J., Xu, N.S. & Wang, Z.L., 2006. Dissolving Behavior and Stability of ZnO Wires in Biofluids: A Study on Biodegradability and Biocompatibility of ZnO Nanostructures. *Advanced Materials*, 18(18), pp.2432–2435.

Zhou, Q., Chen, W., Xu, L. & Peng, S., 2013. Hydrothermal Synthesis of Various Hierarchical ZnO Nanostructures and Their Methane Sensing Properties. *Sensors*, 13(5), pp.6171–6182.

# Conclusion générale

Les nanonets de ZnO présentent un potentiel considérable pour une large variété d'applications car ils combinent à la fois les intérêts du ZnO (matériau semi-conducteur, stable à l'air, biocompatible...), des NFs (sensibilité, surface spécifique élevée...) et d'une structuration en réseau bidimensionnel (intégration aisée, bonne reproductibilité...).

L'objectif de ce travail de thèse était de développer des nanonets de ZnO en vue de les intégrer au sein de biocapteurs basés sur la détection électrique par effet de champ, en particulier des biocapteurs à ADN. Dans ce but, il était essentiel de bien maîtriser l'élaboration de ces nanonets, laquelle s'effectue en plusieurs étapes : (i) le dépôt de couches minces de germination de ZnO sur des substrats de silicium par *voie sol-gel*, (ii) la croissance de NFs de ZnO sur ces couches de germination par *synthèse hydrothermale*, et (iii) *l'assemblage par filtration sous vide* de ces NFs en nanonets de ZnO.

Dans un premier temps, des couches minces sol-gel de ZnO reproductibles et homogènes ont été élaborées. L'influence de certains paramètres du procédé (concentration du sol, nombre de dépôts, température de recuit) sur les propriétés morphologiques et structurales des couches minces a été étudiée en détail. Ces travaux ont permis de faire varier précisément et sur une large gamme les propriétés des couches minces. En particulier, les trois propriétés susceptibles d'influencer la croissance des NFs, à savoir, la taille moyenne de grains, le taux de recouvrement et le coefficient de texture selon l'axe  $\vec{c}$ , ont pu être contrôlées de façon sélective.

Dans un deuxième temps, des NFs de ZnO reproductibles et homogènes ont été synthétisés par croissance hydrothermale sur les couches minces de ZnO sans apport d'additifs chimiques. L'effet de différents paramètres du procédé de croissance (durée, nombre de répétitions, concentration de la solution, température de préchauffage du substrat) ainsi que l'influence de certaines propriétés de la couche mince de germination (taille moyenne de grains, taux de recouvrement, coefficient de texture selon l'axe  $\vec{c}$ ) sur les propriétés morphologiques des NFs ont été étudiées de manière approfondie. Ainsi, la morphologie des NFs (longueur, diamètre, facteur de forme, densité) a pu être précisément variée sur une large gamme. En particulier, des NFs longs (10  $\mu\text{m}$ ) et fins (25 nm) à facteur de forme élevé (400) ont été obtenus en vue de réaliser des nanonets sensibles à surface spécifique élevée. Par ailleurs, sur la base des résultats expérimentaux et de considérations thermodynamiques et cinétiques, un mécanisme de croissance des NFs de ZnO dans les différentes conditions étudiées a été développé.

Dans un troisième temps, des nanonets de ZnO reproductibles et homogènes ont été assemblés à partir des NFs de ZnO par un procédé de filtration sous vide. Les propriétés morphologiques des nanonets (longueur, diamètre et densité des NFs assemblés) ont pu être contrôlées de façon sélective en jouant sur le large spectre de NFs élaborés ainsi que sur les paramètres du procédé (volume de solution filtrée, concentration de NFs en solution). La biofonctionnalisation des nanonets avec de l'ADN a ensuite été étudiée. Deux protocoles de silanisation utilisant soit l'APTES, soit le GOPS ont été mis au point et ont abouti à des résultats encourageants mais restant à optimiser.

Enfin, les nanonets ont été intégrés au sein de dispositifs fonctionnels. Les premières caractéristiques électriques réalisées ont fourni des résultats prometteurs et des premiers essais de détection de l'acétone effectués dans le cadre du projet européen Nanonets2Sense ont montré le potentiel des nanonets de ZnO pour la réalisation de capteurs d'acétone.

En résumé, des nanonets de ZnO ont été élaborés de façon contrôlée suivant une procédure multi-étapes bas coût et industrialisable. A terme, ce travail ouvre la voie au développement de dispositifs à base de nanonets de ZnO très prometteurs pour de nombreuses applications telles que la détection de biomolécules, la détection de gaz, ou encore la photodétection, ce qui permettrait la réalisation d'une nouvelle génération de capteurs à la fois portables, rapides et sensibles.

Dans ce contexte, plusieurs études doivent encore être envisagées lors de travaux futurs. Dans un premier temps, il est essentiel d'acquérir une connaissance plus approfondie du comportement électrique des nanonets. Pour cela, une procédure de dépôt des contacts métalliques par photolithographie pourrait être mise au point afin de disposer de contacts parfaitement définis et plus reproductibles. Ensuite, des études plus poussées devraient être menées afin de déterminer l'influence de paramètres tels que la morphologie du nanonet, la distance interélectrode ou encore le recuit des contacts ou des jonctions NF-NF sur les caractéristiques électriques des nanonets. Ces études ouvriraient la voie à l'intégration des dispositifs à base de nanonets au sein de capteurs fonctionnels. En ce qui concerne plus particulièrement les biocapteurs à ADN, la fonctionnalisation des nanonets avec de l'ADN doit encore être améliorée, notamment le protocole GOPS très prometteur mais pour lequel les conditions de greffage de l'ADN sonde restent à optimiser. La détection électrique de l'hybridation de l'ADN pourrait ensuite être étudiée et exploitée pour des applications biomédicales. Concernant les capteurs d'acétone, il est prévu d'utiliser des bancs d'essais standardisés afin de mieux étudier la capacité des nanonets à détecter l'acétone. Ces perspectives de travail seront abordées par Fanny Morisot dans le cadre de sa thèse qui vient de débiter au sein du LMGP.

# Annexes

<b>Annexes .....</b>	<b>175</b>
A.1 Nanofils de ZnO.....	176
A.1.1 Protocole P0.....	176
A.1.2 Protocole P1.....	176
A.1.3 Protocole P2.....	176
A.1.4 Séchage supercritique .....	177
A.2 Techniques de caractérisation .....	178
A.2.1 Microscopie électronique à balayage.....	178
A.2.2 Microscopie électronique en transmission.....	180
A.2.3 Diffractométrie des rayons X.....	182
A.2.4 Analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles .....	185
A.2.5 Ellipsométrie spectroscopique .....	186
A.2.6 Spectrophotométrie en transmission.....	186
A.2.7 Spectroscopie ATR-FTIR.....	188
A.2.8 Microscopie en épifluorescence.....	189
A.2.9 Mesure d'angle de contact de l'eau .....	189
Références.....	191



Dans les annexes qui suivent, nous décrivons plus en détail les différentes procédures expérimentales utilisés dans ce travail et présentées brièvement dans le manuscrit, puis nous détaillons les techniques de caractérisation utilisées.

## **A.1 Nanofils de ZnO**

### **A.1.1 Protocole P0**

Des solutions aqueuses de 100 mL de nitrate de zinc hexahydraté (ZNH) et de HMTA à 50 mM sont chauffées séparément à 90°C à l'aide de plaques chauffantes. Lorsqu'après environ 20 minutes de montée en température, les solutions atteignent 90°C, elles sont mélangées. La concentration initiale en ZNH et en HMTA du mélange résultant est donc de 25 mM.

Un substrat de silicium recouvert d'une couche mince de ZnO et fixé sur un porte-échantillon en téflon est ensuite immergé dans le bain et le tout est placé dans une étuve à 90°C pendant 6h. La croissance des NFs de ZnO a alors lieu. Le porte-échantillon permet de positionner le substrat de manière horizontale par rapport au fond du bécher, face recouverte orientée vers le bas afin d'éviter que des cristaux de ZnO issus de la nucléation homogène ne se déposent à sa surface.

A la fin de la croissance, l'échantillon est rincé avec de l'eau déionisée et séché sous flux d'azote à l'aide d'une soufflette.

### **A.1.2 Protocole P1**

Des solutions aqueuses de 100 mL de ZNH et de HMTA à 50 mM sont mélangées à température ambiante. Le mélange résultant, dont la concentration initiale en ZNH et en HMTA est donc de 25 mM, est ensuite chauffé à 90°C à l'aide d'une plaque chauffante (IKA C-MAG HS7) munie d'un système d'autorégulation en température (IKA ETS D5). La montée en température dure environ 20 minutes.

Lorsque la solution atteint 90°C, l'agitation magnétique est mise en route et l'échantillon, fixé sur un porte-échantillon en téflon, est immergé dans le bain pendant 3h. La géométrie du porte-échantillon a été optimisée par rapport à celui utilisé dans le protocole P0. Il permet désormais d'orienter le substrat à 45° par rapport au fond du bécher (face recouverte toujours tournée vers le bas) afin d'éviter que des bulles de gaz libérées par la solution au cours de la croissance ne s'accumulent à sa surface et ne perturbent la croissance.

A la fin de la croissance, l'échantillon est rincé avec de l'eau déionisée et séché sous flux d'azote à l'aide d'une soufflette.

Pour certains échantillons, plusieurs croissances ont été effectuées. Dans ce cas, la procédure décrite ci-dessus a été répétée à l'identique pour chaque nouveau bain avec rinçage et séchage de l'échantillon à chaque changement de bain.

### **A.1.3 Protocole P2**

L'échantillon est d'abord fixé sur le même porte-échantillon optimisé que pour le protocole P1 et est placé dans un bécher vide. Le tout est préchauffé à 130°C dans une étuve pendant 1h.

En parallèle, des solutions aqueuses de 100 mL de ZNH et de HMTA à 2 mM sont chauffées séparément à 90°C à l'aide de plaques chauffantes autorégulées. Lorsqu'après environ 20 minutes de montée en température, les solutions atteignent 90°C, elles sont mélangées. La concentration initiale en ZNH et en HMTA du mélange résultant est donc de 1 mM.

L'échantillon est alors sorti de l'étuve à 130°C et est rapidement immergé dans le bain où il est laissé pendant 3h.

A la fin de la croissance, l'échantillon est rincé avec de l'eau déionisée. Puis, il est séché soit sous flux d'azote, soit à l'aide d'un sécheur supercritique comme détaillé ci-après.

Dans le cas de multi-croissances, un nouveau bain est préparé de façon identique et l'échantillon est directement transféré de l'ancien vers le nouveau bain sans être séché.

### A.1.4 Séchage supercritique

Les NFs obtenus avec le protocole P2 présentant un facteur de forme élevé, ils sont très sensibles aux forces de capillarité entrant en jeu lors du séchage et s'agglomèrent sous forme d'amas de NFs distordus. Afin de réduire ces effets, un séchage supercritique des NFs a été réalisé.

Après croissance des NFs, l'échantillon est rincé avec de l'eau déionisée, puis conservé dans un bécher d'isopropanol. Il est ensuite placé dans un second bain d'isopropanol au sein d'un sécheur supercritique Tousimis automegasamdri 815B (Figure A-1a). L'enceinte du sécheur est fermée hermétiquement et mise sous pression. Puis, on fait circuler du CO<sub>2</sub> liquide dans l'enceinte afin de diluer progressivement l'isopropanol. Lorsque le CO<sub>2</sub> liquide a complètement remplacé l'isopropanol, la température et la pression de l'enceinte sont ajustées de manière à ce que le CO<sub>2</sub> passe à l'état supercritique, puis à l'état gazeux. Cette méthode permet ainsi de contourner la transition de phase liquide/gaz et les effets de capillarité associés en passant par l'état supercritique (Figure A-1b). Après ce séchage, les NFs ne se distordent plus et il est possible de mesurer leur longueur par microscopie électronique à balayage.

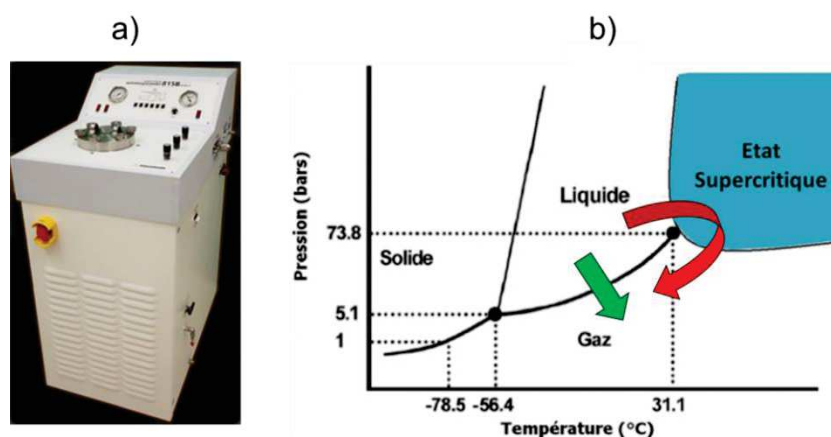


Figure A-1 : a) Sécheur supercritique Tousimis automegasamdri 815B. b) Diagramme de phase du CO<sub>2</sub>. Le séchage supercritique (flèche rouge) permet de passer de l'état liquide à gazeux en évitant la transition de phase liquide/gaz (flèche verte)<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Graphique adapté de <http://oceans-co2.e-monsite.com/pages/comprendre-les-processus-en-jeu.html>

## A.2 Techniques de caractérisation

### A.2.1 Microscopie électronique à balayage

#### A.2.1.1 Présentation

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une des techniques de caractérisation les plus utilisées en sciences des matériaux. Elle permet d'observer la surface d'un échantillon avec une résolution de l'ordre du nanomètre en la balayant avec un faisceau d'électrons.

Le principe de fonctionnement d'un MEB est illustré sur la Figure A-2. Un canon à électrons génère un faisceau d'électrons qui sont accélérés en direction de l'échantillon à l'aide d'un champ électrique créé par une haute tension de l'ordre de 5 à 30 kV. Une succession de diaphragmes, de lentilles et de bobines électromagnétiques situés dans la colonne du MEB permettent de contrôler précisément le diamètre, l'alignement ou encore la trajectoire du faisceau. La colonne fonctionne sous vide secondaire afin d'assurer un libre parcours moyen des électrons suffisant pour atteindre l'échantillon.

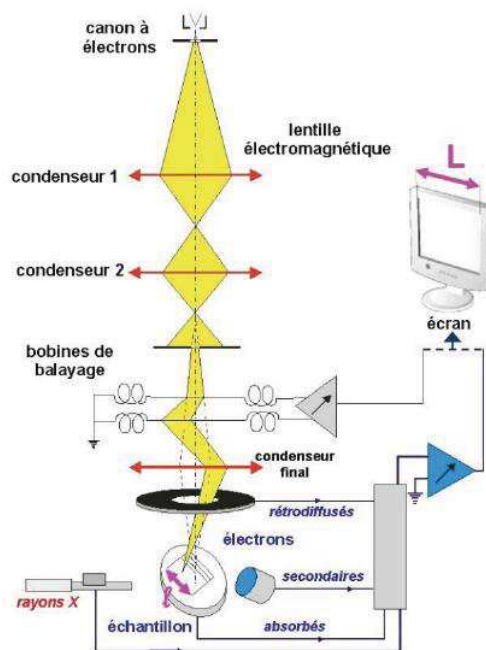


Figure A-2 : Principe de fonctionnement d'un MEB<sup>2</sup>.

L'interaction entre les électrons incidents ou « primaires » et les atomes de l'échantillon produit des signaux qui donnent des informations sur la composition et la morphologie de l'échantillon. Par exemple, les électrons primaires peuvent être rétrodiffusés par les atomes mais peuvent aussi leur arracher des électrons dits « secondaires » ou provoquer l'émission de rayons X. La détection des électrons rétrodiffusés ou secondaires à l'aide de détecteurs spécifiques permet d'obtenir une image en niveaux de gris de la surface de l'échantillon. Chaque pixel de l'image correspond à un point de la

<sup>2</sup> Schéma tiré de <http://excerpts.numilog.com/books/9782759800827.pdf>

surface balayée par le faisceau et le niveau de gris du pixel est associé à l'intensité du signal généré par les électrons rétrodiffusés ou secondaires.

Dans le cas des électrons rétrodiffusés, l'intensité du signal détecté dépend principalement de la composition de l'échantillon, les atomes les plus lourds induisant une rétrodiffusion plus importante des électrons. L'image obtenue fournit donc plutôt un contraste chimique. Dans le cas des électrons secondaires, du fait de leur faible énergie, l'intensité du signal détecté est fortement influencée par la morphologie de l'échantillon. L'image obtenue fournit donc plutôt un contraste topographique.

Dans ce travail, la microscopie électronique à balayage a été utilisée pour caractériser la morphologie des couches minces, des NFs et des nanonets de ZnO. Pour la majorité des échantillons, deux instruments MEB ont été utilisés (en mode électrons secondaires) : un MEB FEG environnemental FEI Quanta 250 et un MEB FEG Hitachi S4100. Un MEB FEG Zeiss Ultra 55 plus performant a également été utilisé afin de réaliser les vues en coupe à fort grossissement des couches minces de ZnO (cf. chapitre 2).

### A.2.1.2 Analyse des images MEB

L'analyse des images MEB à l'aide du logiciel ImageJ permet d'extraire différents paramètres morphologiques :

- Pour les couches minces de ZnO : la taille moyenne de grains ou le taux de recouvrement de surface
- Pour les NFs de ZnO : leur longueur apparente, leur diamètre moyen ou leur densité de surface
- Pour les nanonets de ZnO : la longueur et le diamètre des NFs ou le taux de recouvrement de surface.

La détermination du taux de recouvrement de surface (des couches minces ou des nanonets) et de la taille moyenne de grains nécessite en particulier quelques étapes d'analyse d'image.

Ainsi, le taux de recouvrement de surface des couches minces et des nanonets a été évalué en transformant les images MEB en niveaux de gris en images en noir et blanc, c'est-à-dire en effectuant une binarisation des images de façon à ne faire apparaître que les grains/NFs en noir (Figure A-3). Cette étape consiste à définir un niveau de gris « seuil » en-dessous ou au-dessus duquel les pixels sont noirs ou blancs. Le taux de recouvrement peut alors être estimé en mesurant à l'aide du logiciel le taux de pixels noirs par rapport au nombre total de pixels.

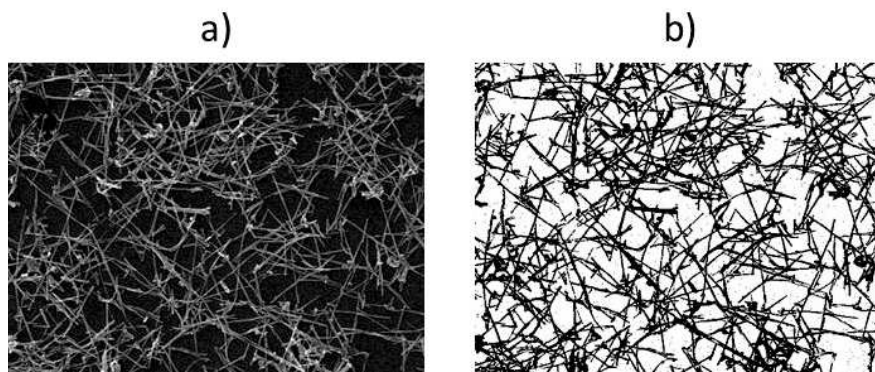


Figure A-3 : Image MEB d'un nanonet de ZnO (a) avant traitement et (b) après binarisation de l'image à l'aide du logiciel ImageJ.

Afin d'évaluer la taille moyenne de grains des couches minces de ZnO en prenant en compte un minimum d'une centaine de grains, les images MEB en vue de dessus ont été analysées en utilisant une macro adaptée de celle développée par Ralph Sperling (« Particle Size Analyzer »)<sup>3</sup>. Les images sont d'abord pré-traitées en ajustant le contraste et la brillance et en appliquant des filtres spécifiques. Puis, les images sont binarisées de façon à ne faire apparaître que les grains en noir. Ensuite, une étape de segmentation permet de séparer les grains légèrement en contact. Enfin, le logiciel calcule l'aire projetée de chaque grain à partir de laquelle on déduit la taille de grains, définie comme le diamètre équivalent d'un cercle de même aire que le grain considéré. Ainsi, la macro permet d'évaluer en quelques secondes la distribution en taille des grains et la taille moyenne de grains (Figure A-4).

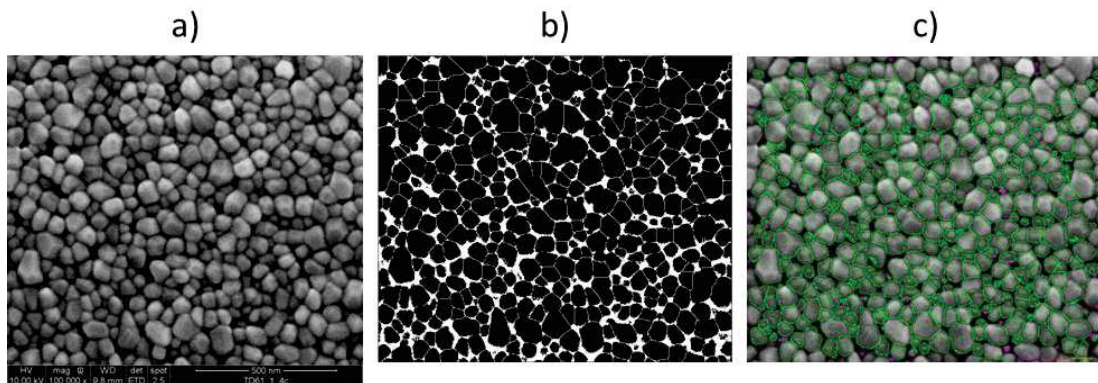


Figure A-4 : Image MEB d'une couche mince de ZnO (a) avant traitement, (b) après des étapes de binarisation et de segmentation et (c) après analyse des grains (entourés en vert) à l'aide du logiciel ImageJ.

## A.2.2 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de caractérisation qui, comme son nom l'indique, consiste à transmettre un faisceau d'électrons à travers un échantillon. Elle permet une analyse fine de la structure cristallographique et de la morphologie d'un échantillon. Sa résolution est de l'ordre de 0,1 nm (échelle atomique) et est donc supérieure à celle du MEB. L'échantillon observé doit être très mince (pas plus de quelques centaines de nanomètres) afin que le faisceau d'électrons puisse être transmis. Une préparation de l'échantillon est en général nécessaire afin de l'amincir.

Le principe de fonctionnement d'un MET est illustré sur la Figure A-5. Un canon à électrons génère un faisceau d'électrons qui sont accélérés en direction de l'échantillon à l'aide d'une haute tension de l'ordre de 100 à 300 kV. De manière similaire au MEB, le faisceau traverse la colonne du MET constituée d'un ensemble de diaphragmes, de lentilles et de bobines électromagnétiques qui permettent de contrôler précisément le diamètre, l'alignement ou encore la trajectoire du faisceau. Différentes interactions ont ensuite lieu entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon produisant divers signaux : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons transmis directement, électrons diffractés ou encore rayons X. Dans cette technique, les signaux transmis sont

<sup>3</sup> <http://code.google.com/p/psa-macro>

considérés, notamment les électrons transmis directement ou diffractés par les atomes. Suivant le plan d'observation, différentes images peuvent être obtenues :

- Image en champ clair : En se plaçant dans le plan image et en utilisant un diaphragme afin de ne sélectionner que les électrons directement transmis, une image en niveau de gris de l'échantillon est formée. Le contraste dépend de nombreux paramètres tels que la densité, l'épaisseur ou la nature chimique de l'échantillon. Les images en haute résolution sont obtenues en sélectionnant les électrons transmis et diffractés.
- Image en champ sombre : En se plaçant dans le plan image et en utilisant un diaphragme afin de ne sélectionner que les électrons diffractés dans une direction spécifique, une image en niveau de gris de l'échantillon est formée. Ces images peuvent permettre de révéler des défauts cristallins ou des zones d'orientations cristallographiques identiques.
- Cliché de diffraction : En se plaçant dans le plan focal, on peut observer des taches claires dues à la diffraction des électrons par les atomes du matériau (si celui-ci est cristallin). Le cliché obtenu nous renseigne sur la structure cristallographique de l'échantillon.

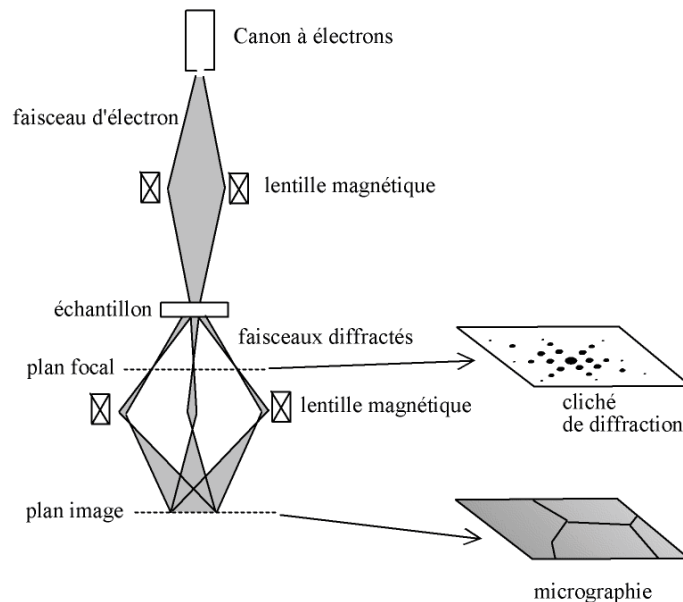


Figure A-5 : Principe de fonctionnement d'un MET<sup>4</sup>.

Dans ce travail, un MET haute résolution JEOL-2010, doté d'un canon en LaB<sub>6</sub> et opéré à 200 keV, a été utilisé pour caractériser des NFs de ZnO ayant poussé sur des couches minces de ZnO (cf. chapitre 3). Afin de pouvoir être observés, les échantillons ont été amincis par polissage mécanique, complété par un polissage ionique.

La préparation et la caractérisation des échantillons ont été réalisées par Laetitia Rapenne, ingénieur de recherche au LMGP.

<sup>4</sup> Schéma tiré de <http://deuns.chez.com/sciences/matiere/met.html>

## A.2.3 Diffractométrie des rayons X

### A.2.3.1 Principe

La diffractométrie des rayons X (DRX) est une technique permettant de caractériser la structure cristalline d'un matériau. Le principe de la technique consiste à bombarder l'échantillon avec un faisceau monochromatique de rayons X d'angle d'incidence  $\theta$  variable (Figure A-6). Les rayons X sont alors diffractés par les atomes constituant le matériau et sont collectés par un détecteur placé à un angle  $\theta$  par rapport à l'échantillon ou  $2\theta$  par rapport au faisceau incident (configuration Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$ ). Des phénomènes d'interférence se produisent entre les rayons diffractés par les plans  $(hkl)$  de distance interréticulaire  $d_{hkl}$ . Ces interférences sont destructives pour la plupart des angles d'incidence  $\theta$  excepté pour certaines directions spécifiques pour lesquelles les interférences sont constructives. Les angles d'incidence  $\theta_{hkl}$  correspondant aux interférences constructives sont donnés par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda$$

Où :

$d_{hkl}$  : distance interréticulaire entre des plans  $(hkl)$

$\theta_{hkl}$  : angle d'incidence du faisceau pour lequel les interférences sont constructives

$n$  : nombre entier ( $> 0$ )

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X. Dans notre cas, les rayons X sont générés en bombardant d'électrons une cible en cuivre qui émet par fluorescence X des photons de longueur d'onde  $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$  (radiation  $K_{\alpha_1}$  du cuivre).

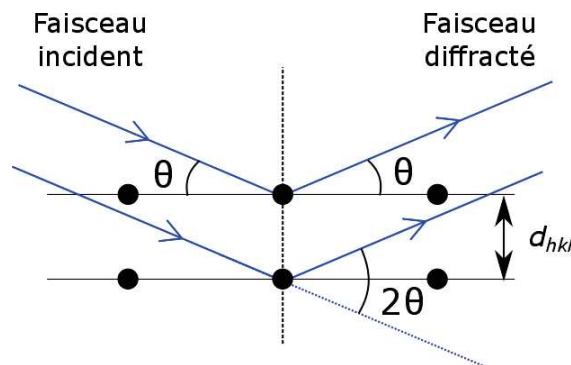


Figure A-6: La loi de Bragg montre que pour une longueur d'onde et une distance interréticulaire données, les rayons X diffractés entrent en conditions d'interférences constructives pour un angle d'incidence  $\theta$  donné.

A l'aide du détecteur, l'intensité du faisceau diffracté est mesurée en fonction de l'angle d'incidence. On obtient alors un diffractogramme présentant des pics de diffraction pour certains angles qui sont, d'après la loi de Bragg, associés à des plans cristallographiques  $(hkl)$  donnés.

Dans ce travail, un diffractomètre Bruker D8 Advance en configuration Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$  a été utilisé pour analyser les propriétés structurales des couches minces et des NFs de ZnO. Ces mesures ont été réalisées par Hervé Roussel, ingénieur de recherche au LMGP. Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un intervalle d'angle  $2\theta$  compris entre  $30$  et  $40^\circ$  afin de minimiser la durée d'acquisition. Cet intervalle comprend les trois pics de diffraction principaux du ZnO, (100), (002) et (101) d'après la fiche ICDD 00-036-1451.

Un exemple typique de diffractogramme DRX d'une couche mince de ZnO déposée sur un substrat de silicium orienté (100) est illustré sur la Figure A-7. On note la présence des trois pics de diffraction du ZnO ainsi que celle d'un pic de diffraction autour de 33° correspondant au plan (200) du substrat de silicium [Zaumseil 2015].

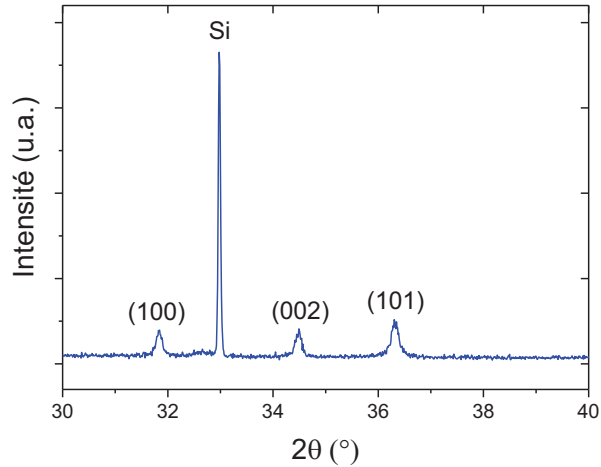


Figure A-7: Exemple de diffractogramme DRX d'une couche mince de ZnO déposée sur un substrat de silicium orienté (100).

A partir des diffractogrammes obtenus, deux propriétés structurales importantes des couches minces de ZnO ont été extraites : le coefficient de texture selon l'axe  $\vec{c}$  et la taille de cristallites.

### A.2.3.2 Coefficient de texture

Le coefficient de texture est un paramètre permettant d'évaluer l'orientation cristallographique préférentielle des grains de la couche mince. Dans ce travail, nous nous sommes en particulier intéressés à l'orientation des grains selon l'axe  $\vec{c}$ , laquelle est susceptible d'influencer l'orientation des NFs de ZnO poussant selon cet axe.

Le coefficient de texture selon l'axe  $\vec{c}$  a été calculé par la méthode de Harris [Harris 1952] :

$$C_{002} = \frac{\frac{I_{002}}{I_{002}^{\circ}}}{\frac{1}{N} * \sum \frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^{\circ}}} = \frac{\frac{I_{002}}{44}}{\frac{1}{3} * \left( \frac{I_{100}}{57} + \frac{I_{002}}{44} + \frac{I_{101}}{100} \right)}$$

Où :

$C_{002}$  : Coefficient de texture selon l'axe  $\vec{c}$  exprimé en % (en le multipliant par 100/3).

$I_{hkl}$  : Aire nette du pic ( $hkl$ ) considéré.

$I_{hkl}^{\circ}$  : Intensité du pic ( $hkl$ ) considéré pour une poudre de ZnO d'après la fiche ICDD 00-036-1451, en % du plus grand pic :  $I_{100}^{\circ} = 57$  ;  $I_{002}^{\circ} = 44$  ;  $I_{101}^{\circ} = 100$ .

$N$  : Nombre de pics considérés. Ici,  $N = 3$ .

Cette méthode repose sur la comparaison entre les pics expérimentaux obtenus avec la couche de ZnO et ceux du diffractogramme d'une poudre de ZnO pour laquelle, par définition, l'orientation des grains est aléatoire. D'après la formule ci-dessus, le coefficient de texture selon l'axe  $\vec{c}$  vaut 100 % si



tous les grains sont orientés selon l'axe  $\vec{c}$ , 33 % si les grains sont aléatoirement orientés comme dans le cas d'une poudre, et 0 % si aucun grain n'est orienté selon l'axe  $\vec{c}$ .

### A.2.3.3 Taille de cristallites

La taille des cristallites perpendiculairement au substrat, qu'il ne faut pas confondre avec la taille de grains évaluée par MEB et prise parallèlement au substrat, a été calculée à partir du pic (002) en utilisant la loi de Scherrer. Cette dernière permet d'extraire la taille de cristallites à partir de la largeur des pics de diffraction.

Les pics de diffraction présentent en effet une certaine largeur expérimentale  $\beta_{exp}$ . Cet élargissement est dû à trois causes principales [Hammond 2001] :

- A la taille de cristallites ( $\beta_s$ ) : Comme le décrit la loi de Scherrer, les pics de diffraction s'élargissent lorsque la taille de cristallites diminue. Typiquement, cet élargissement commence à être visible lorsque la taille de cristallites est inférieure à 100-200 nm.
- A des microdéformations non-homogènes ( $\beta_d$ )
- A l'erreur instrumentale ( $\beta_{ins}$ )

L'élargissement dû à d'éventuelles microdéformations ( $\beta_d$ ) ne peut pas être distingué de celui dû aux cristallites ( $\beta_s$ ). En revanche, l'élargissement dû à l'erreur instrumentale ( $\beta_{ins}$ ) peut être déterminé à partir de la largeur du pic du substrat de silicium.

La loi de Scherrer s'exprime de manière générale par [Hammond 2001; Langford 1978] :

$$t_{002} = \frac{K\lambda}{\beta \times \cos(\theta_{002})}$$

Où :

$t_{002}$  : taille de cristallites déterminée à partir du pic (002).

$K$  : facteur correctif (« constante de Scherrer »).

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X,  $\lambda(\text{Cu } K_{\alpha_1}) = 1,540598 \text{ \AA}$ .

$\beta$  : largeur corrigée du pic (002) prenant en compte  $\beta_s$  et  $\beta_d$ , exprimée en radians.

$\theta_{002}$  : position du pic (002) en radians.

La définition de la largeur du pic dépend de son allure qui peut être de type Lorentzien ou Gaussien. La loi de Scherrer peut alors prendre deux formes [Klug 1974; Zhang 2003; Balzar 1999] :

Cas 1 : Le pic est de type Lorentzien :

$\beta_{exp}$  s'exprime par :  $\beta_{exp} = \beta_s + \beta_d + \beta_{ins} = \beta + \beta_{ins}$  (en notant  $\beta = \beta_s + \beta_d$ ).

On obtient donc :  $\beta = \beta_{exp} - \beta_{ins}$

La largeur  $\beta_{exp}$  est définie comme la largeur intégrale du pic (002) ou « integral breadth » (IB). Elle correspond à la largeur du rectangle de même aire et de même hauteur que le pic. De même,  $\beta_{ins}$  est définie comme la largeur intégrale du pic du Si. Par ailleurs, le facteur  $K$  est pris égal à 1. On obtient alors la formule suivante :

$$t_{002\_IB} = \frac{1 \times \lambda}{(\beta_{exp} - \beta_{ins}) \times \cos(\theta_{002})} = \frac{\lambda}{(IB_{002} - IB_{Si}) \times \cos(\theta_{002})}$$

Cas 2 : Le pic est de type Gaussien :

$\beta_{exp}$  s'exprime par :  $\beta_{exp}^2 = \beta_s^2 + \beta_d^2 + \beta_{ins}^2 = \beta^2 + \beta_{ins}^2$  (en notant  $\beta^2 = \beta_s^2 + \beta_d^2$ ).

On obtient donc :  $\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{ins}^2}$

La largeur  $\beta_{exp}$  est définie comme la largeur à mi-hauteur du pic ou « full width at half maximum » (FWHM). De même,  $\beta_{ins}$  est définie comme la largeur à mi-hauteur du pic du Si. Par ailleurs, le facteur  $K$  est pris égal à 0,9. On obtient alors la formule suivante :

$$t_{002\_FWHM} = \frac{0,9 \times \lambda}{\sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{ins}^2} \times \cos(\theta_{002})} = \frac{0,9 \times \lambda}{\sqrt{FWHM_{002}^2 - FWHM_{Si}^2} \times \cos(\theta_{002})}$$

Ces deux méthodes, IB et FWHM, ont été utilisées pour calculer la taille de cristallites des couches minces de ZnO comme présenté dans le chapitre 2.

#### A.2.4 Analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer les variations de masse d'un échantillon au cours d'un traitement thermique. L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste quant à elle à mesurer la différence de température entre un échantillon et un témoin inerte au cours d'un traitement thermique. L'observation d'une différence de température est révélatrice de réactions exothermiques (libération de chaleur) telles qu'une cristallisation ou une combustion, ou endothermiques (absorption de chaleur) telles qu'une évaporation ou certaines réactions de décomposition.

Dans ce travail, un appareil SETSYS Evolution de SETARAM a été utilisé. Des analyses ATG et ATD ont été réalisées sur un gel obtenu après séchage à 90°C pendant 15h d'un sol à 1 M afin d'étudier son comportement lors d'un traitement thermique (cf. chapitre 2). Pour cela, une masse de 48 mg du gel séché a été déposée à l'intérieur d'une nacelle en alumine elle-même placée dans l'enceinte étanche de l'appareil. La nacelle est reliée à un module de pesée permettant de mesurer les variations de masse. L'échantillon a ensuite été soumis à une rampe de température de 5°C/min de 20 à 600°C sous air tandis que les mesures de variations de masse et de différences de température sont enregistrées au cours du temps. Cette montée en température a été effectuée une seconde fois sans sortir l'échantillon afin de « faire le blanc », c'est-à-dire afin de s'affranchir des phénomènes réversibles se produisant pendant le traitement thermique.

Des analyses ATG ont également été menées sur un film mince xérogel obtenu après dépôt par spin-coating d'un sol à 1 M sur un substrat de silicium de 3x3 cm<sup>2</sup> (cf. chapitre 2). Des morceaux du substrat ont été placés dans une nacelle constituée de fils de platine tressés. Cette configuration ne permet pas de réaliser d'analyse ATD simultanément. Les substrats ont ensuite été soumis aux mêmes conditions de traitement thermique que le gel séché.

### A.2.5 Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique de caractérisation optique rapide et non-destructive permettant de caractériser les propriétés opto-géométriques de couches minces, notamment leur épaisseur, leur indice de réfraction et éventuellement leur coefficient d'absorption (négligeable dans le visible pour ZnO). Le principe de l'ellipsométrie consiste à envoyer un faisceau lumineux monochromatique polarisé en direction de la surface de l'échantillon et à analyser le changement de l'état de polarisation du faisceau lumineux après réflexion sur la couche mince. L'ellipsomètre mesure ainsi pour chaque longueur d'onde les paramètres angulaires  $\psi$  et  $\Delta$  caractérisant la polarisation du faisceau réfléchi. L'ajustement des courbes expérimentales obtenues à l'aide d'un modèle et d'un algorithme appropriés permet de remonter à l'épaisseur et à l'indice de réfraction de la couche mince.

Dans ce travail, un ellipsomètre spectroscopique Horiba Scientific Auto SE a été utilisé pour mesurer l'indice de réfraction à 633 nm et l'épaisseur de couches minces de ZnO déposées sur des substrats de silicium. Afin d'extraire ces valeurs, les données spectrales acquises sur une plage de 400-1000 nm ont été ajustées à l'aide du modèle empirique de Sellmeier. En effet, il a été démontré que ce modèle décrit correctement la courbe de dispersion de couches minces de ZnO dans la plage spectrale considérée [Liu 2006].

### A.2.6 Spectrophotométrie en transmission

Le principe de la spectrophotométrie en transmission consiste à envoyer un faisceau lumineux monochromatique d'intensité  $I_0$  à travers un matériau solide ou liquide et à mesurer l'intensité  $I$  du faisceau transmis afin d'évaluer l'absorbance  $A$  du matériau, laquelle s'exprime par :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Dans le cas d'une solution liquide, l'absorbance mesurée est proportionnelle à la concentration des espèces absorbantes diluées dans la solution comme le décrit la loi de Beer-Lambert.

Dans ce travail, la spectrophotométrie en transmission a été utilisée afin de mesurer l'absorbance de suspensions aqueuses de NFs de ZnO et d'évaluer ainsi la concentration de NFs en suspension (cf. chapitre 4). La mesure d'absorbance est effectuée de la manière suivante. Après dispersion des NFs dans de l'eau déionisée, un volume de 300  $\mu\text{L}$  de solution est prélevé et versé dans un puit d'une plaque de 96 puits Greiner Bio-One. La plaque est ensuite placée dans un spectromètre d'absorption TECAN Infinite M1000 (Figure A-8) qui enregistre le spectre d'absorbance de la solution sur une plage de longueur d'onde variant de 230 à 1000 nm par pas de 2 nm. Le spectre d'un volume identique d'eau déionisée est également enregistré afin de soustraire le spectre de l'eau au spectre de la solution de NFs et ainsi déterminer uniquement la contribution des NFs.

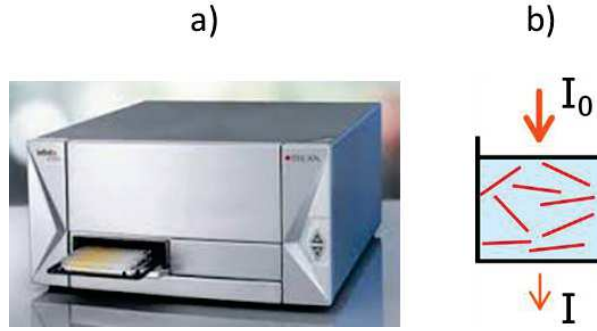


Figure A-8 : a) TECAN Infinite M1000 ; b) Représentation schématique du principe de mesure de l'absorbance d'une solution de NFs.

Comme cela a été présenté dans le chapitre 4, l'absorbance d'une solution de NFs peut s'exprimer par :

$$A_{NF} = k \cdot \frac{N_{NF}}{V_{mesure}} \cdot e_{NF}$$

Où  $k$  est une constante,  $N_{NF}$  le nombre de NFs dans le volume  $V_{mesure}$ , et  $e_{NF}$  l'épaisseur moyenne de matière solide traversée par le faisceau lumineux. Pour des NFs de dimensions données (longueur  $L$ , diamètre  $d_{NF}$ ), l'épaisseur de matière solide traversée par le faisceau lumineux pour chaque NF dépend de l'orientation du NF par rapport au faisceau, comme illustré sur la Figure A-9.

Ainsi, dans la zone 1 de la Figure A-9, l'épaisseur traversée s'exprime par :

$$e(\theta) = \frac{d_{NF}}{\cos \theta} \quad \text{pour } \theta \in [0; \theta_{lim}], \text{ où } \theta_{lim} = \arctan \frac{L}{d_{NF}}$$

Dans la zone 2 de la Figure A-9, l'épaisseur traversée s'exprime par :

$$e(\theta) = \frac{L}{\sin \theta} \quad \text{pour } \theta \in [\theta_{lim}; \frac{\pi}{2}], \text{ où } \theta_{lim} = \arctan \frac{L}{d_{NF}}$$

De manière plus générale, l'épaisseur moyenne de matière solide traversée par le faisceau lumineux s'exprime par :

$$\begin{aligned} e_{NF} &= \frac{1}{\pi} \times \int_0^{\frac{\pi}{2}} e(\theta) d\theta \\ \Leftrightarrow e_{NF} &= \frac{2}{\pi} \times \left[ \int_0^{\theta_{lim}} \frac{d_{NF}}{\cos \theta} d\theta + \int_{\theta_{lim}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{L}{\sin \theta} d\theta \right] \\ \Leftrightarrow e_{NF} &= \frac{2}{\pi} \times \left[ d_{NF} \times \ln \left( \frac{\sqrt{L^2 + d_{NF}^2} + L}{d_{NF}} \right) + L \times \ln \left( \frac{\sqrt{L^2 + d_{NF}^2} + d_{NF}}{L} \right) \right] \end{aligned}$$

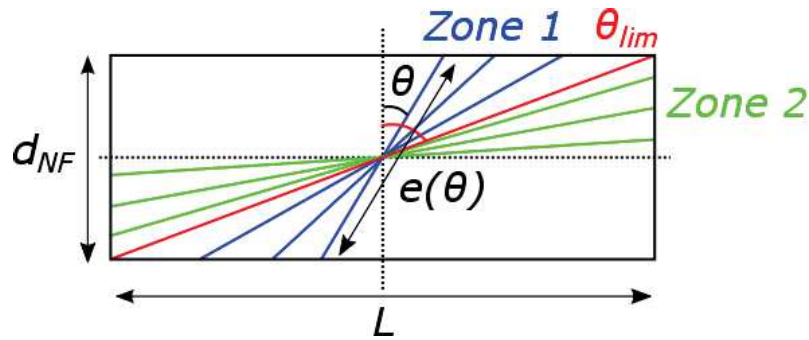


Figure A-9 : Représentation schématique des différents rayons lumineux pouvant traverser un NF de longueur  $L$  et de diamètre  $d_{NF}$  selon l'orientation du NF.

### A.2.7 Spectroscopie ATR-FTIR

La spectroscopie infrarouge est une technique qui permet d'identifier des composés en analysant les longueurs d'onde absorbées par les liaisons chimiques de ces composés. Le principe consiste à envoyer un faisceau de lumière infrarouge sur l'échantillon. Les liaisons chimiques des molécules de l'échantillon possèdent des fréquences de vibration associées à des niveaux d'énergie discrets et absorbent à des longueurs d'onde spécifiques dans le domaine de l'infrarouge. L'analyse de la quantité d'énergie absorbée pour chaque longueur d'onde renseigne alors sur la structure moléculaire de l'échantillon.

Dans ce travail, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflectance totale atténuée (ATR-FTIR) a été utilisée afin de confirmer la présence de l'organosilane GOPS en surface d'un substrat de silicium. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Vertex 70v de Bruker. Un faisceau de lumière infrarouge est envoyé à travers un cristal de germanium sur lequel est posé l'échantillon (Figure A-10). L'angle d'incidence du faisceau ainsi que l'indice de réfraction élevé du cristal conduisent à la réflexion totale du faisceau sur le cristal. Lors de la réflexion, une onde évanescente pénètre à la surface de l'échantillon et interagit avec les molécules le constituant. Le faisceau est ensuite capté par un détecteur. L'acquisition des spectres IR et leur traitement sont effectués à l'aide du logiciel OPUS.

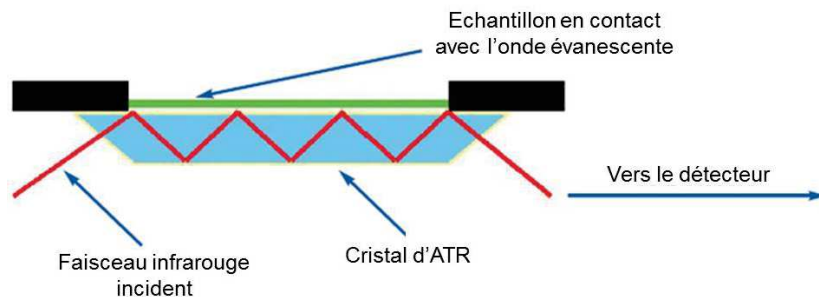


Figure A-10 : Représentation schématique du principe de la spectroscopie ATR-FTIR<sup>5</sup>.

<sup>5</sup> Schéma adapté de <http://forensicpedia.blogspot.com/2015/02/forensic-instruments-atr-ftir.html>

## A.2.8 Microscopie en épifluorescence

La microscopie en épifluorescence est une technique de microscopie optique permettant d'observer des signaux fluorescents. Dans ce travail, elle a été utilisée afin d'observer le marqueur fluorescent, la cyanine Cy3, présent sur l'ADN cible et valider le protocole d'hybridation de l'ADN.

Le principe de cette technique, illustré sur la Figure A-11, consiste à exciter le fluorophore avec un faisceau lumineux monochromatique (représenté en bleu) qui va être absorbé et provoquer l'émission d'un signal de fluorescence (représenté en vert). Des filtres placés à l'intérieur d'un cube dichroïque permettent de sélectionner les longueurs d'onde d'excitation et d'émission souhaitées. Par exemple, pour le Cy3, les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont respectivement de 550 et 570 nm. Un miroir dichroïque permet de diriger les faisceaux d'excitation et d'émission respectivement vers l'échantillon et vers le capteur. Suivant le type de fluorophore que l'on souhaite observer, un cube dichroïque spécifique est utilisé.

Dans ce travail, nous avons utilisé un microscope Olympus BX41M couplé à une lampe à mercure de 100 W et doté d'une caméra SPOT-RT monochrome de Diagnostic Instruments. L'acquisition des images fournies par la caméra est effectuée à l'aide du logiciel Image-Pro Plus.

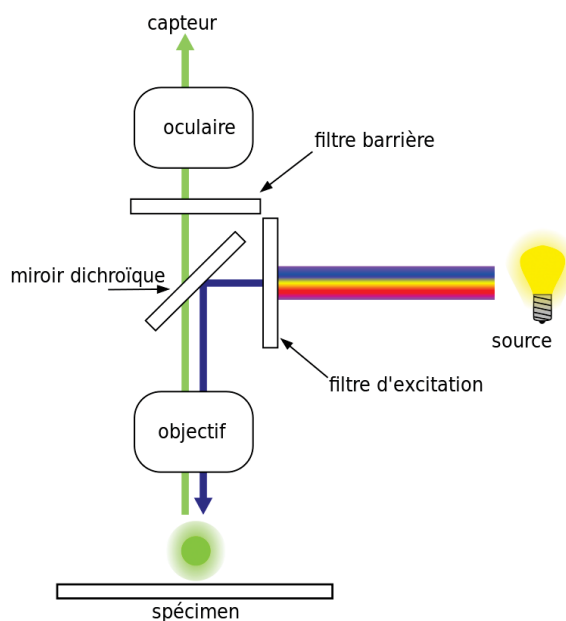


Figure A-11 : Principe de fonctionnement d'un microscope en épifluorescence<sup>6</sup>.

## A.2.9 Mesure d'angle de contact de l'eau

Des mesures d'angle de contact de l'eau ont été réalisées sur des couches minces de SiO<sub>2</sub>/Si au cours des étapes de silanisation afin de vérifier la présence de molécules de silanes en surface (cf. chapitre 4). Pour cela, un appareil de mesure DSA 10-Mk2 de Kruss a été utilisé. L'échantillon est placé sur une plateforme parfaitement horizontale et une goutte de 2 µL d'eau déionisée est déposée à sa

<sup>6</sup> Schéma tiré de [https://fr.wikipedia.org/wiki/Microscopie\\_à\\_fluorescence](https://fr.wikipedia.org/wiki/Microscopie_à_fluorescence)

surface à l'aide d'une microseringue. La goutte est filmée de profil à l'aide d'une caméra. L'image de la goutte est transférée vers le logiciel Drop Shape Analysis qui permet de calculer l'angle de contact entre la goutte et le substrat (Figure A-12).

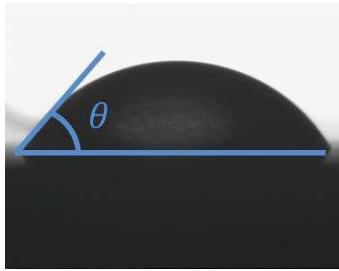


Figure A-12 : Vue de profil d'une goutte d'eau déposée sur un substrat et définition de l'angle de contact de l'eau  $\theta$ .

## Références

- Balzar, D., 1999. Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis. *Microstructure Analysis from Diffraction*.
- Hammond, C., 2001. *The Basics of Crystallography and Diffraction (2nd edn)*, Oxford University Press.
- Harris, G.B., 1952. X. Quantitative measurement of preferred orientation in rolled uranium bars. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 43(336), pp.113–123.
- Klug, H.P. & Alexander, L.E., 1974. *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials* 2nd ed., New York: Wiley-Interscience.
- Langford, J. & Wilson, A., 1978. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography*, pp.102–113.
- Liu, Y.C., Hsieh, J.H. & Tung, S.K., 2006. Extraction of optical constants of zinc oxide thin films by ellipsometry with various models. *Thin Solid Films*, 510(1–2), pp.32–38.
- Zaumseil, P., 2015. High-resolution characterization of the forbidden Si 200 and Si 222 reflections. *Journal of Applied Crystallography*, 48(2), pp.528–532.
- Zhang, Z., Zhou, F. & Lavernia, E., 2003. On the analysis of grain size in bulk nanocrystalline materials via X-ray diffraction. *Metallurgical and Materials transactions A*, 34(June), pp.1349–1355.





# Liste des communications

## Publications

- *New insights in the structural and morphological properties of sol-gel deposited ZnO multilayer films.* T. Demes, C. Ternon, D. Riassetto, H. Roussel, L. Rapenne, I. Gélard, C. Jimenez, V. Stambouli, M. Langlet. *J. Phys. Chem. Solids.* 95 (2016) 43–55. doi:10.1016/j.jpcs.2016.03.017
- *Comprehensive Study of Hydrothermally Grown ZnO Nanowires.* T. Demes, C. Ternon, D. Riassetto, V. Stambouli, M. Langlet. *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 10652–10661. doi:10.1007/s10853-016-0287-8
- *Mechanisms involved in the hydrothermal growth of ultra-thin and high aspect ratio ZnO nanowires.* T. Demes, C. Ternon, F. Morisot, D. Riassetto, M. Legallais, H. Roussel, M. Langlet. *Applied Surface Science*, 410 (2017) 423–431. doi: 10.1016/j.apsusc.2017.03.086

## Conférences / Journées scientifiques

- Journée Sol-Gel Rhône-Alpes Auvergne 2015, St-Etienne (France). **Oral** : *Study of sol-gel ZnO thin films-A first step toward ZnO nanowire growth and their integration into DNA biosensors.* T. Demes, C. Ternon, M. Langlet, V. Stambouli
- EMRS Fall Meeting 2015, Symposium O, Varsovie (Pologne). **Oral** : *ZnO nanowire networks: Fabrication and application to label-free electrical DNA biosensors.* T. Demes, C. Ternon, M. Langlet, V. Stambouli
- Journée Sol-Gel Rhône-Alpes Auvergne 2016, St-Etienne (France). **Oral** : *Study of hydrothermally grown ZnO nanowires-Towards ZnO nanonet-based electrical DNA biosensors.* T. Demes, C. Ternon, M. Langlet, V. Stambouli, D. Riassetto
- EMN Meeting on Nanowires 2016, Amsterdam (Pays-Bas). **Oral (invité)** : *Comprehensive study of ZnO nanowires grown by hydrothermal synthesis.* T. Demes, C. Ternon, M. Langlet, V. Stambouli, D. Riassetto

# Résumé

Les réseaux bidimensionnels de nanofils (NFs) d'oxyde de zinc (ZnO) aléatoirement orientés, ou nanonets (pour « nanowire networks »), constituent des nanostructures innovantes et prometteuses pour de nombreuses applications. L'objectif de cette thèse est de développer des nanonets de ZnO en vue d'applications à la détection de molécules biologiques ou gazeuses, en particulier de l'ADN, ceci selon une procédure bas coût et industrialisable. Dans ce but, il est essentiel de bien maîtriser les différentes étapes d'élaboration qui sont : (i) le dépôt de couches minces de germination de ZnO sur des substrats de silicium par *voie sol-gel*, (ii) la croissance de NFs de ZnO sur ces couches de germination par *synthèse hydrothermale*, et (iii) *l'assemblage par filtration sous vide* de ces NFs en nanonets de ZnO. Des études approfondies de chacun de ces procédés ont donc été menées. Ces travaux ont permis d'élaborer des couches minces, des NFs et des nanonets de ZnO reproductibles et homogènes dont les propriétés morphologiques sont précisément contrôlées sur une large gamme. Deux protocoles de biofonctionnalisation des nanonets avec de l'ADN ont ensuite été développés et ont abouti à des résultats encourageants mais restant à optimiser. Les nanonets ont également été intégrés au sein de dispositifs fonctionnels et les premières caractérisations électriques ont fourni des résultats prometteurs. A terme, ce travail ouvre la voie à l'intégration collective de NFs de ZnO qui permettrait la réalisation d'une nouvelle génération de capteurs (de biomolécules, de gaz...) à la fois portables, rapides et très sensibles.

**Mots Clés** : ZnO, Nanofil, Synthèse hydrothermale, Nanonet, Biocapteur.

# Abstract

Two-dimensional randomly oriented zinc oxide (ZnO) nanowire (NW) networks, or nanonets, represent innovative and promising nanostructures for numerous applications. The objective of this thesis is to develop ZnO nanonets for the detection of biological or gaseous molecules, in particular DNA, by using a low cost and scalable procedure. To this end, it is essential to control the different elaboration steps which are: (i) the deposition of ZnO seed layer films on silicon substrates by *sol-gel approach*, (ii) the growth of ZnO NWs on these seed layer films by *hydrothermal synthesis*, and (iii) the assembly of these NWs into ZnO nanonets by *vacuum filtration*. In-depth studies of each of these processes were thus carried out. This work enabled to elaborate reproducible and homogenous ZnO thin films, NWs and nanonets whose morphological properties are precisely controlled over a wide range. Two DNA biofunctionalization protocols were then developed for the nanonets and led to encouraging results which need however to be further optimized. The nanonets were also integrated into functional devices and the first electrical characterizations provided promising results. In the longer term, this work opens the way to the collective integration of ZnO NWs which would enable the development of a new generation of portable, fast and ultra-sensitive (bio- or gas-) sensors.

**Keywords** : ZnO, Nanowire, Hydrothermal synthesis, Nanonet, Biosensor.