



HAL
open science

Conception et étude de dispositifs électriques à base de réseaux aléatoires de nanofils de ZnO pour applications biocapteurs

Fanny Morisot

► To cite this version:

Fanny Morisot. Conception et étude de dispositifs électriques à base de réseaux aléatoires de nanofils de ZnO pour applications biocapteurs. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAT097 . tel-02905417

HAL Id: tel-02905417

<https://theses.hal.science/tel-02905417>

Submitted on 23 Jul 2020

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

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Fanny MORISOT

Thèse dirigée par Mme **Céline TERNON** et
codirigée par Mme **Mireille MOUIS**

préparée au sein du **Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique**
et de l'**Institut de Microélectronique Electromagnétisme et
Photonique –Laboratoire d’Hyperfréquence et Caractérisations**

dans l'**École Doctorale Electronique, Electrotechnique, Automatique
et Traitement du Signal (EEATS)**

Conception et étude de dispositifs électriques à base de réseaux aléatoires de nanofils de ZnO pour applications biocapteurs

Thèse soutenue publiquement le **10/12/2019**
devant le jury composé de :

Mr Pierre TEMPLE-BOYER

Directeur de recherche CNRS, LAAS, Toulouse, Président

Mme Yamin LEPRINCE-WANG

Professeure, Université Paris-Est MLV, ESYCOM, Rapporteuse

Mr Khalifa AGUIR

Professeur, Université Aix-Marseille, IM2NP, Rapporteur

Mme Jumana BOUSSEY

Directrice de recherche CNRS, LTM, Grenoble, Examinatrice

Mr Thierry LIVACHE

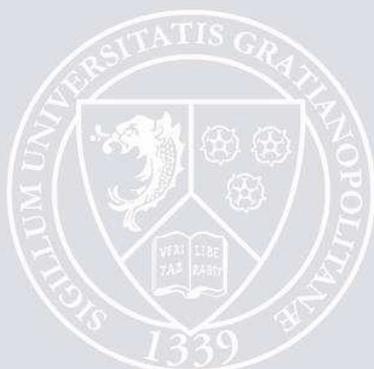
Directeur de recherche d'entreprise, Aryballe Technologies, Grenoble,
Examineur

Mme Céline TERNON

Maîtresse de conférences, Grenoble INP, LMGP, Directrice de thèse

Mme Mireille MOUIS

Directrice de recherche CNRS, IMEP-LAHC, Grenoble, Co-directrice de thèse



*A ces trois années de travail en bonne compagnie
A ma famille*

Remerciements

Ce manuscrit est le résultat de trois années de travail aux côtés de nombreuses personnes auxquelles cette section est dédiée :

- Je tiens tout d’abord à remercier les membres du jury qui ont acceptés de participer à l’évaluation de cette thèse.
- Ensuite, j’aimerais remercier mes directrices de thèses, Céline et Mireille, qui m’ont suivies tout au long de cette thèse et notamment au cours de tous les détours qui ont été faits afin d’obtenir les résultats souhaités.
- Je souhaiterais aussi remercier le projet européen Nanonets2Sense et le labex MINOS qui ont financés cette thèse, ainsi que toutes les personnes regroupées sous ces deux noms et avec lesquelles j’ai pu échanger, ce qui a été une très bonne expérience.
- Merci aux équipes techniques et aux personnes responsables des différents équipements que j’ai pu utiliser et qui ont toujours pu me renseigner lorsque j’en avais besoin que ce soit en salle blanche, en salle de caractérisation électrique ou encore au LMGP.
- Cette expérience n’aurait sans doute pas été la même sans le soutien des doctorants et des doctorantes du LMGP qui ont apportés une ambiance formidable. Pour tous ceux qui soutiendront leur thèse lors de cette année 2020 et des années suivantes, je vous souhaite de très bonnes soutenances.
- Un grand merci à l’équipe CLeFS, actuelle et ancienne : Michel et David pour leur présence au détour d’un couloir ; Thomas, Maxime, Morgane et Thuy pour leur discussions et conseils ; mais aussi tous ceux qui sont arrivés en cours de route, Youngjin, Huy, Tabassom, Ibtihel et Zakariae.
- Finalement, je remercie aussi ma famille qui a été présente lors de ces trois années.

Toutes les personnes se trouvant derrière ces mots ont apporté une contribution au travail de cette thèse et je leur en suis très reconnaissante.

Liste des acronymes

2D	2 dimensions
3D	3 dimensions
ADN	Acide désoxyribonucléique
Al ₂ O ₃	Alumine
ALD	Dépôt par couche atomique ou Atomic Layer Deposition
APTES	Aminopropyltriéthoxysilane
ATR-FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflectance totale atténuée
AZO	ZnO dopé Aluminium
CBD	Dépôt par bain chimique ou Chemical Bath Deposition
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur ou Chemical Vapor Deposition
EDI	Eau déionisée
FET	Transistor à effet de champ ou Field Effect Transistor
GA	Glutaraldéhyde
GOPS	(3-Glycidoxypropyl)triméthoxysilane
HMDS	hexaméthylidisilazane
HMTA	Hexaméthylènetétramine
HRTEM	Microscope électronique en transmission à haute résolution
ICP-RIE	RIE couplée avec un plasma induit ou Inductively Coupled Plasma-RIE
MEA	Méthanolamine
N ₂	Diazote
NN	Nanonet
PVD	Dépôt physique en phase vapeur ou Physical Vapor Deposition
RIE	Gravure ionique réactive ou Reactive Ion Etching
RTA	Recuit thermique rapide ou Rapid Thermal Annealing
SALD	ALD avec les précurseurs séparés dans l'espace
Si ₃ N ₄	Nitride de silicium

SnO ₂	Dioxyde d'étain
SPD	Sodium phosphate dibasique
SPM	Sodium phosphate monobasique
TDMASn	Tetrakis(dimethylamino)tin (IV)
UV	Ultraviolet
VLS	Vapeur Liquide Solide
ZAD	Acétate de zinc dihydraté
ZNH	Nitrate de zinc hexahydraté
ZnO	Oxyde de zinc

Table des matières

Remerciements	i
Liste des acronymes	iii
Introduction	1
I Biocapteurs et nanonets de ZnO	5
I.1 Biocapteur	6
I.1.1 Structure et paramètres clés	6
I.1.2 Biocapteur à ADN	7
I.1.2.1 La molécule d'ADN	7
I.1.2.2 Principe de fonctionnement	8
I.1.2.3 Méthodes de détection	9
I.1.2.3.1 Lecture indirecte	9
I.1.2.3.2 Lecture directe	10
I.1.3 Capteur électrique de gaz	11
I.1.3.1 Principe de fonctionnement	11
I.1.3.2 Structure	12
I.1.4 Conclusions pour les biocapteurs	13
I.2 Réseaux aléatoires de nanofils de ZnO	13
I.2.1 Propriétés de l'oxyde de Zinc	14
I.2.2 Nanofils de ZnO	14
I.2.2.1 Formation de nanofils	15
I.2.2.1.1 Voie descendante	15
I.2.2.1.2 Voie ascendante	16
I.2.2.1.2.1 Par phase gazeuse	16
I.2.2.1.2.2 Par phase liquide	17
I.2.2.2 Exemples de biodétection à base de nanofils	18
I.2.3 Structure nanonet	21
I.2.3.1 Origine de l'appellation	21
I.2.3.2 Avantages des nanonets	22
I.3 Conclusion	23
II Formation et assemblage des nanonets	25
II.1 Etat de l'art sur l'assemblage des nanonets	26
II.1.1 Décrochage des nanofils	26
II.1.2 Orientation au sein du nanonet	27
II.1.2.1 Orientation préférentielle	27
II.1.2.2 Orientation aléatoire	30

II.2	Nanofils de ZnO	32
II.2.1	Croissance des nanofils	32
II.2.1.1	Formation de la couche d'amorce	33
II.2.1.2	Croissance des nanofils	33
II.2.1.2.1	Préparation du substrat	34
II.2.1.2.2	Composition du bain de croissance	34
II.2.1.2.3	Procédé de croissance	34
II.2.1.2.4	Propriétés des nanofils	35
II.2.2	Vieillessement morphologique des nanofils	36
II.2.2.1	Nanofils de ZnO	36
II.2.2.2	Protection par dépôt d'une coquille	37
II.2.2.2.1	Formation de la structure cœur-coquille	38
II.2.2.2.2	Vieillessement de la structure cœur-coquille	39
II.3	Nanonet de ZnO	40
II.3.1	Assemblage des nanonet de ZnO	40
II.3.2	Paramètres morphologiques des nanonets	42
II.3.3	Vieillessement morphologique des nanonets	43
II.3.3.1	Interactions avec l'air	43
II.3.3.2	Effet du dépôt d'une couche passivante	44
II.4	Conclusions	47
III Développement technologique des dispositifs électriques à base de nanonets de ZnO		49
III.1	Elements clés de l'intégration de nanonets de ZnO	50
III.1.1	Filière d'intégration	51
III.1.2	Choix du métal de contact	51
III.1.2.1	Rappel sur le travail de sortie	51
III.1.2.2	Etude expérimentale	53
III.1.3	Comportement électrique des résistors	54
III.1.3.1	Vieillessement sous air	54
III.1.3.2	Vieillessement sous azote	56
III.1.4	Stabilisation des propriétés électriques	57
III.1.4.1	Origine de la dérive des propriétés électriques	58
III.1.4.2	Etude du recuit	58
III.1.4.2.1	Position dans la filière	58
III.1.4.2.2	Température du recuit	59
III.1.4.2.3	Durée du recuit	61
III.1.4.2.4	Atmosphère du recuit	63
III.1.4.2.5	Conclusion	64
III.1.4.3	Influence de la passivation sur les propriétés électriques	65
III.1.4.3.1	Caractéristiques électriques des dispositifs	65
III.1.4.3.2	Décorrélacion des contributions de la couche passivante et du nanonet de ZnO	66
III.1.4.3.3	Evolution des caractéristiques dans le temps	67
III.1.4.4	Conclusion	68
III.1.5	Etude des transistors	69
III.1.5.1	Influence de la taille du NN	69
III.1.5.2	Effet de la passivation	70

III.1.5.2.1	Caractéristique de grille	70
III.1.5.2.2	Caractéristique de drain	71
III.2	Développement de la filière microélectronique	72
III.2.1	Schéma d'intégration	73
III.2.1.1	Premier niveau de lithographie	73
III.2.1.2	Deuxième niveau de lithographie	74
III.2.2	Définition de la zone active	75
III.2.2.1	Bibliographie	75
III.2.2.2	Nanonet	76
III.2.2.2.1	Gravure par HCl	76
III.2.2.2.2	Gravure par RIE	77
III.2.2.2.3	Gravure par ICP-RIE	78
III.2.2.3	Retrait de résine	78
III.2.2.3.1	Ajustement des paramètres de gravure sèche sur couche mince	79
III.2.2.3.2	Influence de la méthode de retrait sur le nanonet	80
III.2.2.4	Renforcement du contraste optique en vue de l'alignement	81
III.2.3	Définition des contacts	82
III.2.3.1	Pour une passivation après dépôt des contacts	82
III.2.3.2	Pour une passivation avant dépôt des contacts	82
III.3	Filière d'intégration - Conclusions	83
IV	Etude des propriétés électriques en lien avec la morphologie des dispositifs	87
IV.1	Théorie de la percolation appliquée sur les nanonets	88
IV.2	Morphologie des dispositifs	90
IV.3	Performances des dispositifs de $50\ \mu m$	92
IV.3.1	Comparaison entre les deux filières d'intégration	92
IV.3.2	Variabilité des transistors	95
IV.3.3	Vieillessement des transistors	95
IV.4	Influence de la distance inter-électrode	96
IV.4.1	Nanonet de forte densité $15 \cdot 10^8\ NFs.cm^{-2}$	98
IV.4.2	Nanonet de densité moyenne $9,6 \cdot 10^8\ NFs.cm^{-2}$	98
IV.5	Conclusions	100
V	Etudes préliminaires en vue de la fabrication des biocapteurs à base de nanonets de ZnO	101
V.1	Biocapteur optique à ADN	102
V.1.1	Les séquences ADN	102
V.1.2	Fonctionnalisation APTES	103
V.1.3	Fonctionnalisation GOPS	106
V.1.4	Hybridation de l'ADN sonde	107
V.1.5	Optimisation de la fonctionnalisation GOPS	107
V.1.5.1	Mise au point du protocole GOPS sur substrat plan	107
V.1.5.1.1	Silanisation	108
V.1.5.1.2	Protocoles	108
V.1.5.1.2.1	Etude de la couche de GOPS	109

V.1.5.1.2.2	Efficacité des différents protocoles de silanisation GOPS par étude du signal de fluorescence	110
V.1.5.1.3	Mise au point du protocole de greffage de l'ADN sonde	112
V.1.5.1.3.1	Protocoles	112
V.1.5.1.3.2	Etude du greffage de l'ADN sonde par fluorescence	113
V.1.5.1.3.3	Influence du blocage des cycles époxydes	114
V.1.5.1.4	Influence d'une exposition aux UV	115
V.1.5.2	Adaptation aux nanonets de ZnO	117
V.1.6	Caractéristiques des biocapteurs optiques à ADN	119
V.1.6.1	Sensibilité	121
V.1.6.2	Sélectivité	121
V.1.7	Conclusions sur les biocapteurs optiques à ADN	122
V.2	Capteur électrique à acétone	122
V.2.1	Choix expérimentaux	123
V.2.1.1	Dispositifs	123
V.2.1.2	Exposition à l'acétone	123
V.2.2	Etude de la réponse des nanonets de ZnO	124
V.2.2.1	Influence de la couche de passivation	125
V.2.2.2	Influence de l'exposition à l'acétone sur les paramètres transistors	126
V.2.3	Conclusion sur les biocapteurs électriques à acétone	127
V.3	Conclusions	127
VI	Capteur à acétone	129
VI.1	Composition de l'haleine	130
VI.2	Formation des capteurs	132
VI.2.1	Microplaques chauffantes AMS-UK	132
VI.2.2	Intégration des nanonets	133
VI.2.2.1	Dispositifs mis en boîtiers ouverts	133
VI.2.2.2	Puces	135
VI.3	Etudes préliminaires	136
VI.3.1	Compatibilité du procédé d'intégration	136
VI.3.1.1	Compatibilité mécanique	136
VI.3.1.2	Compatibilité électrique	138
VI.3.2	Réponse à l'acétone	139
VI.3.3	Rôle des paramètres morphologiques des NNs de ZnO	141
VI.3.3.1	NN de ZnO versus NN de ZnO/AZO	141
VI.3.3.2	NNs de ZnO versus NNs de ZnO/SnO ₂	143
VI.3.3.2.1	Etude de la réponse des dispositifs sur le douzième cycle d'exposition	145
VI.3.3.2.2	Etude de la réponse des dispositifs à la première injection d'acétone sur l'ensemble des 17 cycles d'exposition	147
VI.3.4	Conclusion	149
VI.4	Etude des capteurs optimisés	149

VI.4.1	Influence de la température	150
VI.4.2	Détection multiple	156
VI.4.2.1	Réponse à l'acétone et influence de l'humidité	159
VI.4.2.2	Stabilité	163
VI.4.2.3	Sélectivité	164
VI.4.2.4	Temps de réponse	167
VI.4.2.5	Comparaison avec des capteurs équivalents	167
VI.5	Conclusion	169
	Conclusion générale	171
	Bibliographie	173
	Annexes	190
A	Bon fonctionnement d'un dispositif transistor	190
B	Détermination des paramètres de sortie d'un transistor	190
C	Distances inter-électrodes de tous les dispositifs mesurés dans le chapitre III	191
D	Effet de la passivation sur l'hystérésis des transistors	194
E	Evolution du courant à l'état Off en fonction de la longueur de canal	195
F	Protocoles de préparation de tampon phosphate	195
G	Détermination de l'intensité de fluorescence	196
H	Optimisation du signal de fluorescence	196
I	Calibration de la microplaque chauffante	197
J	Détermination du temps de réponse	198
K	Sélectivité des dispositifs passivés par SnO ₂ sous atmosphère sèche à 360°C	199
	Liste des communications	201

Introduction

Les biocapteurs sont des dispositifs permettant la détection ou la quantification de molécules chimiques ou biologiques. Chaque molécule ciblée étant un marqueur biologique spécifique d'une maladie ou d'un comportement individuel, les capteurs correspondants peuvent alors permettre le diagnostic clinique ou le suivi médical d'un patient. Les objectifs des études ciblant ces dispositifs portent donc sur une bonne reconnaissance de la molécule ciblée, une réponse rapide et une facilité d'utilisation. Une catégorie de capteur aux propriétés intéressantes répondant à ces critères est celle des biocapteurs à détection électrique. Ils permettent en effet de produire un signal simple et facile à détecter et à interpréter. De plus, ils ont l'avantage d'être de petite taille et relativement bon marché grâce aux progrès de la microélectronique depuis les années 2000. Cependant, la principale difficulté liée à leur implémentation au niveau industriel repose sur la transformation de la détection biologique en signal électrique exploitable et qui est encore aujourd'hui le sujet de nombreuses recherches.

Un point essentiel des biocapteurs utilisés pour la détection de marqueurs biologiques réside dans la faible concentration de la molécule cible à détecter. Les dispositifs employés pour ces applications doivent donc présenter une grande sensibilité. Sur ce point, les dispositifs électriques basés sur des nanofils sont intéressants. En effet, les nanofils présentent une dimension (leur diamètre) comparable à celle des molécules à détecter, tel que l'ADN, les protéines ou les gaz, et une surface spécifique (rapport surface sur volume) importante. Ces deux caractéristiques les rendent très sensibles et il est par ailleurs possible de les intégrer dans des dispositifs miniatures. Cependant, des objets de si petites dimensions sont difficiles à manipuler ce qui rend leur intégration au sein de biocapteurs complexe, longue et coûteuse.

Une solution de contournement peut être obtenue par l'utilisation d'un réseau de nanofils aléatoirement orientés, aussi appelé nanonet. En effet, le nanonet combine les avantages des nanofils avec ceux de la structure globale. Ainsi, sa manipulation et son intégration en dispositifs sont aisées tout en présentant une surface spécifique élevée, une tolérance à la faute et une bonne reproductibilité. Dans cet objectif, l'oxyde de zinc (ZnO) présente des propriétés intéressantes. En effet, la synthèse de nanofils de ZnO est relativement simple et très bien maîtrisée. De plus, cet oxyde est connu pour ses propriétés semi-conductrices et sa capacité à être intégré dans un grand nombre d'applications de type biocapteurs.

Dans ce travail nous nous intéressons à l'utilisation de réseaux de nanofils de ZnO aléatoirement orientés, qui permettent le lien entre l'échelle macroscopique et l'échelle nanoscopique. Les objectifs de cette thèse sont donc multiples. Tout d'abord, la synthèse des nanofils de ZnO et leur assemblage en nanonet sont présentés. Ensuite, cette structure aux propriétés versatiles est transférée sur différents substrats afin d'étudier son potentiel dans le cadre de trois applications : les transistors à effet de champ, la détection optique de l'hybridation d'ADN et la détection électrique d'acétone gazeux. Ainsi, pour chaque

application, ce travail est donc articulé autour de deux axes : la fabrication des dispositifs et l'étude de leur fonctionnement.

Ce travail de thèse, à l'interface entre chimie, biologie, physique, science des matériaux et technologie est le fruit de la coopération de deux laboratoires dans le cadre du Labex MINOS (Minatec novel devices scaling laboratory for future nanoelectronics) : le Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) et l'Institut de Microélectronique Electromagnétisme et Photonique - Laboratoire d'Hyperfréquences et Caractérisation (IMEP-LAHC). D'une part, l'équipe "Couches minces fonctionnelles et nano-ingénierie de surface" (FunSurf) et plus particulièrement la sous-équipe "Chimie Liquide et Fonctionnalisation de Surface" (CLeFs) du LMGP sont reconnues pour leur expertise dans la fabrication et l'intégration de nanonets. D'autre part, l'équipe "Composants Micro Nano Electroniques" (CMNE) de l'IMEP-LAHC est experte dans la caractérisation des composants électroniques. De plus, ce travail a bénéficié des équipements de la Plateforme Technologique Amont (PTA) et de la plateforme ouverte de caractérisation fonctionnelle (OPE)N(RA) pour la fabrication et la caractérisation des dispositifs.

Ce travail s'est notamment inscrit dans le projet européen, Nanonets2Sense qui s'inscrit dans le cadre Horizon H2020 par l'accord de financement n°688329. Il a débuté en même temps que le stage précédant cette thèse. Ainsi, il s'est déroulé pendant 38 mois à partir de février 2016. Les objectifs de ce projet portent sur l'utilisation de nanonets de silicium et d'oxyde de zinc pour la réalisation de capteurs biomédicaux à intégration tridimensionnelle. Dans le cadre du projet, les nanonets de ZnO ont pour but d'être intégrés dans des capteurs d'acétone miniatures pour le suivi médical de patients dans le cas de régime alimentaire ou de diabète.

Ce manuscrit est constitué de six chapitres :

Tout d'abord, dans le *chapitre I* nous présentons un état de l'art de la littérature portant sur deux points principaux, les biocapteurs et les nanonets de ZnO. Les deux molécules étudiées dans ce travail, l'ADN et l'acétone, sont abordées. De plus, les différents types de détection d'ADN et les structures plus spécifiques à la détection de gaz sont développés. Les réseaux aléatoires de nanofils de ZnO et plus particulièrement les propriétés de l'oxyde de zinc et des nanofils sont ensuite détaillées. En outre, les nanofils sont déclinés en deux points principaux, d'une part leur procédé de croissance et d'autre part les biodétecteurs les utilisant. Enfin, les nanonets étant une structure sur laquelle la littérature est peu développée, seuls l'origine de l'appellation et leurs avantages principaux sont présentés dans ce chapitre.

Afin de mieux comprendre la structure utilisée pour les différentes études de ce travail, le *chapitre II* présente le processus de formation des nanonets de ZnO. Tout d'abord, une revue de littérature présente les différentes méthodes d'assemblage de nanonets. Ensuite, les matériaux utilisés lors de ce travail sont présentés. Les nanofils de ZnO sont abordés en développant tout d'abord le protocole de croissance mis en place antérieurement dans le laboratoire puis l'étude de leur vieillissement morphologique. Enfin, la technique d'assemblage des nanonets de ZnO est présentée par ses paramètres morphologiques et le vieillissement de cette structure.

Le *chapitre III* détaille la mise en place d'une filière d'intégration microélectronique en deux étapes principales. La première étape a consisté en la fabrication de résistors par une filière simplifiée où les électrodes métalliques sont directement déposées sur le nanonet occupant toute la surface du substrat au travers d'un masque d'évaporation. Elle a permis de mettre en évidence la dégradation dans le temps des dispositifs. Toujours sur ce procédé d'intégration simple en configuration résistor, deux voies permettant la

stabilisation des propriétés électriques ont alors été explorées : le recuit et la passivation. Enfin, l'étude des propriétés électriques de transistors fabriqués par cette filière a mis en évidence la nécessité de réduire la surface active du nanonet à la taille d'un dispositif. La deuxième étape de nos développements technologiques a donc consisté à mettre en place une filière permettant de définir la surface active des dispositifs et de déposer les contacts au moyen de techniques simples de la microélectronique, tout en considérant l'ensemble de nos résultats précédents. Ainsi, dans ce chapitre, nous avons détaillé la mise en place de la filière microélectronique jusqu'à son aboutissement avec l'obtention de dispositifs électriques fonctionnels à base de nanonets de ZnO, dont la géométrie est parfaitement contrôlée.

L'objectif du *chapitre IV* est de caractériser électriquement les dispositifs obtenus grâce à la filière d'intégration microélectronique, afin d'étudier l'influence de la distance inter-électrode et de la densité du nanonet sur les paramètres de sortie du transistor. Dans ce but, la théorie de la percolation est tout d'abord présentée. Le fonctionnement des dispositifs est ensuite abordé notamment en comparaison avec des dispositifs issus de la boucle d'intégration rapide. Enfin, une première étude expérimentale sur l'influence de la longueur de canal est présentée.

Dans le *chapitre V* nous détaillons des études préliminaires en vue de deux applications potentielles pour les nanonets de ZnO, la détection optique de l'hybridation de l'ADN et la détection d'acétone. En effet, parvenir à la réalisation de biocapteurs fonctionnels demande de nombreux travaux préparatoires. On s'intéressera principalement dans ce chapitre à l'optimisation des protocoles dans le cas du biocapteur à ADN où l'hybridation est détectée par fluorescence, dans un but intermédiaire de validation de fabrication de dispositifs avant l'étude de la détection électrique, et à la faisabilité de la détection électrique dans le cas de l'acétone.

Enfin, le *chapitre VI* présente l'aboutissement du travail sur les biocapteurs à acétone grâce à la collaboration fructueuse avec le partenaire du projet européen AMS-UK et le CEA-LETI. L'objectif de ce chapitre est la détection de l'acétone dans l'haleine lorsque l'organisme consomme ses réserves lipidiques par manque de sucre et synthétise des corps cétoniques, ce qui est le cas par exemple des diabétiques en crise. Ainsi, AMS-UK a mis à disposition des substrats spécifiques à la détection de gaz mais aussi sa capacité à réaliser des tests de caractérisation gazeuse en atmosphère contrôlée et son expertise dans le domaine. Notre rôle a alors été d'utiliser un matériau nouveau, le nanonet de ZnO, et de l'optimiser pour la détection d'acétone. Le CEA-LETI nous a, quant à lui, permis d'explorer différents matériaux de passivation. Enfin, la démonstration de la faisabilité de ce type de capteur, notamment de la compatibilité des technologies de trois laboratoires différents, et leur optimisation dans le but de réaliser les tests de détection sont présentés.

Les informations supplémentaires à la bonne compréhension du manuscrit sont détaillées en annexe.

Chapitre I

Biocapteurs et nanonets de ZnO

Sommaire

I.1	Biocapteur	6
I.1.1	Structure et paramètres clés	6
I.1.2	Biocapteur à ADN	7
I.1.3	Capteur électrique de gaz	11
I.1.4	Conclusions pour les biocapteurs	13
I.2	Réseaux aléatoires de nanofils de ZnO	13
I.2.1	Propriétés de l'oxyde de Zinc	14
I.2.2	Nanofils de ZnO	14
I.2.3	Structure nanonet	21
I.3	Conclusion	23

La détection de molécules chimiques ou biologiques, à l'aide de biocapteurs, est un domaine d'application des matériaux très vaste. Il regroupe deux types de dispositifs, les biodétecteurs dont le but est de détecter la présence d'une molécule au-dessus d'une certaine concentration et les biocapteurs dont la réponse permet de quantifier la concentration de l'espèce concernée. La mise au point de tels capteurs nécessite de nombreuses études. Ainsi, les recherches associées aux biocapteurs portent tout d'abord sur leur fabrication avec le choix du matériau actif et de la molécule à détecter. De plus, la faisabilité de cette détection aux concentrations pertinentes pour l'application souhaitée doit être démontrée. Un biocapteur doit aussi répondre à un besoin réel du patient considéré. La recherche est alors focalisée sur l'optimisation de tels capteurs afin de les rendre performants. Enfin, les coûts liés à la complexité et la durée de fabrication sont aussi pris en compte dans le but d'une utilisation industrielle.

Dans ce travail, nous utiliserons le terme biocapteur pour sa définition générale mais les premières applications étudiées portent sur la biodétection de molécules. Ce travail a pour objectif d'explorer les différentes utilisations potentielles des nanonets de ZnO pour la détection de deux molécules : une biologique à l'état liquide par modification de surface du capteur et une chimique pour une détection directe gazeuse. Les molécules détectées sont donc des segments d'acide désoxyribonucléique (ADN) ou acide ribonucléique, que nous référençons en tant qu'ADN dans la suite de ce travail, et l'acétone. Ainsi, les principes de fonctionnement et les exigences de ces deux types de détection sont tout d'abord détaillés. Le matériau de détection en cohérence avec les prérequis des biocapteurs étudiés dans ce travail est ensuite présenté en trois parties. La première porte sur le matériau même qui est l'oxyde de zinc. Ensuite, les nanofils de ZnO sont envisagés sous deux angles : leur formation et leur intérêt pour les biocapteurs. Enfin, la structure au cœur de ce travail, soit le nanonet, et ses avantages sont abordés.

I.1 Biocapteur

I.1.1 Structure et paramètres clés

Un biocapteur est un dispositif analytique permettant de détecter une molécule biologique ou chimique spécifique dans un milieu. La figure I.1 présente le fonctionnement général d'un biocapteur. Le fonctionnement plus spécifique dédié à chaque molécule étudiée dans ce travail est développé dans les paragraphes correspondants (I.1.2 et I.1.3). Cette molécule peut être détectée dans un environnement particulier (air, liquide) en surface du capteur grâce à un matériau actif et sensible à celle-ci. Le capteur est alors capable, grâce à un transducteur, de transformer cette information de reconnaissance moléculaire en un signal physique exploitable. L'application visée détermine alors le cahier des charges nécessaire du biocapteur ce qui définit ses paramètres intrinsèques principaux :

- La sensibilité détermine l'intensité de la réponse du capteur en fonction de la concentration de l'espèce à détecter.
- La limite de détection est la concentration minimale détectable par le capteur.
- La sélectivité détermine la capacité du capteur à discerner la molécule ciblée d'autres molécules potentiellement proches par exemples des brins d'ADN différant de quelques bases. Elle peut être obtenue notamment par un changement de sa structure en surface qui apporte une complémentarité entre le capteur et la molécule à détecter, aussi appelée fonctionnalisation.

- Le temps de réponse est la durée séparant la mise en contact du matériau sensible avec la molécule cible de l'observation de l'effet de cette interaction.
- La stabilité est la capacité du capteur à produire la même réponse à une exposition précise de la molécule cible dans le temps.
- La reproductibilité représente le fait d'obtenir la même réponse à une exposition précise pour des dispositifs identiques.
- La dérive qualifie la variation de la réponse du capteur dans le temps sans exposition à la molécule cible.

En plus de ces paramètres intrinsèques, d'autres préoccupations sont à prendre en compte. En effet, un capteur du domaine biomédical est principalement à usage unique et une longue durée peut séparer sa fabrication et son utilisation. Ainsi, la stabilité et la reproductibilité des mesures sont au cœur des problématiques associées aux biocapteurs.

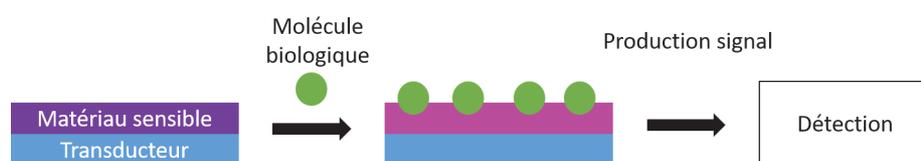


FIGURE I.1: Schéma représentatif du fonctionnement général d'un biocapteur.

Dans un but de restreindre l'état de l'art présenté dans ce chapitre, nous détaillons seulement les capteurs détectant les molécules ciblées dans ce travail. Ainsi, pour les deux molécules, des segments d'ADN et l'acétone, le principe de détection associé suivi par leur méthode de détection sont présentés.

I.1.2 Biocapteur à ADN

Certaines maladies sont caractérisées par la présence d'une séquence d'ADN particulière dans un fluide corporel, comme par exemple certains cancers (THAKUR et al. 2014). Leur bon diagnostic dépend alors de la détection fiable et rapide de ces séquences d'ADN. C'est pourquoi les biocapteurs associés nécessitent des recherches en amont afin de faciliter le diagnostic et de traiter la maladie le plus tôt possible.

I.1.2.1 La molécule d'ADN

L'ADN est une molécule contenant le patrimoine génétique d'un être vivant. Il est caractérisé par une structure en double hélice comprenant deux chaînes carbonées complémentaires (Figure I.2.a). Ces chaînes sont constituées d'un enchaînement de blocs unitaires composés d'une armature de phosphate-désoxyribose et d'une base azotée. Quatre bases azotées, complémentaires deux à deux à partir de liaisons hydrogènes, sont référencées : la thymine (T) et l'adénine (A) qui sont liées par 2 liaisons hydrogènes et la guanine (G) et la cytosine (C) qui présentent 3 liaisons hydrogènes. La figure I.2.b présente la formule topologique de l'armature phosphate-désoxyribose ainsi que celle des bases azotées appariées. L'association de deux brins d'ADN, aussi appelée hybridation, repose sur la complémentarité des séquences de bases ADN qui les constituent.

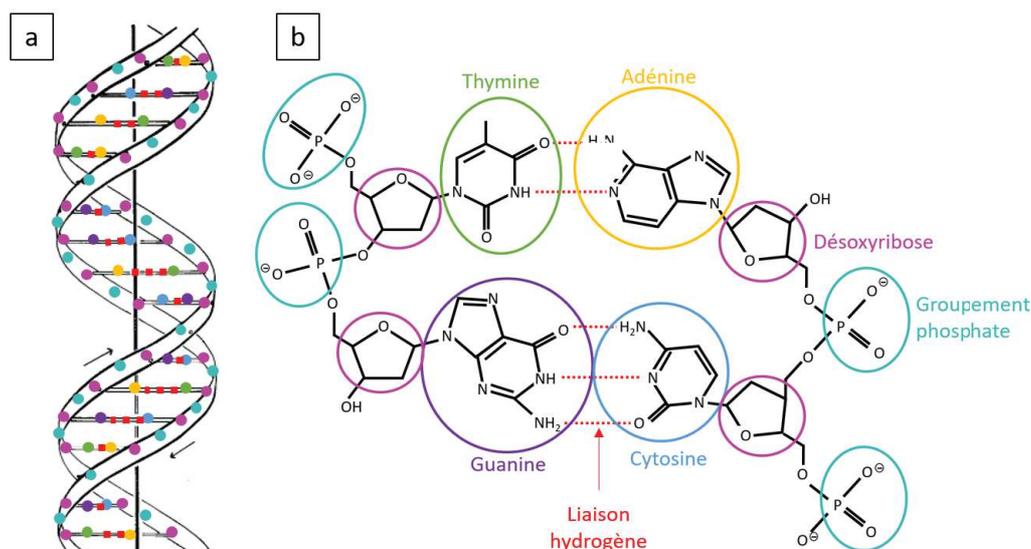


FIGURE I.2: a) Représentation schématique de la structure en double hélice de l'ADN (adaptée de WATSON et al. 1953) et b) La structure chimique de chaque base azotée représentée sous forme topologique.

I.1.2.2 Principe de fonctionnement

Un biocapteur à ADN repose sur la détection d'un brin d'ADN spécifique, aussi appelé brin cible, dans un milieu biologique. Pour cela, deux étapes sont nécessaires comme présenté sur la figure I.3 : (i) l'hybridation d'un brin d'ADN cible avec un brin d'ADN complémentaire appelé brin sonde et (ii) la détection de cette hybridation par le capteur. Pour ce faire, le capteur est fonctionnalisé avec le brin sonde. Deux méthodes sont utilisées : (i) le brin sonde peut être *adsorbé* en surface du matériau sensible (LOO et al. 2016) et (ii) le brin sonde peut y être *greffé* par liaisons covalentes (J. CHEN et al. 2017). Ainsi, lorsqu'un milieu biologique, contenant des brins d'ADN cible complémentaires aux brins d'ADN sonde, entre en contact avec le capteur selon des conditions ambiantes spécifiques, les deux brins peuvent s'hybrider.

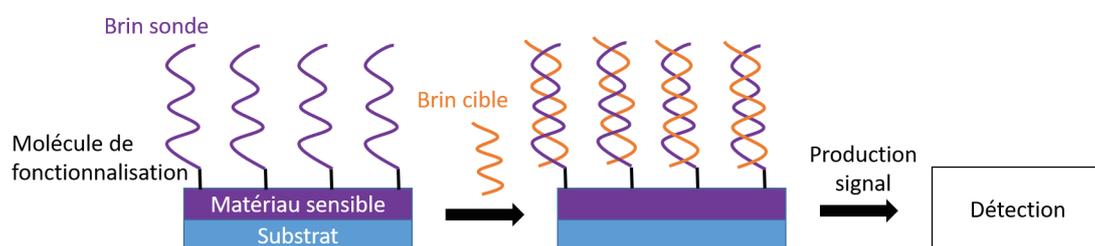


FIGURE I.3: Schéma représentatif du fonctionnement d'un biocapteur à ADN

En effet, l'hybridation est un processus qui est affecté par les conditions ambiantes telles que le pH ou la température. Par exemple, la figure I.4 présente l'évolution du pourcentage d'ADN non hybridé en fonction de la température. La température à partir de laquelle 50% des brins d'ADN ne sont plus hybridés est définie comme étant la température de fusion moléculaire. Pour une température supérieure à cette valeur, les liaisons hydrogènes rompent entraînant une augmentation du nombre de brins d'ADN sonde non

hybridés et un retour à l'état initial du biocapteur. Cette étape est aussi appelée dénaturation de l'ADN hybridé. Au contraire, l'hybridation entre les brins est favorisée à plus basse température.

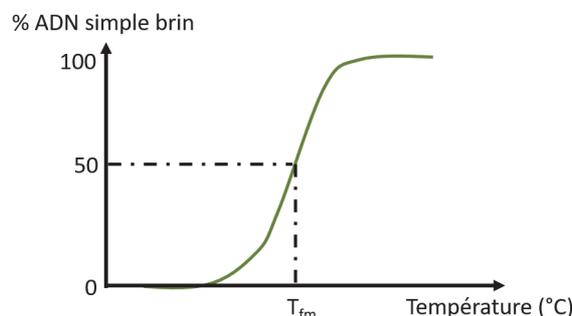


FIGURE I.4: Schéma représentatif de l'évolution du pourcentage d'ADN non hybridé avec la température.

I.1.2.3 Méthodes de détection

Dans ce travail, nous avons choisi de fabriquer des biocapteurs à ADN à partir d'un greffage de brins d'ADN sonde qui est un procédé plus fiable et plus contrôlé que la simple adsorption des brins d'ADN en surface du capteur (DUGAS et al. 2004). De ce fait, cet état de l'art ne porte que sur la détection de l'ADN par liaisons covalentes. Ainsi quelques méthodes sont reportées dans cette section et réparties en deux catégories : (i) la lecture indirecte et (ii) la lecture directe.

I.1.2.3.1 Lecture indirecte

La lecture indirecte est basée sur l'utilisation d'un marqueur qui est accroché au brin d'ADN cible que l'on souhaite détecter. Ce marqueur est un élément ajouté à l'extrémité du brin d'ADN cible, qui permet de faciliter sa détection. Concrètement, le type d'élément ajouté est varié, il peut s'agir d'un fluorophore, de particules métalliques, d'un radioisotope ou d'un luminophore comme détaillé par FRANÇA et al. 2002 pour des détections par mesure de fluorescence (S. WANG et al. 2015), colorimétrique (L. LI et al. 2018) ou électrochimique (RASHEED et al. 2017). Il peut être noté qu'un dispositif industriel reposant sur la détection fluorescente d'ADN est commercialisé par l'entreprise illumina (*Illumina / Sequencing and Array-Based Solutions for Genetic Research* 2019). Le temps d'analyse correspondant à ce type d'équipement est d'environ 30 minutes.

Ce type de capteur présente aussi de nombreux inconvénients. En effet, l'utilisation d'un marqueur nécessite une fonctionnalisation des brins d'ADN cible avant toute analyse. De plus, le marqueur est particulièrement coûteux et sensible. Il peut par ailleurs se dégrader dans le temps. Chaque marqueur est également dépendant d'une méthode de visualisation spécifique ce qui demande l'utilisation d'un équipement particulier. Par considération de ces points technologiques, l'utilisation de biocapteur à lecture directe semble être une bonne alternative à la détection indirecte d'ADN.

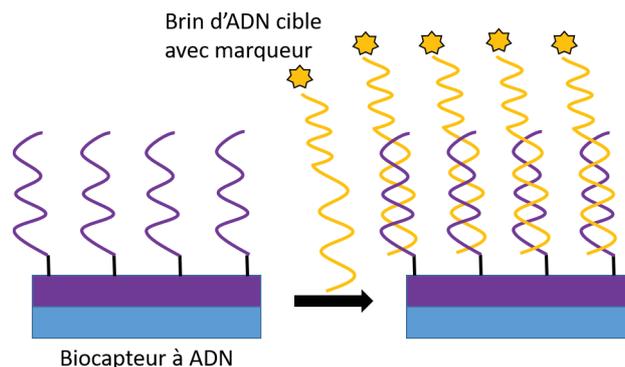


FIGURE I.5: Schéma représentatif du fonctionnement d'un biocapteur par marquage de l'ADN.

I.1.2.3.2 Lecture directe

La détection directe s'affranchit du marquage de l'ADN. La détection de la bonne hybridation de brins complémentaires repose donc sur la modification de propriétés du matériau sensible lors du passage de monobrins aux doubles brins. Ainsi, elle peut être détectée par mesures optiques, électriques ou même magnétiques (SANG et al. 2015), dont quelques exemples sont détaillés ci-dessous. Par ailleurs, il peut être noté que la lecture indirecte peut servir pour confirmer la bonne hybridation dans ces capteurs à lecture directe lors de la mise en place de leur fabrication.

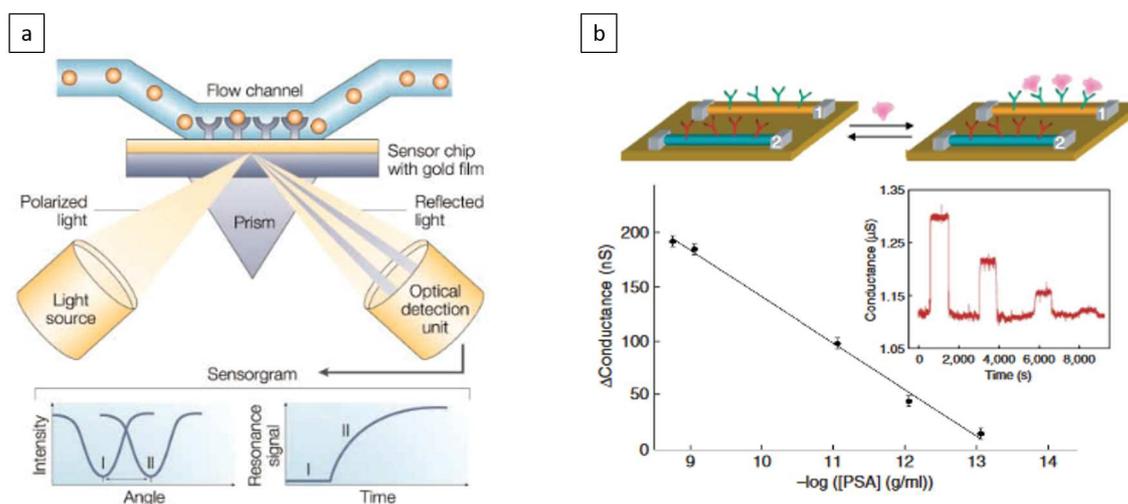


FIGURE I.6: Principe de détection de biomolécules sans marquage a) détection optique (COOPER 2002) et b) détection électrique (G. ZHENG et al. 2005).

Il existe plusieurs méthodes de détection optiques de l'hybridation. La plus répandue est basée sur la résonance plasmonique de surface (SPR), dont le principe est présenté sur la figure I.6.a, c'est à dire sur le changement local d'indice de réfraction en surface d'une couche mince métallique (POLLET et al. 2009 ; KAYE et al. 2017). Une deuxième méthode est basée sur une étude des bandes de vibrations liées à l'ADN par spectroscopie Raman. Le signal de validation de l'hybridation étant très faible, cette méthode est couplée avec une intensification par effet de surface qui est l'effet SERS (PAPADOPOULOU et al. 2011 ; GUSELNIKOVA et al. 2019). Une dernière méthode emploie les interférences

optiques issues du changement de phase des ondes lumineuses en surface du biocapteur (ALESSANDRO CANDIANI et al. 2013 ;SONG et al. 2016). Ce principe repose en général sur la séparation en deux d'une onde lumineuse et sur la comparaison entre un signal de référence et un signal retardé par l'influence des brins d'ADN en surface.

Les détections non optiques, c'est-à-dire électriques et électrochimiques, de l'hybridation d'ADN reposent quant à elles sur la mesure de courant, d'impédance ou de résistance électrique du dispositif (LU et al. 2016). Un exemple est présenté sur la figure I.6.b. Les changements de valeur de ces propriétés sont attribués à différents phénomènes. D'une part, les brins d'ADN sont naturellement chargés négativement par les groupements phosphates. De ce fait, les charges de surfaces du dispositif sont modifiées lors de l'hybridation et cette différence peut être mesurée, par exemple sur des transistors à effet de champ (FET) (CAI et al. 2014, Y. SUN et al. 2019). D'autre part, l'oxydation de l'ADN, et plus particulièrement de la guanine peut être mesurée par détection électrochimique (TOPKAYA 2015, DONMEZ et al. 2015). Ces méthodes de détection sont appréciées pour leur fabrication à bas coût, leur simplicité d'utilisation ainsi que la rapidité d'exploitation des résultats. Un dispositif industriel, Ion Torrent de Thermo Fisher (*Ion Torrent - FR* 2019), se base sur la détection d'ions hydrogènes relâchés en solution lors du séquençage de l'ADN. Le temps d'analyse associé à ce dispositif est d'environ 2 h 45.

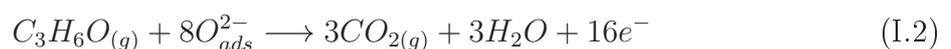
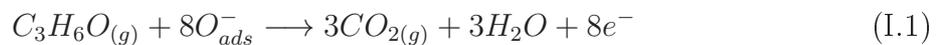
Dans ce travail, nous avons fait le choix de détecter l'hybridation de l'ADN par fluorescence avant d'envisager sa détection future par une méthode électrique, par exemple par effet de champ.

I.1.3 Capteur électrique de gaz

La molécule d'acétone est un marqueur biologique potentiel pour le suivi médical dans le cas de régimes alimentaires ou de diabète. En effet, elle est détectable dans le sang et dans l'haleine et provient de la transformation des lipides par le foie selon une réaction de céto-genèse qui intervient lorsque l'organisme est à court de glucides (ANDERSON 2015 ; W. LI et al. 2015). Dans cette section nous nous intéressons à sa détection sous forme gazeuse à partir de dispositifs électriques. Ainsi, le principe de fonctionnement des capteurs de gaz est tout d'abord présenté avant de se focaliser plus particulièrement sur la réponse à un gaz réducteur comme l'acétone.

I.1.3.1 Principe de fonctionnement

La détection électrique d'un gaz peut se faire par différents types de matériaux tels que des métaux, des polymères ou des oxydes semi-conducteurs. Dans ce travail, nous nous intéressons à la réponse d'un semi-conducteur intégré dans un dispositif électrique. La surface du matériau est alors la partie sensible du capteur et le volume représente le transducteur. Ce type de matériau est utilisé car d'une part il peut être conducteur et d'autre part, la détection de gaz est réalisée par l'intermédiaire d'espèces oxygène chargées, O^{2-} , O^- et O_2^- qui sont adsorbées en surface (MOSELEY 2017). Le mécanisme de fonctionnement de cette interaction n'a pas encore été déterminé, mais le point de départ semble être la relation de décomposition de l'acétone :



Les phénomènes responsables de la détection de gaz sont concentrés en surface des matériaux, la structure du matériau sensible et notamment sa surface spécifique développée jouent donc un rôle primordial pour l'optimisation de la réponse du capteur. En outre, la concentration et la diffusion de chaque espèce d'oxygène est liée à la température, c'est pourquoi les capteurs de gaz utilisent un chauffage local au niveau de la zone de détection. Deux familles de gaz sont alors distinguées, d'une part les gaz oxydants, qui sont accepteurs d'électrons, et d'autre part les gaz réducteurs qui sont donneurs d'électrons. Il est important de noter que contrairement aux capteurs d'ADN, les capteurs de gaz ne sont pas spécifiques, c'est-à-dire qu'ils peuvent produire un signal en réponse à plusieurs gaz, notamment pour des gaz dont la structure chimique est proche comme l'acétone et l'éthanol.

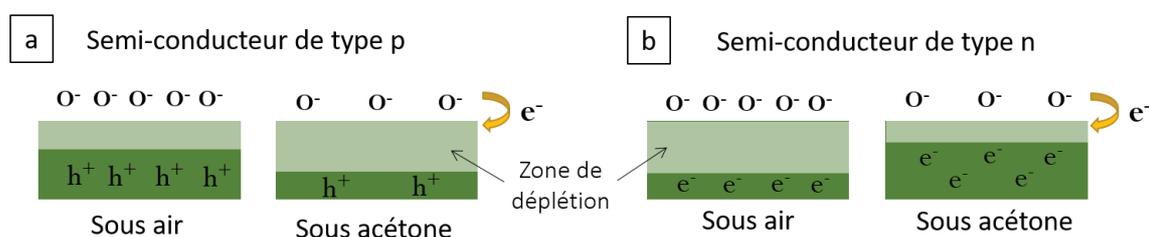


FIGURE I.7: Principe de la détection électrique d'acétone pour un semi-conducteur a) de type p et b) de type n.

La réponse du matériau sensible à une exposition à un gaz réducteur, dont l'acétone est un représentant, dépend du type de semi-conducteur employé. La figure I.7 présente le principe de fonctionnement de détecteurs selon le type de semi-conducteur face à une exposition d'acétone. Ce mécanisme a été proposé par P. WANG et al. 2016. Pour un semi-conducteur de type p, la conduction est basée sur les trous, une interaction avec le gaz réducteur entraîne une réduction de leur densité et donc une diminution de la conductivité du matériau et une augmentation de la résistance électrique. Pour un semi-conducteur de type n, les oxygènes adsorbés en surface se comportent comme des pièges à électrons. Ainsi, une exposition au gaz induit la libération des électrons piégés, dans la zone de déplétion, qui participent alors à la conduction du courant et entraînent une diminution de la résistance globale du matériau. La réponse de semi-conducteur de type n est alors inverse à celle d'un semi-conducteur de type p.

I.1.3.2 Structure

Le principe de fonctionnement des capteurs de gaz réducteurs a mis en évidence des points spécifiques pour ce type d'application, notamment la nécessité d'un chauffage local contrôlé. Dans le cas de capteur électrique, ce chauffage est obtenu par effet Joule à l'aide d'une résistance chauffante. Un point important est alors le confinement de ce chauffage afin de ne pas impacter le capteur en dehors de la zone de détection. Pour ce faire, différentes méthodes peuvent être employées, en effet la minimisation des pertes thermiques peut provenir d'un milieu non dense qui est un mauvais conducteur thermique, la structure d'un tel dispositif est présentée sur la figure I.8.

Cette perte de densité peut être partielle avec l'utilisation de matériaux poreux permettant une aération plus facile qu'un matériau dense. Cette fonctionnalité a été utilisée pour la réalisation de générateurs thermoélectriques avec du silicium par HOURDAKIS

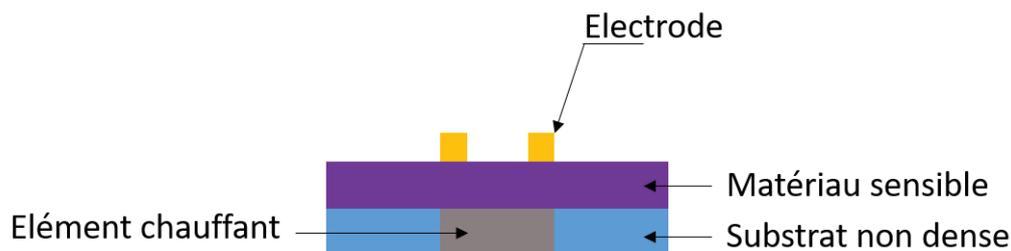


FIGURE I.8: Représentation schématique d'un capteur de gaz avec chauffage localisé.

et al. 2013. Par ailleurs, la perte de densité peut aussi être réalisée par l'utilisation d'une membrane qui est la structure la plus commune dans le cas de capteurs de gaz (SANTRA et al. 2010).

I.1.4 Conclusions pour les biocapteurs

La structure d'un biocapteur ne diffère pas selon la molécule à détecter. Il est ainsi constitué d'un matériau sensible, capable de la détecter soit directement soit par une fonctionnalisation de surface, d'un transducteur, qui permet d'obtenir un signal que l'on peut interpréter, et d'un substrat, qui maintient le capteur dans les conditions nécessaires pour la détection. Par ailleurs, la fabrication et l'assemblage de ces trois éléments doivent prendre en compte la difficulté, la durée et le coût de détection mais aussi la taille du capteur afin de les minimiser. Les deux molécules retenues pour ce travail sont l'ADN et l'acétone dont les capteurs respectifs demandent des prérequis différents.

La détection d'ADN repose sur deux éléments principaux. Tout d'abord, le matériau sensible doit être adapté à la fonctionnalisation de surface du capteur. Ensuite, la fabrication de capteurs fiables avec une obtention rapide des résultats peut reposer sur deux types de détection : la lecture indirecte et la lecture directe. La validation de la mise en place d'une détection par lecture directe étant souvent réalisée avec l'aide d'une lecture indirecte.

La détection d'acétone quant à elle, repose sur une détection électrique par un matériau sensible semi-conducteur. De plus, l'optimisation de la réponse du capteur est liée à la température de détection, le substrat de ce type de capteur requiert donc l'utilisation d'un chauffage local, concentré sous la zone de détection.

I.2 Réseaux aléatoires de nanofils de ZnO

A partir des conditions de fonctionnement des applications souhaitées, le choix du matériau sensible s'est porté sur l'oxyde de zinc pour son accessibilité et ses propriétés optiques et électriques qui sont développées dans le paragraphe suivant. La morphologie du matériau sensible est aussi un point primordial de la fabrication de capteur. Afin d'obtenir une surface spécifique développée importante, nous avons choisi d'utiliser l'oxyde de zinc sous la forme de réseaux de nanofils aléatoirement orientés. Ainsi, les propriétés de l'oxyde de zinc sont tout d'abord détaillées, la structure des nanofils et leurs avantages pour la biodétection sont ensuite présentés. Enfin, la morphologie des réseaux de nanofils est abordée.

I.2.1 Propriétés de l'oxyde de Zinc

L'oxyde de zinc, ou ZnO, est un matériau très courant dont les principales propriétés physico-chimiques, ont été listées dans le tableau I.1. Il est employé dans divers domaines comme l'optique (cellules solaires, LEDs) (CHAVA et al. 2017; SATHYASEELAN et al. 2015), l'électronique (HA et al. 2015) et les capteurs (Z. Q. ZHENG et al. 2015) mais il est aussi utilisé dans les cosmétiques (crème solaire) (HA et al. 2015), les emballages alimentaires (SILVESTRE et al. 2016) et la peinture (OSMOND 2012). Cet oxyde est le plus souvent cristallisé sous forme de würtzite dans les conditions normales de température et de pression. Cette structure cristallographique est caractérisée par une maille hexagonale composée par une alternance d'empilement d'ions Zn^{2+} et O^{2-} formant chacun un sous-réseau hexagonal compact translaté le long de l'axe c par un coefficient de translation de valeur 0,375 dans le cas idéal (JAFFE et al. 1993) comme présenté sur la figure I.9. Par ailleurs, l'oxyde de zinc est aussi reconnu pour son appartenance aux semi-conducteurs de type II-VI présentant une large bande interdite directe d'une valeur de 3,37 eV à température ambiante (ÖZGÜR et al. 2005). Cette particularité lui confère une transparence dans le domaine du visible et une absorption dans le proche UV à une longueur d'onde de 368 nm correspondant à la largeur de sa bande interdite directe.

TABLEAU I.1: Récapitulatif des paramètres physiques de ZnO ainsi que les références associées.

	Valeur	Référence
Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	5,6	HAYNES 2015
Masse moléculaire ($g.mol^{-1}$)	81,406	HAYNES 2015
Paramètres de maille (Å)	a=3,25 c=5,21	BROCHEN et al. 2012
Largeur de bande interdite (eV)	3,37	ÖZGÜR et al. 2005

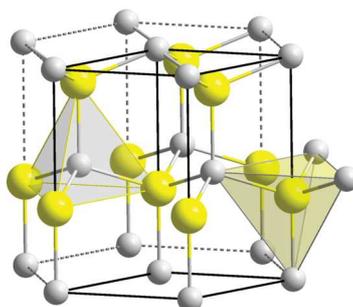


FIGURE I.9: Représentation schématique d'une maille würtzite de ZnO (BROCHEN et al. 2012).

I.2.2 Nanofils de ZnO

Un nanofil est une structure longiligne dont le diamètre est inférieur à 100 nm. Ainsi, les nanofils permettent une augmentation de la surface spécifique qui est très appréciable pour leur utilisation en tant que biocapteur. Ces applications reposent sur une interaction entre la surface du capteur et la molécule à détecter. La formation de ces structures en

oxyde de zinc est tout d'abord détaillée avant de développer quelques exemples de leur utilisation en tant que capteur d'ADN ou de gaz.

I.2.2.1 Formation de nanofils

La formation de nanofils est répartie selon deux familles : (i) la formation descendante (top-down) par gravure et (ii) la formation ascendante (bottom-up) par croissance qui sont respectivement basées sur un retrait ou un ajout de matière. Dans le cas de l'oxyde de zinc, les deux processus peuvent être utilisés, cependant la synthèse de nanofils est majoritairement réalisée par voie ascendante. Les raisons de cette préférence sont détaillées dans les paragraphes suivants. Cette section porte donc en premier brièvement sur l'utilisation de la voie descendante, puis l'attention est renforcée sur les différents processus de voie ascendante.

I.2.2.1.1 Voie descendante

La voie descendante repose sur un retrait de matière qui est réalisé par gravure d'une couche mince dans le cas de ZnO. Les nanofils issus de ce type de fabrication sont polycristallins et ils peuvent être orientés verticalement ou horizontalement selon l'épaisseur de la couche utilisée comme présenté sur la figure I.10.

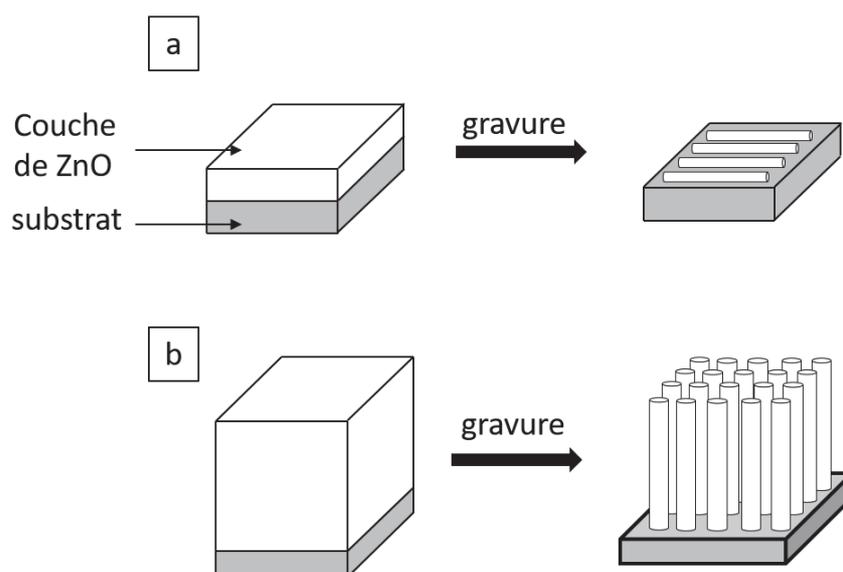


FIGURE I.10: Représentation schématique des processus de fabrication de nanofils de ZnO par voie descendante a) nanofils verticaux et b) nanofils horizontaux.

La formation de nanofils horizontaux a déjà été réalisée par RA et al. 2008 et plus récemment par EBERT et al. 2018. Ce type de formation est très reproductible et les dispositifs formés sont caractérisés par l'obtention de nanofils en parallèles faciles à contacter et utilisables à grande échelle. Cependant, un inconvénient de ce type de nanofils est la grande consommation de surface de substrat et l'impossibilité de fabriquer des dispositifs en trois dimensions.

Au contraire, les nanofils verticaux, on parle aussi de réseau ordonné de nanofils, ne sont accrochés au substrat que par une extrémité (J.-J. WU et al. 2004). Cependant, ce type de fabrication de nanofils est très peu courant pour l'oxyde de zinc notamment à cause de sa très grande solubilité dans les milieux basiques et acides (même si elle a déjà

été démontrée par S.-S. CHANG et al. 2002). De plus lors de ce type de fabrication, il est particulièrement complexe d'obtenir une uniformité du diamètre des nanofils sur toute leur longueur. En outre, l'étude de ces nanofils passe par un décrochage du substrat puis par une intégration en dispositifs basés sur des nanofils uniques complexe.

Pour les deux options, la mise en place de la gravure est complexe et coûteuse ce qui restreint leur utilisation à grande échelle, et notamment la mise en place à l'échelle industrielle.

I.2.2.1.2 Voie ascendante

La voie ascendante peut être séparée en deux familles selon la phase des précurseurs : (i) phase gazeuse ou (ii) phase liquide. Cependant, au lieu de retirer de la matière pour obtenir la structure souhaitée, le principe de la synthèse par voie ascendante est d'apporter les atomes nécessaires à la croissance de ZnO, soit le zinc et l'oxygène. Les conditions de pression et de température sont alors maintenues dans la zone de formation de l'oxyde souhaité, ZnO (BAGGA et al. 2018).

I.2.2.1.2.1 Par phase gazeuse

Plusieurs techniques sont utilisées pour la formation de nanofils à partir de précurseurs gazeux (Figure I.11) : (i) le dépôt physique en phase vapeur (PVD) et (ii) le dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

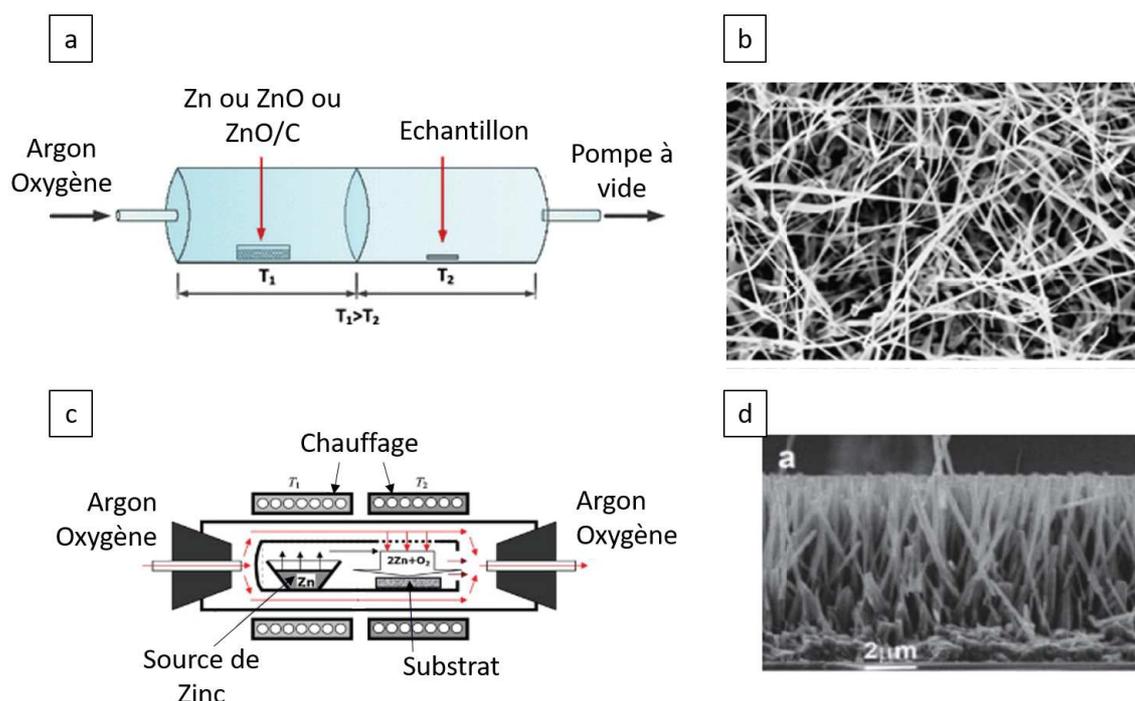


FIGURE I.11: Principe de synthèse par a) PVD adapté de GOMEZ et al. 2013 et c) CVD adapté de O. LUPAN et al. 2010b et images MEB de nanofils synthétisés par b) PVD (JIMENEZ-CADENA et al. 2010) et d) CVD (O. LUPAN et al. 2010b).

La synthèse par PVD est caractérisée par une température de chauffe des précurseurs très élevée, qui peut atteindre $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, afin de sublimer le précurseur solide qui peut être

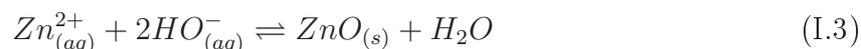
du zinc, de l'oxyde de zinc ou un mélange ZnO/C (DAI et al. 2012; JIMENEZ-CADENA et al. 2010). Le gaz de précurseur est alors transporté jusqu'au substrat de croissance par un mélange d'argon et de dioxygène, ce dernier permettant l'oxydation du métal. Afin de former la structure des nanofils, des paramètres précis de température, de flux de gaz et de pression sont appliqués dans la chambre de dépôt dont un schéma est présenté sur la figure I.11.a. Les nanofils issus de ce type de croissance présentent des propriétés optiques intéressantes et une bonne qualité cristalline (Y. ZHANG et al. 2012).

Les synthèses par CVD se basent quant à elles sur une réaction chimique entre plusieurs précurseurs, en surface du substrat de croissance, à une température d'évaporation des précurseurs d'environ 650 °C. Le principe de cette technique de dépôt est présenté sur la figure I.11.c. Par ailleurs, des molécules organiques, comme par exemple le diéthylzinc, peuvent être utilisés pour la croissance de nanofils à une température d'évaporation de précurseurs du métal plus faible (ZENG et al. 2005; TERNON et al. 2009). Cette technique est aussi reconnue pour la possibilité de synthèse de nanofils sur des surfaces importantes.

Pour ces deux types de croissance, l'évaporation des précurseurs en phase gazeuse demande de grandes quantités d'énergie, ce qui induit un coût de fonctionnement élevé. De plus, la température élevée n'est compatible qu'avec certains substrats de croissance, ce qui limite le type de substrat compatible aux synthèses de nanofils par précurseurs en phase vapeur. Ainsi, cette synthèse est souvent mise de côté au profit de la synthèse par voie liquide.

I.2.2.1.2.2 Par phase liquide

La synthèse de nanofils par voie liquide, aussi appelée synthèse hydrothermale ou dépôt en bain chimique (CBD), consiste en trois étapes principales : (i) la formation d'une couche d'amorce de ZnO, (ii) la préparation du bain de croissance et (iii) la croissance des nanofils sur la couche d'amorce. Les précurseurs utilisés pour le bain sont en général un agent alcalin, comme l'hexaméthylènetétramine (HMTA), qui apporte des ions $\text{HO}^-_{(aq)}$ et un sel de zinc, à l'origine des ions $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$, tel que le nitrate de zinc, le chlorure de zinc ou encore l'acétate de zinc. L'oxyde de ZnO se forme alors selon la relation simplifiée :



La synthèse de nanofils directement en solution, c'est-à-dire sans utilisation d'une couche d'amorce, est possible. Cependant les nanofils issus de cette croissance présentent une grande variabilité au niveau de leur dimensions (ORSINI et al. 2013). Avec l'utilisation d'une couche d'amorce, la synthèse des nanofils est réalisée soit sous pression contrôlée, avec l'utilisation d'un autoclave, pour une température inférieure à 200 °C, soit à pression atmosphérique pour une température inférieure à 100 °C. Des exemples de nanofils synthétisés sous ces deux conditions sont présentés sur la figure I.12.

La couche d'amorce est généralement composée de ZnO déposé sur le substrat mais la synthèse de nanofils a pu être réalisée sur différents substrats tels que le graphène (COOK et al. 2017), l'or (BAKSHI SICHANI et al. 2019) ou encore l'alumine (XIAO et al. 2018).

En conclusion, la synthèse de nanofils de ZnO par voie liquide est une méthode simple, peu coûteuse et compatible avec de nombreux types de substrats. Ces points sont ses principaux avantages face à la synthèse en voie vapeur. Notons que les nanofils issus de cette synthèse présentent un dopage non intentionnel relativement élevé, dû aux lacunes d'oxygènes (BARUAH et al. 2010), de sorte qu'ils sont naturellement conducteurs.

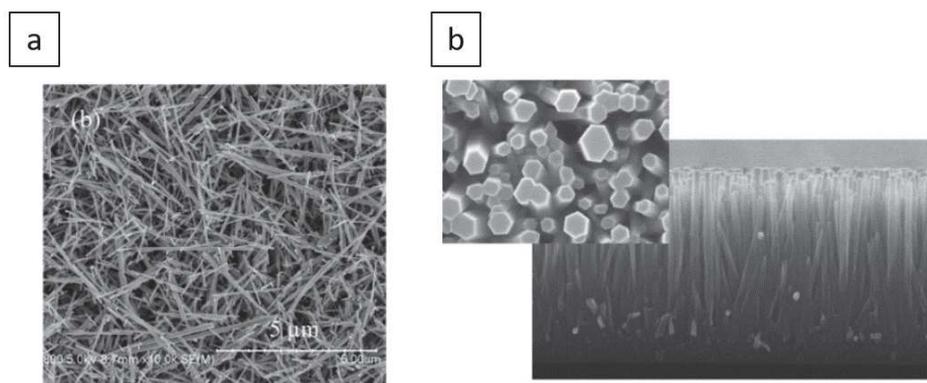


FIGURE I.12: Images MEB de nanofils synthétisés par croissance hydrothermale a) à pression contrôlée (GU et al. 2013) et b) à pression atmosphérique (Thomas DEMES et al. 2016).

I.2.2.2 Exemples de biodétection à base de nanofils

En raison de ses propriétés intéressantes, l'oxyde de zinc est utilisé en tant que matériau sensible pour la détection de molécules autant dans le domaine biologique (TERESHCHENKO et al. 2016) que pour la détection de gaz (ZHU et al. 2017). Par ailleurs, la structure de nanofils est bien souvent particulièrement appropriée pour les capteurs à cause de leur surface spécifique élevée (RACKAUSKAS et al. 2017). Nous allons donc présenter quelques exemples de nanofils de ZnO utilisés pour chaque domaine de biodétection ciblé, soit l'ADN et les gaz, afin de voir quelles sont les structures les plus utilisées. Les principales études de détection d'ADN basées sur des nanofils de ZnO, par ordre chronologique de réalisation, sont présentées dans le tableau I.2.

On peut remarquer que les nanofils sont utilisés soit seuls, soit sous la forme d'un réseau de nanofils verticaux, et que la tendance récente tend à favoriser ces derniers. Cette évolution provient sans doute du fait que deux nanofils d'une même croissance peuvent présenter des propriétés très différentes amenant à une non-reproductibilité des mesures. Une deuxième observation porte sur la détection par fluorescence qui sert parfois à confirmer la détection électrique sans mesurer de concentration d'ADN (A. CHOI et al. 2010). Par ailleurs, les concentrations d'ADN détectées semblent tendre vers des valeurs très faibles inférieures au nanomolaire.

Les propriétés de ZnO sont donc bien compatibles avec son application en tant que biocapteur d'ADN, de plus sa surface oxydée permet le greffage covalent avec les brins d'ADN sonde. Les faibles concentrations d'ADN détectées prouvent l'efficacité de son utilisation.

TABLEAU I.2: Exemples de biocapteurs à ADN à base de nanofils de ZnO développés dans la littérature et ordonnés chronologiquement

Type de nanofils	Méthodes de détection	Molécule détectée	Concentration détectée	Référence
Nanofil unique	Fluorescence avec marquage Electrique sans marquage	Streptavidine	2,5nM	A. CHOI et al. 2010
Nanofil unique	Fluorescence avec marquage	ADN	NR	NIEPELT et al. 2011
Réseau de nanofils verticaux	Electrochimique sans marquage	Urease	[0,1-100 mM]	ALI et al. 2011
Nanofil unique	Fluorescence avec marquage	ADN	NR	LEITERER et al. 2013
Oursins de nanofils	Electrochimique sans marquage	ADN	[5-240 ng. μL^{-1}]	TAK et al. 2014
Réseau de nanofils verticaux	Electrochimique sans marquage	ADN	NR	CONGUR et al. 2014
Réseau de nanofils verticaux	Electrochimique sans marquage	ADN	[10^{-14} - 10^{-7} M]	CAO et al. 2016
Nanofil unique	Electrique sans marquage	ADN	[10^{-10} - 10^{-7} M]	Jian ZHANG et al. 2019
Réseau de nanofils verticaux	Electrochimique sans marquage	ADN	[10^{-12} - 10^{-6} M]	KHOSRAVI-NEJAD et al. 2019

TABLEAU I.3: Exemples de biocapteurs à gaz à base de nanofils de ZnO développés dans la littérature et ordonnés chronologiquement

Type de nanofils	Type de dispositifs	Gaz détecté	Concentration détectée (ppm)	Température de détection optimale (°C)	Référence
Réseau de nanofils verticaux	Résistance	NO ₂	[0,5-20]	225	AHN et al. 2009
Réseau de nanofils verticaux	Résistance	Ethanol	[809-4563]	400	SANTRA et al. 2010
Nanofil unique	Résistance	H ₂	100	Température ambiante	O. LUPAN et al. 2010a
Réseau de nanofil horizontaux	Transistors	H ₂	[50-100]	200	R. KHAN et al. 2010
Réseau de nanofil horizontaux	Résistance	Acetone	[5-50]	200	BEHERA et al. 2015
Réseau de nanofil verticaux	Résistance	H ₂	[1000-5000]	400	GALSTYAN et al. 2015
Réseau de nanofil verticaux	Résistance	H ₂	[10-30]	300	DROBEK et al. 2016
Réseau de nanofil horizontaux avec nanoparticules de CuO	Résistance	NO ₂	[1-100]	150	NAVALE et al. 2019
Réseau de nanofil horizontaux avec nanoparticules d'or	Résistance	NO ₂	[30-200]	Température ambiante	Oleg LUPAN et al. 2019

Par ailleurs, en tant qu'oxyde métallique semi-conducteur, ZnO est aussi tout à fait apte à la détection de gaz et de nombreuses études sont présentes dans la littérature. Des exemples de capteurs basés sur des nanofils de ZnO sont présentés dans le tableau I.3 par ordre chronologique de réalisation.

Contrairement aux capteurs d'ADN où les structures utilisées sont réparties entre le nanofil unique et les réseaux de nanofils, la détection de gaz est majoritairement réalisée par des réseaux de nanofils. De plus, deux types de réseaux sont observés, les réseaux horizontaux et ceux verticaux. L'utilisation de réseaux est expliquée par le fait que l'interaction avec le gaz se passe au niveau de la surface du matériau, ainsi une plus grande surface développée entraîne une réponse plus importante du capteur. Une deuxième observation porte sur la détection possible des deux types de gaz : réducteurs comme l'acétone ou le dihydrogène et oxydants comme le dioxyde d'azote ce qui indique une mauvaise sélectivité de ce matériau. ZnO est donc un matériau versatile même si cela indique aussi la nécessité d'autres capteurs en parallèle de l'oxyde de zinc pour confirmer la bonne détection d'un gaz en particulier.

En outre, un paramètre important des capteurs de gaz est leur température de fonctionnement pour deux raisons principales. Cette température détermine tout d'abord la consommation énergétique du capteur, que l'on cherche à diminuer le plus possible pour les rendre auto-suffisants. Une grande partie des interactions de surface se jouent avec les espèces oxygènes qui sont dépendantes de la température (CHON et al. 1969). Enfin, la température influence la vitesse de diffusion des espèces à détecter, notamment dans le cas de matériaux nanostructurés denses (KINGERY et al. 1954) mais aussi la mobilité des ions oxygènes. Ainsi, une température optimisée peut permettre de maximiser la détection d'une espèce par rapport à une autre ce qui ne pourrait pas être le cas à température ambiante. Les propriétés de ZnO sont donc bien compatibles avec la détection de gaz et notamment la détection d'acétone sur laquelle une partie de notre travail est focalisée.

En conclusion, les applications visées par ce travail de thèse reposent sur des bases existantes de la littérature qu'il convient de consolider et d'étudier. L'utilisation d'un réseau de nanofils semble être la structure la plus indiquée, notamment par sa surface spécifique élevée, pour permettre d'explorer le potentiel des capteurs d'ADN et d'acétone à base de nanofils de ZnO.

I.2.3 Structure nanonet

Plusieurs études portent sur la détection d'espèces par une structure de réseaux désordonnés de nanofils. Cette morphologie peut aussi être définie sous l'appellation nanonet dont les origines et les avantages sont détaillés dans cette section.

I.2.3.1 Origine de l'appellation

L'appellation nanonet provient d'une abréviation de l'expression anglaise "NANO-structured NETworks" qui peut être traduite par réseaux nanostructurés. Cette abréviation a été introduite il y a une dizaine d'années dans le travail de Grüner (G. GRUNER 2006). Cependant, cette appellation est très générale et elle regroupe de nombreuses structures qui peuvent être séparées en deux grandes familles : les structures en 3 dimensions (3D) et celles en 2 dimensions (2D) :

- Les nanonets 3D : Ils regroupent les réseaux de nanofils ou nanotubes verticaux interconnectés (K.-f. CHEN et al. 2010), les réseaux hybrides (GUAN et al. 2015)

et les matériaux architecturés (Jiasong ZHANG et al. 2015;ZHOU et al. 2005). Des exemples de ce type de structure sont présentés sur la figure I.13.a.

- Les nanonets 2D : Ils regroupent les réseaux formés à partir de nanofibres (X. LI et al. 2018), de nanofils (M.-S. WU et al. 2014), de nanotubes (George GRUNER 2007) ou encore de nanoparticules auto-assemblées (KE et al. 2017) mais aussi les assemblages de graphène (Taekyeong KIM et al. 2013). Des exemples de ce type de structure sont présentés sur la figure I.13.b.

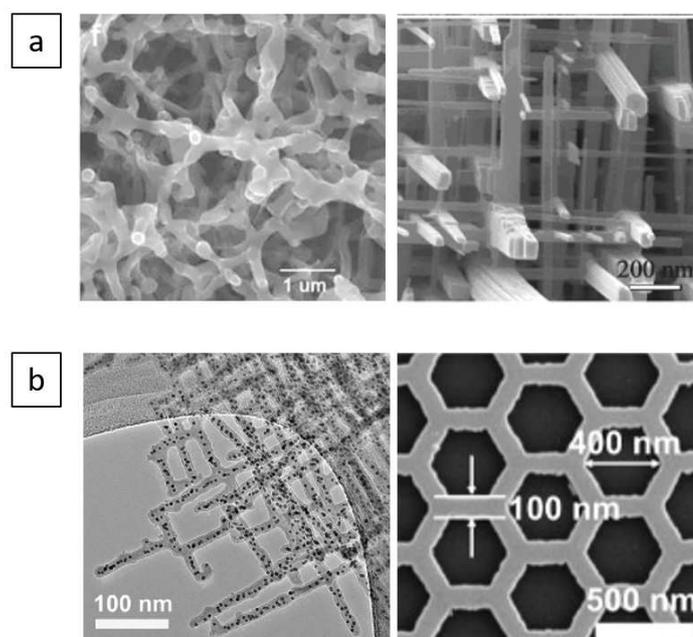


FIGURE I.13: Représentation de différentes structures de nanonets : a) 3D à partir de nanotubes de carbone vue de dessus (K.-f. CHEN et al. 2010) et de nanofils d'oxyde de tungstène (ZHOU et al. 2005) et b) 2D à partir d'une structure $TiSi_2$ avec nanoparticules de Pd (YAO et al. 2015) et d'une nanostructure de silicium (C. PARK et al. 2019).

Parmi cette grande famille, l'abréviation NANONET est aussi employée pour décrire plus particulièrement les réseaux désordonnés de nanofils horizontaux selon l'expression anglaise "NANOWire NETWORKS". Ce terme, utilisé dans ce sens dans ce travail et dans le laboratoire (M. LEGALLAIS et al. 2018), l'est aussi par différentes équipes dans le monde (GO et al. 2009; C. SUN et al. 2010; YANG et al. 2011; ALAM 2011).

I.2.3.2 Avantages des nanonets

Le nanonet est donc une macrostructure 2D constituée d'une structure à l'échelle nanométrique. Cette organisation peut provenir de l'assemblage de plusieurs nano-objets comme il a été développé dans le paragraphe précédent. Le nanonet combine donc les avantages des deux échelles auxquelles il peut être considéré :

- *L'échelle nanoscopique* : La nanostructuration, grâce à ses petites dimensions, permet une grande sensibilité à l'environnement et développe une surface spécifique plus élevée qu'une couche mince (C. PARK et al. 2019). Cependant, dans le cas d'un nanonet composé d'un assemblage de nanofils, leur manipulation est difficile et coûteuse (RAWTANI et al. 2015). De plus, les propriétés physiques sont souvent

variables d'un nanofil à l'autre ce qui implique que les dispositifs assemblés à partir des nanofils uniques sont difficilement reproductibles (NGUYEN et al. 2018).

- *L'échelle macroscopique* : Le nanonet est facilement manipulable par des techniques simples et il permet une intégration technologique directe, aisée et bon marché (H. CHEN et al. 2012). Bien que constitué de nombreux nano-objets dont les propriétés diffèrent, sa morphologie permet de les moyennner. Ainsi, le nanonet est caractérisé par des propriétés homogènes et reproductibles (Pauline SERRE et al. 2015) et une tolérance à la faute importante. Par exemple dans le cas de nanofils défailants ou de la destruction d'une partie du réseau, les nanofils non affectés peuvent continuer à maintenir les propriétés du nanonet (G. GRUNER 2006). Chaque nanofil est connecté au réseau ce qui permet de créer une résistance mécanique du nanonet et ouvre des possibilités d'applications pour dispositifs flexibles (CHO et al. 2015). Enfin, pour les nanonets 2D peu denses, la majorité de la surface est vide ce qui les rend transparents (NGUYEN et al. 2019)

I.3 Conclusion

Les biocapteurs d'ADN et d'acétone sont deux applications de détection différentes qui requièrent donc chacune des conditions de fonctionnement spécifiques. En effet, la détection d'ADN peut demander la mise en place d'un système microfluidique tandis que la détection d'acétone repose sur l'utilisation d'un chauffage local. Ces deux points peuvent être adaptés par l'utilisation d'un substrat spécifique à chaque application dont le seul point commun est alors le matériau sensible. Ses prérequis sont alors sa capacité à être fonctionnalisé par greffage d'ADN sonde ainsi que d'être un semi-conducteur. L'oxyde de zinc présente les deux caractéristiques nécessaires, il est ainsi capable d'être utilisé pour les deux applications. Par ailleurs, cette capacité a déjà été démontrée dans la littérature au moyen de nanofils uniques mais aussi de réseaux de nanofils d'oxyde de zinc. Les tendances récentes des deux types de détections ont prouvé un intérêt plus important pour l'utilisation de réseau de nanofils, principalement sous la forme de nanofils verticaux. Peu de travaux, à ce jour, ont porté sur l'utilisation de nanonets 2D. En effet, les nanonets de ZnO sont un assemblage aléatoire en deux dimensions de nanofils dont l'utilisation est encore peu développée. Cette structure semble pourtant offrir de nombreux avantages pour différents domaines d'applications tels que la microélectronique, l'optique ou la détection. Leur principal intérêt provient de la combinaison des échelles macroscopique et nanoscopique qui résulte en la simplification de la fabrication de ces capteurs et la possibilité d'intégration tridimensionnelle et sur substrat flexibles. Dans ce travail, nous utilisons des nanonets 2D formés à partir de nanofils de ZnO aléatoirement orientés. Cette structure sera référencée en tant que nanonet (NN) pour tout le reste du manuscrit.

Chapitre II

Formation et assemblage des nanonets

Sommaire

II.1	Etat de l'art sur l'assemblage des nanonets	26
II.1.1	Décrochage des nanofils	26
II.1.2	Orientation au sein du nanonet	27
II.2	Nanofils de ZnO	32
II.2.1	Croissance des nanofils	32
II.2.2	Vieillessement morphologique des nanofils	36
II.3	Nanonet de ZnO	40
II.3.1	Assemblage des nanonet de ZnO	40
II.3.2	Paramètres morphologiques des nanonets	42
II.3.3	Vieillessement morphologique des nanonets	43
II.4	Conclusions	47

Afin de mieux comprendre la structure utilisée pour les différentes études de ce travail, ce deuxième chapitre présente le processus de formation des nanonets de ZnO. Tout d'abord, une revue de littérature présente les différentes méthodes d'assemblage de nanonets. Ensuite, les matériaux utilisés lors de ce travail sont présentés. Les nanofils de ZnO sont abordés tout d'abord par leur protocole de croissance. Ce protocole a été développé dans le laboratoire au cours des travaux précédant cette thèse. Ensuite, l'étude de leur vieillissement sur substrat de croissance est abordée. Puis, la technique d'assemblage des nanonets de ZnO est détaillée. Enfin, les paramètres morphologiques et le vieillissement de cet assemblage sont étudiés.

II.1 Etat de l'art sur l'assemblage des nanonets

La première section de ce chapitre a pour but d'introduire et de développer la littérature sur la mise en forme des nanonets. La littérature sur la croissance des nanofils de ZnO, développée lors du chapitre I (Partie I.2.2.1, p.15), a mis en évidence l'utilisation majoritaire d'un substrat en tant que support de la croissance des nanofils. Deux points seront donc abordés dans cet état de l'art : le décrochage de nanofils de ce substrat et l'assemblage des nanonets. Ces deux sujets étant assez peu développés pour les nanonets de ZnO, cet état de l'art présente donc les méthodes utilisées pour d'autres matériaux, principalement les nanotubes de carbone et les nanofils d'argent.

II.1.1 Décrochage des nanofils

De nombreux processus de croissance de nanofils requièrent l'utilisation d'une couche d'amorce ou d'un substrat qui servent de support à la croissance. Ainsi, la récupération des objets d'intérêt, les nanofils, passe par une séparation de leur support. Trois méthodes, présentées sur la figure II.1 sont principalement employées pour effectuer ce processus :

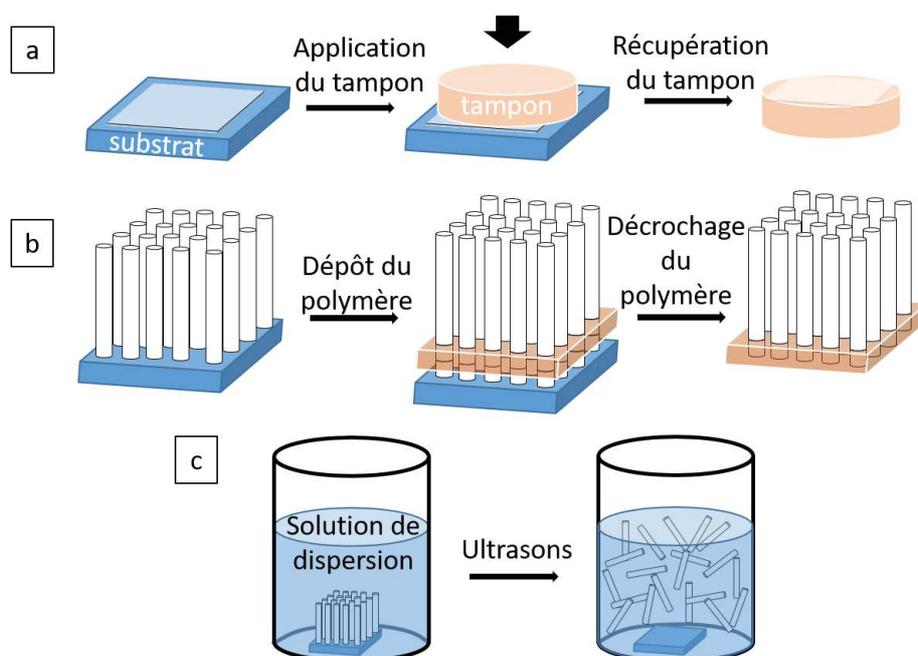


FIGURE II.1: Schéma des différentes méthodes de décrochage des nanofils a) tampon, b) épilation et c) sonication.

- Le tampon (II.1.a) : La première méthode est mécanique, elle consiste à prendre un morceau de polymère et à le presser simplement ou avec un mouvement de translation contre le substrat portant les nanofils. Ces derniers sont alors cassés sous la pression et s'accrochent au polymère (FAN et al. 2008). Cette méthode est très simple d'utilisation mais les nanofils qui en sont issus présentent une grande dispersion en longueur du fait de leur cassage mécanique non contrôlé sous le mouvement du tampon.
- L'épilation (II.1.b) : Dans cette deuxième méthode, un polymère est déposé sur le substrat avec les nanofils de manière à soit enrober la base, soit les recouvrir entièrement. L'ensemble, "polymère+nanofils", peut ensuite être séparé du substrat en arrachant la couche de polymère, cette action peut être facilitée par l'action mécanique d'une lame de rasoir (CHU et al. 2010). Une limitation de cette méthode est la nécessité de dissoudre le polymère, sans altérer les nanofils, après décrochage.
- La sonication (II.1.c) : Cette troisième méthode nécessite de déposer le substrat avec les nanofils dans un bécher contenant une solution. L'ensemble est ensuite placé dans un bain à ultrasons. Sous l'effet des ultrasons, les nanofils se détachent du substrat et se dispersent dans la solution (Z. WU 2004). Cette méthode introduit également une dispersion en longueur des nanofils qui est influencée entre autres par la durée passée par les nanofils dans la solution de dispersion. Cette durée varie selon le moment où le nanofil s'est décroché, et pendant laquelle le nanofil est toujours soumis aux ultrasons qui peuvent alors avoir pour effet de le casser à nouveau.

II.1.2 Orientation au sein du nanonet

Les nanonets peuvent être séparés en deux familles selon l'orientation des nanofils : préférentielle ou aléatoire. Le choix d'une orientation est fait selon les applications visées pour la structure considérée. Les principales méthodes d'assemblage pour chacune des familles sont détaillées dans les sections suivantes. Ces assemblages sont réalisés à partir de nanofils sur substrats de croissance ou dispersés dans une solution. Pour chaque méthode, la forme des nanofils est précisée.

II.1.2.1 Orientation préférentielle

Dans cette famille de nanonets, les nanofils sont plus ou moins parallèles entre eux. Les techniques de fabrication de ce type de structure sont largement décrites dans la littérature et résumées par M. C. P. WANG et al. 2009 :

- Interactions électrostatiques passives (Figure II.2) : Cet assemblage repose sur l'utilisation d'une suspension de nanofils et sur une polarisation, c'est-à-dire sur la formation d'une charge de surface, partielle du substrat. Certaines surfaces sont chargées naturellement au contact d'un liquide ou par le greffage d'une molécule en surface et attirent les nanofils de charges opposées. Pour une structure de substrat alternant des lignes neutres et des lignes polarisées, les nanofils sont forcés à s'aligner parallèlement à ces dernières.

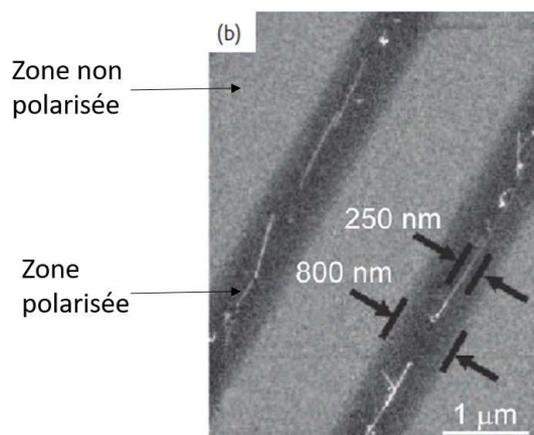


FIGURE II.2: Image MEB de nanofils de silicium avec une orientation préférentielle obtenue par polarisation de surface (adapté de HEO et al. 2008).

- Interactions électrostatiques actives (Figure II.3) : Cette méthode se base sur l'utilisation d'un champ électrique appliqué en surface du substrat et du dépôt d'une suspension de nanofils. Les nanofils alignés par ce procédé sont uniquement les matériaux conducteurs. Le point négatif de cette approche est la nécessité d'avoir sur le substrat des électrodes qui soient accessibles pour créer le champ électrique. Dans le cas de nanofils de ZnO, l'application d'une tension négative sur une électrode en maintenant la deuxième électrode à la masse peut permettre de former ce type de nanonet. La surface des nanofils est en effet chargée positivement dans l'eau (MARSALEK 2014). Il peut être noté qu'un effet similaire peut être obtenu par application d'un champ magnétique.

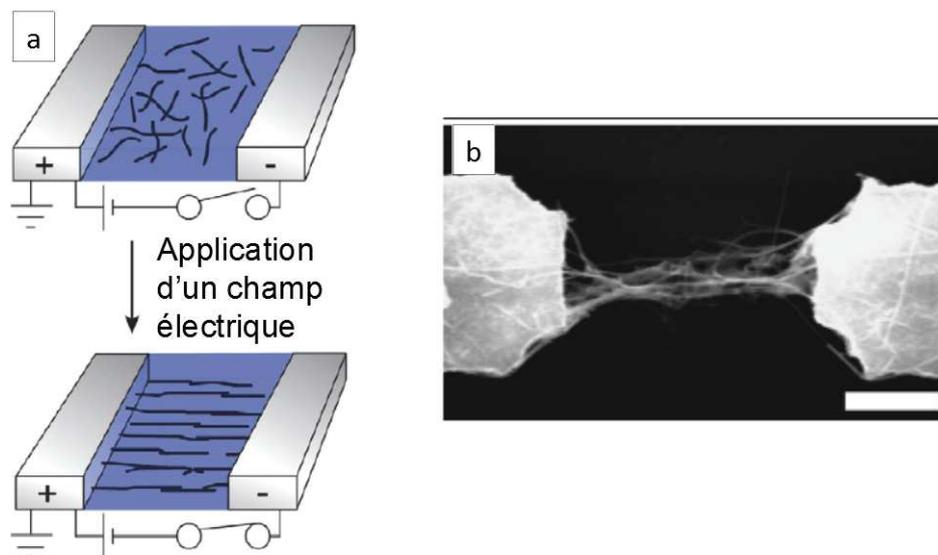


FIGURE II.3: a) Principe de formation de nanonet par diélectrophorèse (M. C. P. WANG et al. 2009) et b) Image MEB d'un nanonet correspondant (D. WANG et al. 2007).

- Interactions mécaniques entre deux solides (Figure II.4) : Ce processus utilise deux solides, ici le substrat avec les nanofils après croissance et un substrat intermédiaire. Le principe est de mettre en contact les deux surfaces puis de bouger l'une d'entre elle selon un mouvement de translation combiné à une rotation afin de casser les nanofils dans une direction préférentielle parallèle au mouvement. La transposition à plus grande échelle est possible avec un rouleau tampon. La principale difficulté liée à l'utilisation de ce procédé est de trouver la valeur de la force de pression appliquée qui doit séparer les nanofils du substrat sans les réduire en poudre et tout en conservant l'intégrité du matériau tampon.

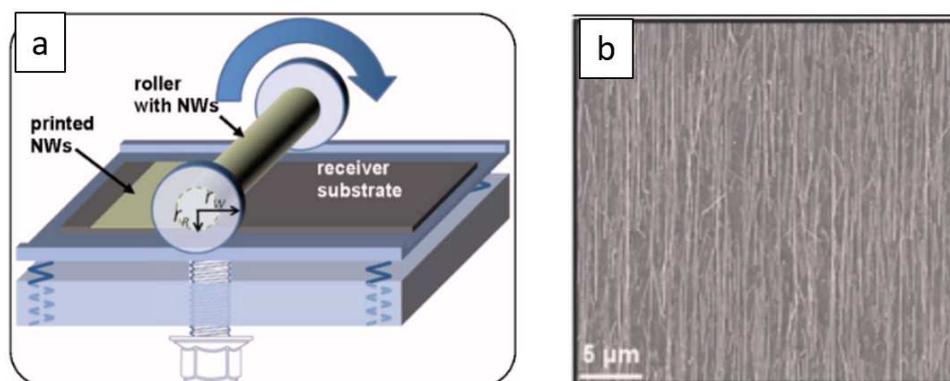


FIGURE II.4: a) Principe de formation de nanonet par force de frottement et b) Image MEB du nanonet correspondant (adapté de YERUSHALMI *et al.* 2007).

- Interactions mécaniques entre un solide et un fluide ou entre deux fluides (Figure II.5) : Cette force est produite par le mouvement d'un fluide au contact avec un autre fluide ou solide. Elle est par nature parallèle à la direction du mouvement et peut aider à orienter des nanofils dans cette direction. L'exemple le plus simple illustrant ce type d'assemblage est l'évaporation d'une goutte de liquide. Cependant, cette technique oriente les nanofils perpendiculairement au bord de goutte et non tous dans la même direction. Pour un alignement sur l'ensemble d'un substrat, il est possible d'utiliser une suspension de nanofils sous forme d'une bulle en contact avec un substrat mais aussi la technique de Langmuir-Blodgett. La première repose sur la formation d'une bulle à partir d'une suspension de nanofils. Cette bulle est ensuite agrandie de sorte à entrer en contact avec des substrats pour déposer les nanofils. Le mouvement de la bulle lors de son expansion permet d'orienter les nanofils (Figure II.5.a). La deuxième méthode est basée sur le dépôt d'une monocouche de nanofils à la surface d'un liquide grâce à une tension de surface, les nanofils s'alignant alors par réduction de la surface du liquide disponible. Le substrat est alors introduit pour récupérer le nanonet orienté parallèlement à la direction de sortie de l'échantillon.

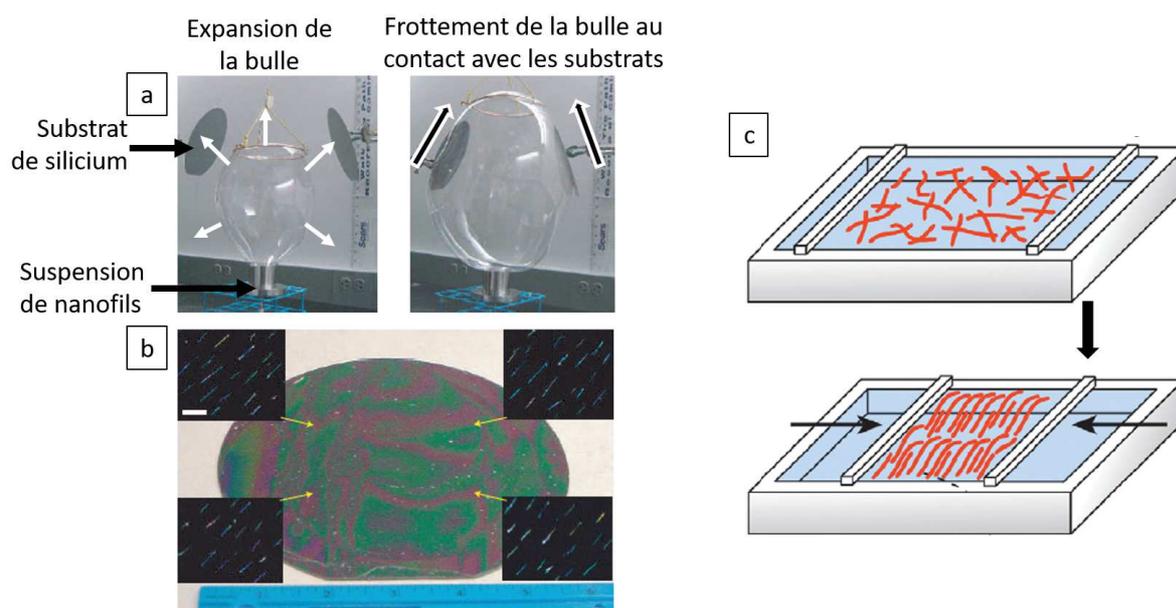


FIGURE II.5: a) Principe de formation de nanonet par la combinaison d'effets de tension de surface et du mouvement relatif du fluide sur le substrat et b) le substrat obtenu (adapté de YU et al. 2007) et c) Principe de formation d'un nanonet par réduction de surface d'un liquide par la technique de Langmuir-Blodgett (M. C. P. WANG et al. 2009).

La fabrication d'un nanonet avec une orientation préférentielle est donc possible sur différentes natures de substrats même si leur mise en place peut nécessiter des ajustements au préalable et des techniques spécifiques. Ces points peuvent apporter une complexification des procédés, ils ne sont donc pas les plus couramment utilisées.

II.1.2.2 Orientation aléatoire

La deuxième famille de nanonets correspond à une organisation aléatoire des nanofils à la surface du substrat. Cette orientation réduit la complexité technologique introduite par l'orientation préférentielle développée précédemment en permettant la libre orientation des nanofils. Cet assemblage est aussi obtenu par différentes méthodes, présentées dans la revue de J.-W. LIU et al. 2012 :

- Interactions électrostatiques (Figure II.6) : Dans le cas de nanonets orientés préférentiellement dans une direction, l'orientation venait de la préparation du substrat pour favoriser une direction. Sans cette structuration, le substrat est polarisé sur toute sa surface naturellement ou par fonctionnalisation de surface, et les nanofils sont libres de se poser sur la surface et de former un nanonet aléatoirement orienté.
- Tampon (Figure II.7) : Après croissance des nanofils, un tampon est pressé sur le substrat en appliquant une force perpendiculaire à la surface, sans mouvement de translation combinée à une rotation, comme présenté sur la figure II.1.a. Les nanofils se décrochent du substrat de croissance et adhèrent au tampon formant ainsi le nanonet aléatoirement orienté. Le tampon est ensuite pressé sur un nouveau substrat permettant alors le transfert du nanonet.

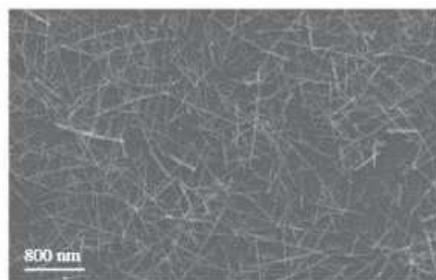


FIGURE II.6: Image MEB d'un nanonet de Te (Y. WANG et al. 2006).

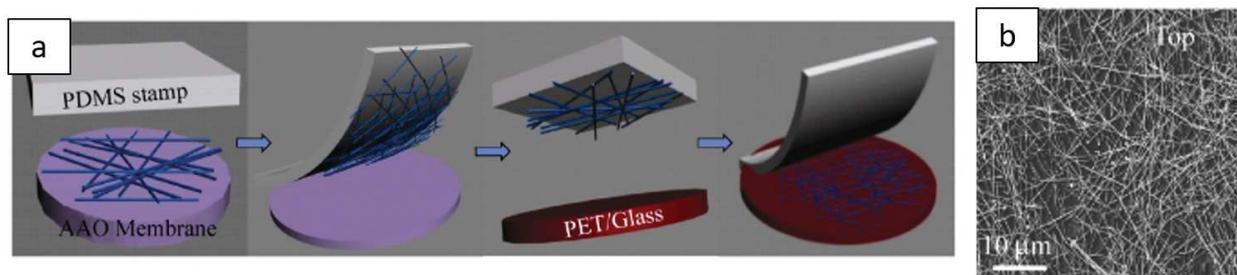


FIGURE II.7: a) Schéma illustrant la formation de nanonet par tampon et b) image MEB d'un nanonet obtenu par tampon (MADARIA et al. 2010).

- Evaporation de solvant (Figure II.8) Plusieurs méthodes reposent sur l'évaporation de solvant. Toutes nécessitent que les nanofils soient dispersés en solution aqueuse ou organique. Cette suspension est alors déposée sur un substrat potentiellement chauffé pour faciliter l'évaporation du liquide et éviter l'orientation préférentielle des nanofils. La méthode la plus simple associée à l'évaporation de solvant est le simple dépôt (drop-casting) de la suspension de nanofils sur un substrat chauffé. La pulvérisation (spray-coating) est une deuxième méthode qui se caractérise par l'utilisation de gouttes de très petite taille déposées sur le substrat chauffé pour une évaporation immédiate du solvant de dispersion et ainsi éviter l'orientation préférentielle des nanofils. Enfin, la troisième méthode, le dépôt à la tournette (spin-coating), emploie des volumes de solution qui couvrent le substrat. Ce volume est réduit par rotation du substrat afin de former une répartition homogène et le solvant est souvent évaporé par un chauffage.

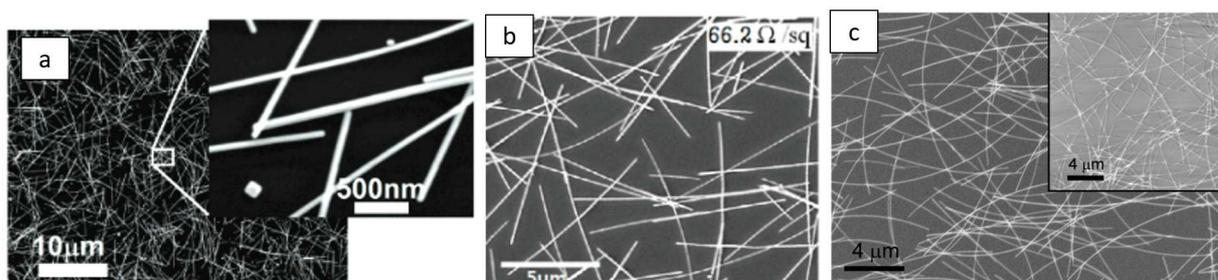


FIGURE II.8: Images MEB de nanonet obtenues par a) "drop-casting" (LEE et al. 2008), b) "spray-coating" (Taeyeon KIM et al. 2013) et c) "spin-coating" (LEEM et al. 2011).

- Filtration (Figure II.9) : Cette dernière méthode est issue des méthodes de séparation de liquide et de solide, notamment dans la synthèse de composés cristallins. Le principe repose sur le passage d'une suspension contenant des nanofils au travers d'un filtre qui va les retenir à sa surface et ainsi former le nanonet. La filtration est souvent faite avec l'aide du vide pour faciliter et accélérer le passage du liquide. Un avantage de cette technique est l'homogénéité du nanonet assemblé grâce au débit du passage du fluide au travers de la membrane qui ralentit dans les zones où les nanofils ont déjà été déposés. Un inconvénient de cette méthode est la meilleure rétention des défauts de croissance, ou amas, au dépit des nanofils les plus fins. Ce problème de la présence des amas est cependant commun avec toutes les méthodes décrites précédemment.

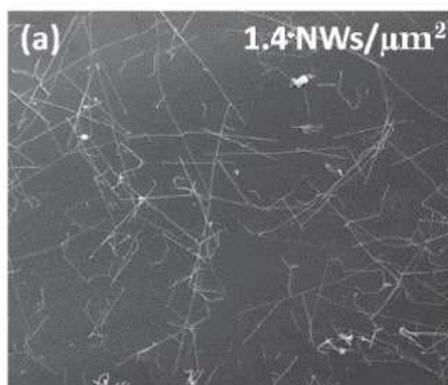


FIGURE II.9: Image MEB d'un nanonet de nanofils de Germanium assemblé par filtration (AKSOY *et al.* 2012).

Lors de ce travail, nous avons fait le choix de fabriquer des nanonets aléatoirement orientés par la méthode de filtration sous vide. Les nanofils sont au préalable décrochés par la méthode de sonication, seule méthode qui a pu être développée avec succès au laboratoire lors de la thèse précédente avec les nanofils de ZnO (Thomas DEMES 2017).

II.2 Nanofils de ZnO

La méthode de croissance des nanofils de ZnO employée pour ce travail est basée sur les travaux antérieurs effectués dans le laboratoire (Thomas DEMES 2017) et consiste en la croissance des nanofils par voie hydrothermale sur couche mince de ZnO élaborée par sol-gel. Dans cette section, la méthode de croissance des nanofils est présentée puis le vieillissement morphologique des nanofils obtenus est étudié.

II.2.1 Croissance des nanofils

La revue de littérature concernant la croissance hydrothermale des nanofils de ZnO est présentée au chapitre I (Paragraphe I.2.2.1.2, p.16). Les paragraphes suivants s'appuient sur cette introduction pour détailler les paramètres de croissance des nanofils utilisés dans ce travail. La croissance est séparée en deux étapes : (i) préparation de la couche d'amorce de ZnO par "spin-coating" et (ii) croissance des nanofils de ZnO.

II.2.1.1 Formation de la couche d'amorce

La couche d'amorce, largement étudiée lors de la thèse de T. Demes, est formée par un procédé de "solution-gélification" ou sol-gel. Une méthode sol-gel repose sur le dépôt d'une solution sur un substrat suivi de sa polymérisation pour former un film mince. Le procédé utilisé se décompose en trois étapes principales : (i) la préparation du substrat, (ii) la préparation du sol et (iii) le dépôt du sol par spin-coating.

Dans un premier temps, un substrat de silicium de 9 cm^2 est découpé à partir d'un substrat de silicium (100). La taille de ce substrat est limitée par notre processus de croissance. Le substrat est tout d'abord préalablement recuit à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant deux heures. Ce recuit permet l'homogénéisation de son état de surface. Les coupons sont enfin stockés dans de l'eau déionisée (EDI) jusqu'au dépôt de la couche d'amorce.

Ensuite, un sol de 1 mol.L^{-1} est formé à partir d'acétate de zinc dihydraté (ZAD), de méthanolamine (MEA) et de butanol. Ainsi, 10,97 g de ZAD sont dissous avec 3,02 mL de MEA, par agitation pendant 3 h, dans une fiole jaugée de 50 mL complétée avec du butanol. Le sol formé est par la suite transvasé dans une bouteille pour sa conservation avant utilisation.

Enfin, le sol est déposé sur le substrat par "spin-coating". Un substrat est sorti du béccher d'EDI, nettoyé à l'éthanol puis placé dans le bol du "spin-coater" et maintenu en place par un vide primaire. 300 μL du sol sont déposés au centre de l'échantillon qui est alors soumis à une rotation de 5000 rpm avec une rampe de 3000 rpm.s^{-1} pendant 20 s puis à un repos de 30 s. L'échantillon est ensuite recuit pendant 10 min à $540 \text{ }^\circ\text{C}$. Pour atteindre l'épaisseur de couche d'amorce souhaitée, soit 50 nm, un nouveau cycle de dépôt est effectué suivi d'un recuit de 1 h à $540 \text{ }^\circ\text{C}$. La figure II.10 présente un exemple de couche d'amorce vue de dessus au MEB. L'optimisation des paramètres de formation des couches minces a été effectuée par T. Demes lors de sa thèse (DEMES et al. 2016).

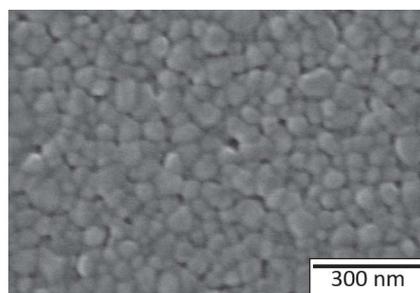


FIGURE II.10: Image MEB d'une couche d'amorce typique utilisée pour la croissance de nanofils de ZnO à partir d'un sol de concentration 1 mol.L^{-1} et de deux dépôts successifs de $300 \mu\text{L}$.

II.2.1.2 Croissance des nanofils

Comme pour la couche d'amorce, le protocole de croissance des nanofils a été mis au point par T. Demes. Dans un premier temps, les deux solutions de croissance sont préparées à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Ainsi deux fioles jaugées de 100 mL sont respectivement remplies par dissolution de 14,87 g de nitrate de zinc hexahydraté (ZNH) et 7,01 g d'hexaméthylène-tétramine (HMTA) dans de l'eau déionisée.

II.2.1.2.1 Préparation du substrat

La couche d'amorce, présentée au paragraphe précédent, est exposée à un plasma air de 12 W pendant 4 min. Celui-ci permet de nettoyer le substrat des impuretés carbonées et d'activer les oxygènes de surface en vue de la croissance des nanofils. Elle est ensuite chauffée à 130 °C pendant 30 min au minimum avant sa mise dans le bain de croissance.

II.2.1.2.2 Composition du bain de croissance

Le bain de croissance est préparé par ajout de 400 μL de la solution de ZNH dans 199,2 mL d'EDI, avec agitation pendant 2 min. L'ensemble est ensuite chauffé à 90 °C. Une fois cette température atteinte, 400 μL de la solution de HMTA sont ajoutés. Le bain est alors agité pendant 2 min puis laissé à reposer pendant 40 s. Enfin, le substrat est introduit dans le bain pour une durée de croissance de 3 h à l'aide du porte échantillon représenté en figure II.11. Ce temps est la durée au bout de laquelle tous les réactifs dans la solution ont été consommés. Il est à noter que ce type de croissance produit aussi des structure en solution que nous référencerons en tant que poussière homogène.

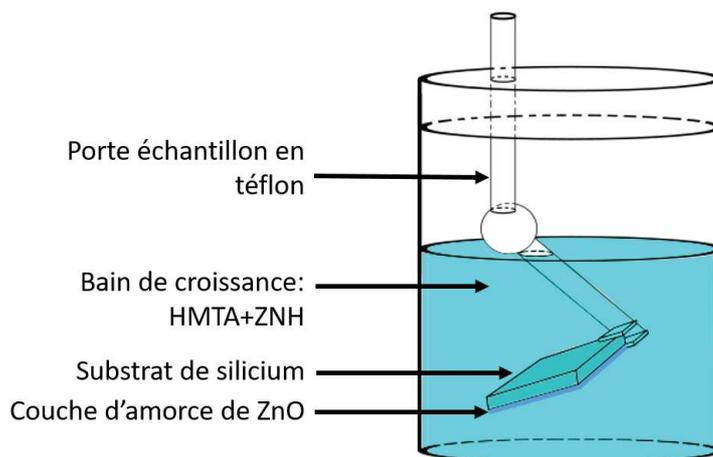


FIGURE II.11: Schéma représentant la croissance hydrothermale des nanofils de ZnO.

II.2.1.2.3 Procédé de croissance

Les nanofils issus d'une croissance de 3 h présentent une longueur de 3 μm . Pour des nanofils de 6 μm , quatre périodes de 3 h sont nécessaires. Il est à noter qu'une unique plaque chauffante est dédiée à la croissance des nanofils de ZnO. Ainsi, le bain de croissance est placé en étuve à 110 °C pour les 30 dernières minutes de croissance. Pendant ce temps, le nouveau bain est préparé dans les mêmes conditions que dans le paragraphe précédent. L'échantillon est ensuite rapidement transféré de l'ancien bain au nouveau pour éviter le séchage des nanofils entre les deux croissances. Trois renouvellements sont nécessaires pour obtenir les nanofils de 6 μm qui sont présents sur la figure II.12.

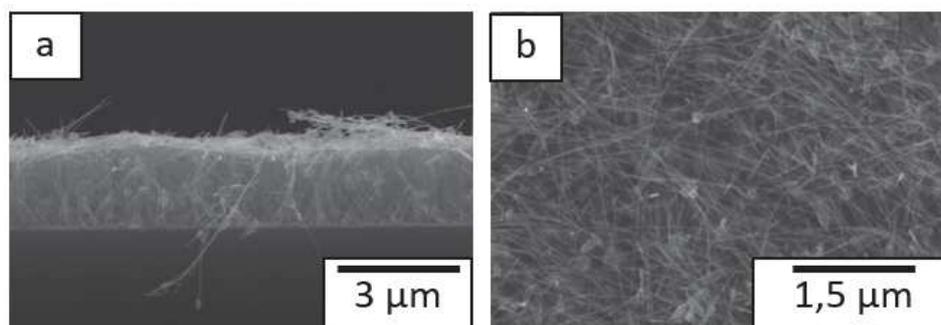


FIGURE II.12: *Images MEB a) vue coupe et b) vue de dessus de nanofils de ZnO après croissance.*

II.2.1.2.4 Propriétés des nanofils

À partir de trois images MEB, le diamètre de 188 nanofils pris aléatoirement a été mesuré. La distribution de leur diamètre est présentée sur la figure II.13.

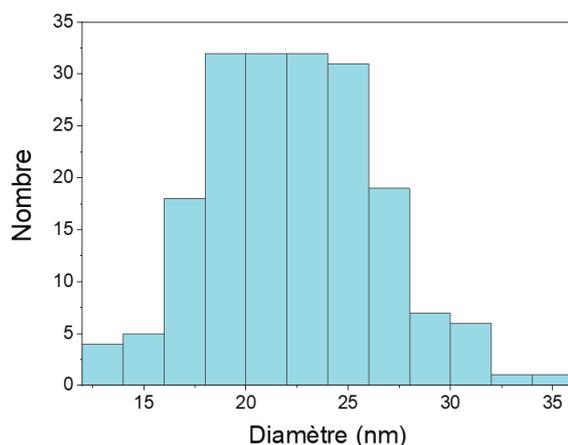


FIGURE II.13: *Histogramme représentatif de la dispersion en diamètre des nanofils à partir de mesures effectuées sur une population de 188 nanofils.*

Ainsi, la moyenne de diamètre est de 22 nm pour une dispersion moyenne de 4 nm. La particularité des nanofils ainsi préparés est en effet leur petit diamètre de 22 nm pour une longueur de 6 μm, ce qui mène à un facteur de forme supérieur à 250. Par conséquent, comme cela est visible sur l'image MEB vue en coupe (II.12.a), ils sont très souples. Enfin, la structure des nanofils a été étudiée par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) comme le montre la figure II.14 qui présente une micrographie et la transformée de Fourier rapide correspondante¹. Tout d'abord, les nanofils ont été stockés pendant 20 mois avant leur étude par MET, une discussion plus approfondie de leur rugosité de surface est développée par la suite (Figure II.14.a). L'axe d'observation est $\langle 1120 \rangle$, qui est usuellement utilisé pour étudier les plans (100) du ZnO, caractéristiques de la structure würtzite. L'image confirme la croissance des nanofils perpendiculaire au plan (100), soit le long de l'axe c. Ce nanofil, tout comme les autres nanofils étudiés, est

1. Les résultats de l'étude par HRTEM ont été publiés (Fanny MORISOT et al. 2019). Ces études ont été réalisées à l'IM2NP par M. Texier, T. W. Cornelius et O. Lourzhal.

parfaitement monocristallin sans défauts de croissance, tels que des dislocations ou des défauts d'empilement, comme cela est prouvé par la transformée de Fourier rapide (Figure II.14.b). Les paramètres de maille extraits de cette étude, soient $c = 5,24 \text{ \AA}$ et $a = 2,84 \text{ \AA}$, sont en accord avec la structure würtzite du ZnO.

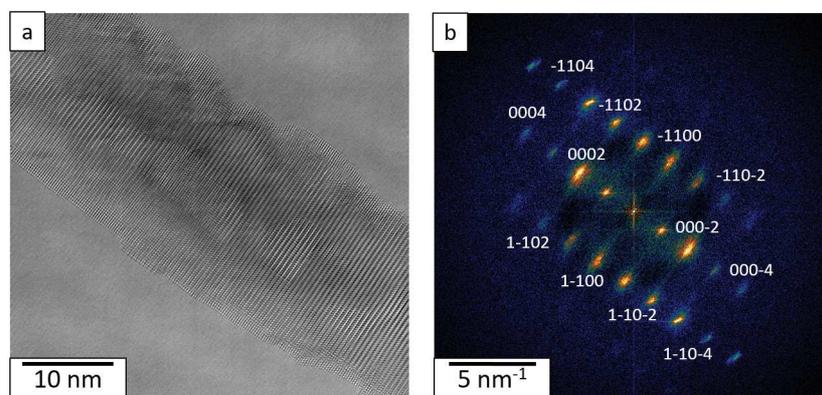


FIGURE II.14: a) Image MET d'un nanofil et b) la transformée de Fourier rapide correspondante annotée avec les plans cristallins relevés.

En raison de leur très petit diamètre, ces nanofils de ZnO sont particulièrement sensibles à leur environnement, ce qui est beaucoup moins le cas pour les nanofils plus gros (diamètre > 50 nm). C'est pourquoi nous avons étudié leur vieillissement sous air.

II.2.2 Vieillissement morphologique des nanofils

Le ZnO est un matériau dont la stabilité est toute relative. En effet, celui-ci va se dissoudre en environnement trop basique, trop acide, voire en présence d'eau. Ainsi, l'humidité de l'air peut avoir un effet délétère sur les nanofils de ZnO. Lorsque le diamètre des nanofils est suffisamment important (> 50 nm), cet effet est rarement observé. Toutefois, lorsque les diamètres des nanofils sont réduits jusqu'à atteindre la vingtaine de nm, l'effet n'est plus négligeable. Dans une première partie, cette dégradation des nanofils est observée puis une stratégie de contournement a été trouvée après une étude approfondie.

II.2.2.1 Nanofils de ZnO

Afin d'observer l'effet de l'atmosphère sur les nanofils de ZnO, la morphologie de nanofils de ZnO a été observée par MEB après croissance et après 20 mois passés dans l'air comme présenté sur la figure II.15. Plusieurs observations peuvent être faites, d'une part, les nanofils n'ont pas été totalement dissous au bout de 20 mois d'interaction avec l'air. D'autre part, les effets de l'atmosphère sur les nanofils ne sont pas négligeables et ils sont notamment observés par la diminution de l'épaisseur de la couche de nanofils qui passe d'une hauteur de $2 \mu\text{m}$ en moyenne juste après croissance à $1,4 \mu\text{m}$ en moyenne après 20 mois passés dans l'air. Ce phénomène peut être expliqué par l'hypothèse d'une dissolution partielle des nanofils suivie d'une recristallisation à la base de la couche de nanofils qui de plus se densifie et se tasse sur elle-même (LAI et al. 2014).

Par ailleurs, la morphologie de nanofils de ZnO conservés dans l'air pendant plusieurs semaines à température ambiante a aussi été étudiée sous HRTEM². On observe une forte

2. Les résultats de l'étude par HRTEM ont été publiés (Fanny MORISOT et al. 2019). Ces études ont

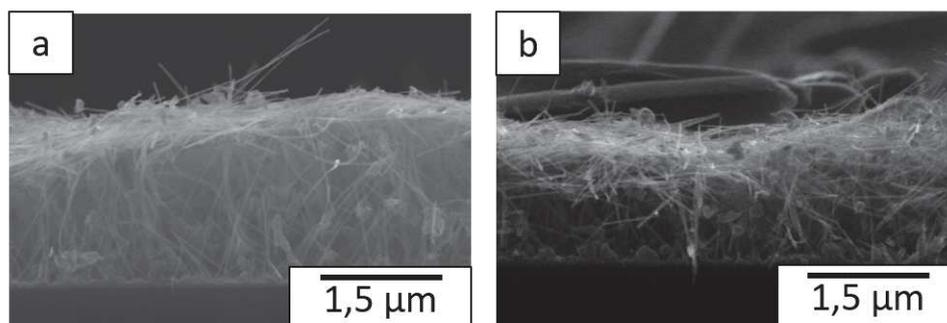


FIGURE II.15: *Images MEB en vue coupe de nanofils a) après croissance et b) 20 mois après.*

rugosité de surface des nanofils comme présenté sur la figure II.14.a. Cette rugosité peut alors être considérée comme le résultat de la dissolution partielle de surface des nanofils. Par ailleurs, d'autres facteurs peuvent altérer les nanofils, comme par exemple le faisceau électronique des expériences TEM (Figure II.16). En effet, ce faisceau très énergétique peut induire l'évaporation totale d'un nanofil de ZnO lors de son étude, ce phénomène étant d'autant plus rapide que le nanofil est fin.

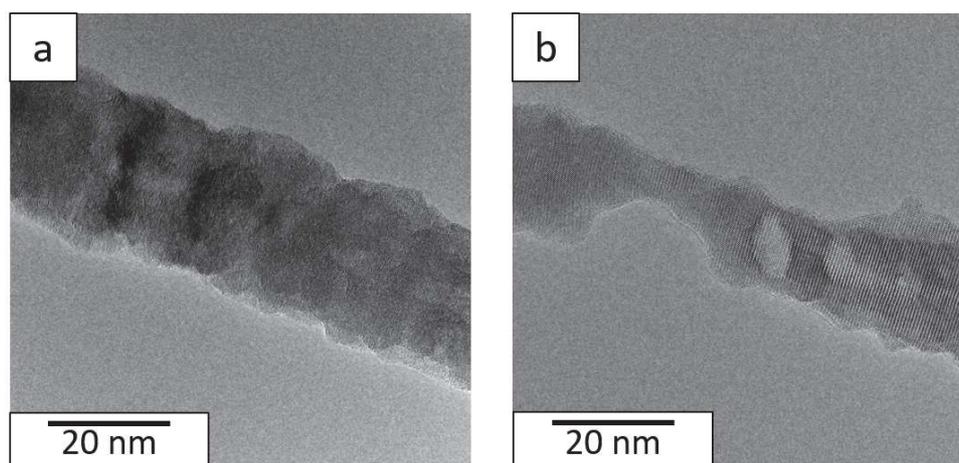


FIGURE II.16: *Images MET d'un nanofil montrant son évaporation sous l'effet du faisceau d'électrons de 200 kV : a) au début de l'observation et b) après 30 min d'exposition.*

II.2.2.2 Protection par dépôt d'une coquille

La protection vis-à-vis des interactions avec l'environnement la plus couramment utilisée est le dépôt d'une coquille protectrice. La formation de cette couche est aussi appelée passivation et les nanofils présentent alors une structure cœur-coquille. La passivation est un procédé répandu pour l'ingénierie de surface des nanomatériaux de sorte à les rendre plus stable vis-à-vis de l'atmosphère ou pour contrôler les états de surface (A. KHAN et al. 2018; CELLE et al. 2018; Maxime LEGALLAIS et al. 2019).

été réalisées à l'IM2NP par M. Texier, T. W. Cornelius et O. Lourzhal.

Dans ce travail, nous avons fait le choix d'une encapsulation par un dépôt d'oxyde. Néanmoins, les nanofils ayant un facteur de forme très élevé (>250), la formation d'une coquille uniforme sur toute leur longueur est complexe. Dans ce cas, le Dépôt par Couche Atomique (ALD - Atomic Layer Deposition) et ses dérivées, comme l'ALD avec les précurseurs séparés dans l'espace (SALD), sont particulièrement adaptées pour le dépôt conforme de couche mince à basse température (JOHNSON et al. 2014 ; A. KHAN et al. 2018). L'ALD repose sur la formation alternée d'une monocouche de métal puis d'oxyde. Cette alternance se faisant par une séparation dans le temps des injections des précurseurs métalliques et oxydants. Pour la SALD, les précurseurs sont séparés dans l'espace et le substrat est mobile afin de d'être exposé à chacun d'entre eux. Ces procédés permettent donc un recouvrement uniforme des nanofils même pour les géométries les plus abruptes, comme les nanofils après croissance, et ont déjà démontré la stabilisation de réseaux de nanofils métalliques (A. KHAN et al. 2018) ou l'amélioration des propriétés électriques des réseaux de nanofils de silicium (Maxime LEGALLAIS et al. 2019). Par ailleurs, la SALD est plus rapide et plus adaptée à la production de masse que l'ALD (MUÑOZ-ROJAS et al. 2017). Par conséquent, après passivation, les nanofils ne sont plus en contact direct avec l'atmosphère.

Dans un premier temps, nous avons choisi d'utiliser l'oxyde de zinc dopé aluminium (AZO) pour passiver les nanofils de ZnO. Cet oxyde présentant des propriétés proches de l'oxyde de zinc tout en étant plus stable face aux interactions avec l'atmosphère (PROSA et al. 2016 ; S.-H. WU et al. 2017).

II.2.2.2.1 Formation de la structure cœur-coquille

Dans un premier temps, 10 nm d'AZO ont été déposés à 150°C par SALD sur les nanofils directement après croissance à partir de triméthylaluminium (TMA), de diéthylzinc et d'eau. Les images MEB avant et après dépôt de l'oxyde sont présentées en figure II.17.a et II.17.b respectivement. Une première observation est la non-conformité du dépôt, l'oxyde ayant principalement été déposé au sommet des nanofils. La deuxième observation est que la couche de nanofils est beaucoup moins épaisse. Faisant en moyenne $2,3\ \mu\text{m}$ avant dépôt, elle ne fait plus qu'en moyenne $1,1\ \mu\text{m}$ après le dépôt de l'oxyde par SALD.

Ces deux phénomènes sont liés à la structure de la couche de nanofils avant dépôt. En effet, après croissance et séchage, en raison de la souplesse des nanofils et d'effets de capillarité lors du séchage, les nanofils s'agglomèrent et se replient pour former une couche poreuse d'épaisseur ($2\ \mu\text{m}$) très inférieure à la longueur des nanofils ($6\ \mu\text{m}$). Par conséquent, lors du dépôt d'oxyde, les réactifs pénètrent difficilement la structure et l'oxyde se dépose principalement en surface entraînant alors une probable densification de la couche qui apparaît alors moins épaisse. Il semble donc nécessaire d'empêcher l'enchevêtrement des nanofils à l'issue de la croissance.

Nous avons donc choisi de remplacer le séchage sous argon habituellement utilisé en fin de croissance par un séchage supercritique. Le séchage supercritique repose sur l'utilisation d'un fluide supercritique obtenu sous température et sous haute pression ($>31^\circ\text{C}$ et $>1072\ \text{psi}$ pour le CO_2). L'avantage de ce séchage est qu'il permet d'éviter les effets de capillarité dus à l'évaporation d'un liquide et donc de séparer les nanofils. Pour cela, à l'issue de la croissance, le substrat est transféré dans un bécher d'isopropanol puis placé dans la machine à CO_2 supercritique.

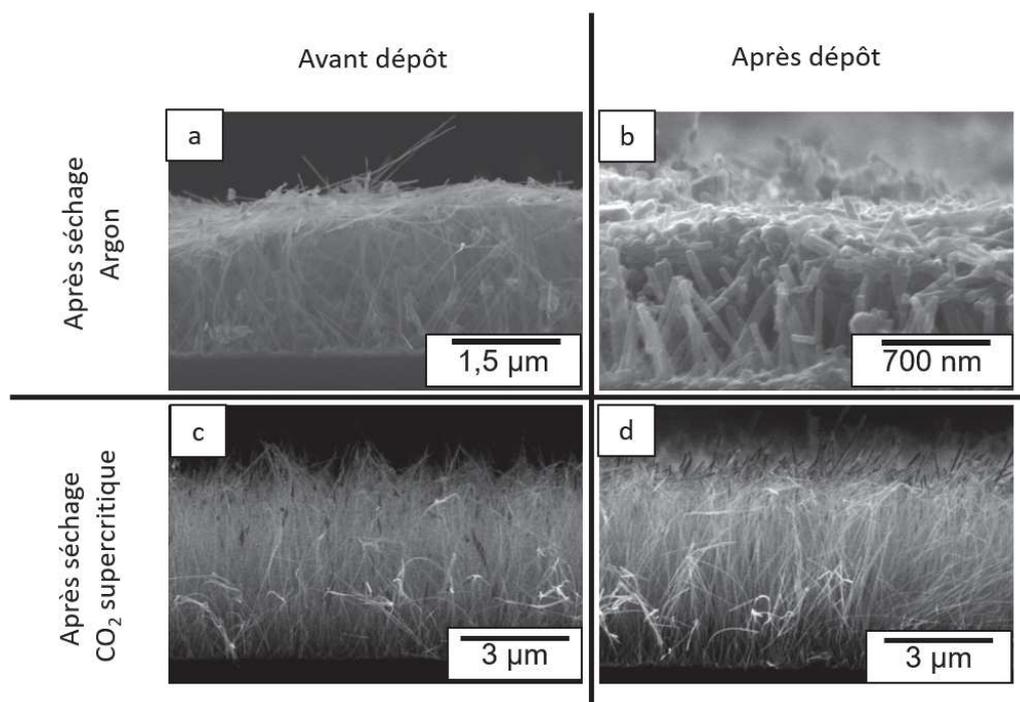


FIGURE II.17: Images MEB de nanofils de ZnO sans séchage supercritique a) avant et b) après dépôt de 10 nm d'AZO par SALD, et avec séchage supercritique c) avant et d) après dépôt de 10 nm d'AZO par SALD.

Les nanofils après ce séchage sont bien séparés les uns des autres et se tiennent bien verticalement, ce qui par ailleurs permet de mesurer leur longueur après croissance (Figure II.17.c). Le dépôt d'encapsulation sur ce type de nanofils par SALD est bien conforme avec une légère accumulation sur la pointe des nanofils (Figure II.17.d). L'étude par MEB (figure II.18.a et II.18.c) des nanofils ainsi recouverts d'AZO montre une augmentation du diamètre qui passe alors à 45 nm. Ces observations confirment donc la possibilité de former une structure cœur-coquille à l'aide de la SALD.

II.2.2.2 Vieillessement de la structure cœur-coquille

Dans le but de vérifier la plus grande stabilité de la structure cœur-coquille à l'air, les deux structures ont été observées 20 mois après croissance. La figure II.18 présente les images MEB pour ces deux types de nanofils après croissance et après 20 mois. Dans le cas des nanofils non passivés (Figure II.18.a et II.18.b), une rugosité de surface est visible après 20 mois de stockage sous air. Cette morphologie est en accord avec les observations faites par l'étude MET et prouve de nouveau l'effet de l'atmosphère sur les nanofils. Dans le cas de nanofils passivés, aucun changement n'est observé sur les images (Figure II.18.c et II.18.d) suggérant alors que la coquille agit bien comme une couche protectrice pour les nanofils.

En conclusion, la structure cœur-coquille est une structure permettant la préservation à long terme des nanofils en limitant les effets d'interaction avec l'atmosphère et notamment les phénomènes de dissolution/recristallisation qui apportent une rugosité aux nanofils.

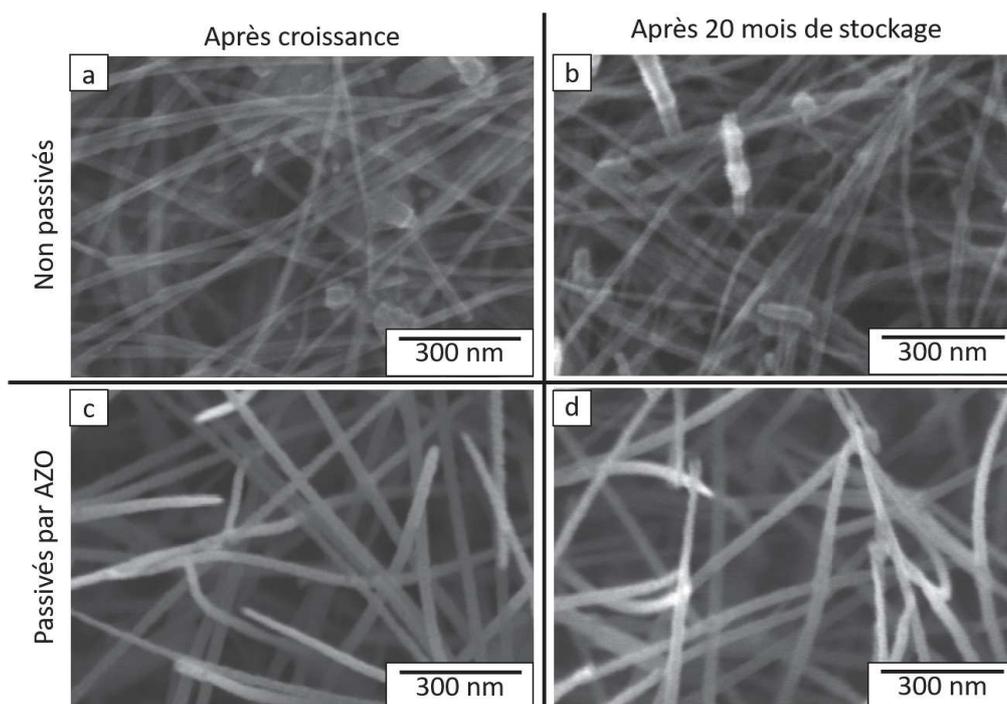


FIGURE II.18: Image MEB de nanofils a),c) après croissance et b),d) après 20 mois de stockage; a), b) non passivés et c),d) passivés par AZO.

II.3 Nanonet de ZnO

II.3.1 Assemblage des nanonet de ZnO

La fabrication de nanonets de ZnO à partir de nanofils est un processus composé de trois étapes principales, représentées sur la figure II.19 : (i) le décrochage et la dispersion des nanofils, (ii) la filtration de la suspension de nanofils et (iii) le transfert du nanonet du filtre vers le substrat souhaité.

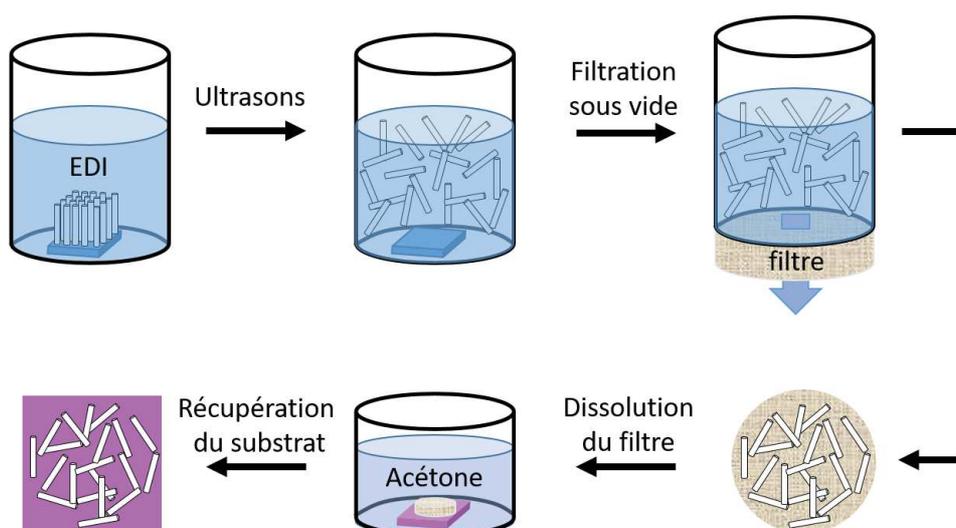


FIGURE II.19: Schéma représentant le processus d'assemblage de nanonet de ZnO.

La première étape consiste à séparer les nanofils de leur substrat de croissance et de les disperser en milieu aqueux. Pour ce faire, un morceau de substrat (de $2,25 \text{ cm}^2$ dans notre cas) est placé dans un bécher contenant 40 mL d'EDI. L'ensemble est soumis à un bain d'ultrasons d'une puissance de 280 W pendant 2 min. Afin de vérifier la présence des nanofils dans la solution, une mesure d'absorbance, de 200 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} , est effectuée à partir de $300 \mu\text{L}$ de la dispersion (Figure II.20). La présence d'un pic d'absorption à 360 nm correspondant à la largeur de la bande interdite de ZnO confirme le bon décrochage des nanofils.

La deuxième étape est la filtration de la suspension de nanofils ce qui résulte en la formation du nanonet sur la membrane de filtration. Ainsi, un volume donné de suspension est prélevé et filtré au travers d'une membrane en nitrocellulose présentant des pores de 100 nm . Le flux d'EDI traversant le filtre en un point est contrôlé par la densité du nanonet en surface. En effet, le flux est plus lent pour les zones denses en nanofils et plus rapide pour les zones peu denses ce qui garantit l'homogénéité du nanonet final.

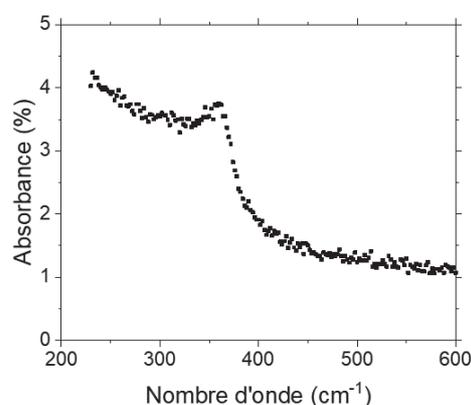


FIGURE II.20: Exemple typique du spectre d'absorbance d'une suspension de nanofils de ZnO.

Enfin, en dernière étape, le nanonet est transféré du filtre vers le substrat final. Un morceau de filtre de la taille du substrat est tout d'abord découpé, puis plongé dans une solution de dichlorobenzène pendant 30 s. Cette étape enlève l'air du filtre et assure une bonne adhésion avec le substrat. Ce dernier est déposé au contact du nanonet sur le filtre mouillé et l'ensemble est plongé dans un bain d'acétone pendant 35 min pour dissoudre la membrane de nitrocellulose. Une dernière étape de nettoyage par bains successifs d'acétone et d'isopropanol permet de retirer le résidu de filtre non dissous. Un exemple de nanonet obtenu par ce protocole est présenté sur la figure II.21.

Le protocole présenté dans ce travail a été mis au point au laboratoire lors des travaux de T. Demes (Thomas DEMES 2017). Il permet la fabrication de nanonet de tailles variées comprises entre 10 mm^2 et 4 cm^2 , cette taille maximale étant limitée par la taille du col de filtration utilisé dans le laboratoire. Ce protocole est reproductible et fonctionnel mais il présente quelques inconvénients, notamment une perte et une dispersion en longueur significatives des nanofils lors du décrochage par ultrasons. Différentes techniques ont été testées pour résoudre ce problème pendant ce travail de thèse : l'utilisation de polymère, de frottement ou encore d'une canne à ultrasons. Cependant, les résultats obtenus ne nous ont pas permis de mettre au point un meilleur protocole que celui déjà en place et nous avons donc décidé de ne pas présenter ces études.

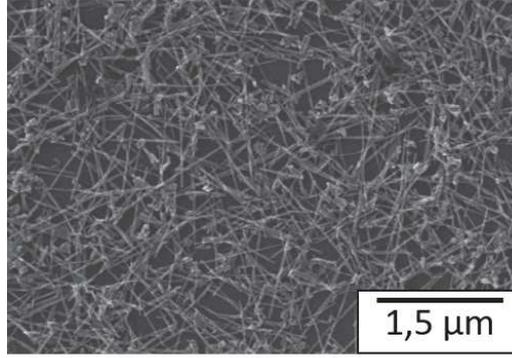


FIGURE II.21: Image MEB de nanonet de ZnO pour un taux de recouvrement de 60 %.

II.3.2 Paramètres morphologiques des nanonets

En tant que matériau, un nanonet présente différents paramètres morphologiques importants, d'une part, ceux liés aux nanofils qui le compose et d'autre part, ceux qui lui sont propres :

- Paramètres propre aux nanofils : longueur et diamètre
- Paramètres propre au nanonet : taux de recouvrement et densité de nanofils.

Les paramètres liés aux nanofils sont faciles à déterminer et à mesurer par analyse d'image MEB à l'aide du logiciel ImageJ. Les paramètres liés au nanonet nécessitent quant à eux une explication plus détaillée quant à leur définition et la manière de les déterminer. Le taux de recouvrement, T , représente le pourcentage de surface couverte par les nanofils. Il peut être déterminé par la formule suivante :

$$T = \frac{Surface_{nanonet}}{Surface_{totale}} \quad (II.1)$$

Cependant, cette formule est complexe à utiliser lors du traitement d'une image MEB, c'est pourquoi le logiciel de traitement d'image, ImageJ, est utilisé. D'une part, les images MEB sont binarisées, c'est-à-dire que les nanofils sont représentés par des pixels blancs et le substrat par des pixels noirs (Figure II.22). La binarisation est faite à l'appréciation de l'utilisateur car les images MEB sont constituées de niveaux de gris et qu'il est nécessaire de faire un compromis entre la prise en compte de tous les nanofils et celle du substrat. D'autre part, afin de minimiser l'erreur d'appréciation, des images de nanonets homogènes sont étudiées et il est préférable d'utiliser plusieurs images pour obtenir une valeur moyenne du taux de recouvrement. L'équation(II.1) devient alors équivalente à :

$$T(\%) = \frac{Nb_{pixelsblancs}}{Nb_{pixelsnoirs} + Nb_{pixelsblancs}} \times 100 \quad (II.2)$$

Le taux de recouvrement est aussi lié à la densité de nanofils ($d_{nanofils}$) par la formule :

$$d_{nanofils} = \frac{T}{100} \times \frac{1}{Surface_{nanofil}} \quad (II.3)$$

Où $Surface_{nanofil}$ représente la surface d'un nanofil qui peut être approximée à celle d'un rectangle de largeur et longueur respective, le diamètre ($\varnothing_{nanofil}$) et la longueur($L_{nanofil}$) de celui-ci. On obtient alors :

$$d_{nanofils} = \frac{T}{100} \times \frac{1}{\varnothing_{nanofil} \times L_{nanofil}} \quad (II.4)$$

Avec $d_{nanofils}$ usuellement exprimée en $NFs.cm^{-2}$. Pour les nanonets représentés en figure II.22.a et II.22.c, le taux de recouvrement calculé par image J est respectivement de 38 % et 60 %, ce qui, en utilisant l'équation II.4, correspond respectivement à une densité de 1.10^9 $NFs.cm^{-2}$ et $1,5.10^9$ $NFs.cm^{-2}$ pour des nanofils de diamètre et de longueur moyenne respectives de 22 nm et $1,8 \mu m$.

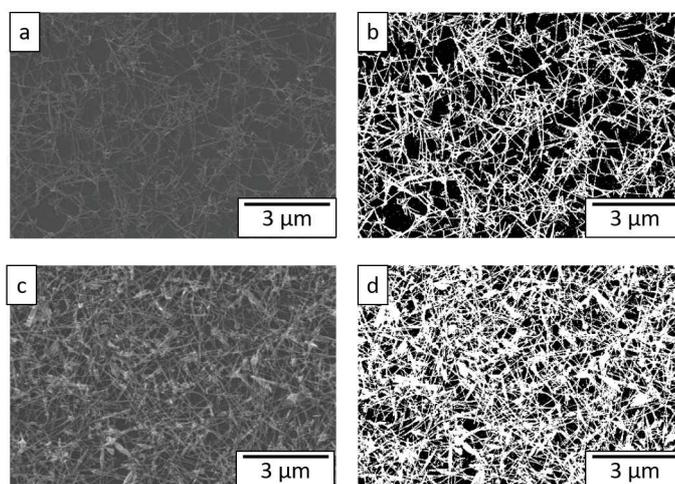


FIGURE II.22: Images MEB de nanonets de ZnO avec leur binarisation respectives pour un taux de recouvrement de a) et b) 38 % et c) et d) 60 %.

II.3.3 Vieillessement morphologique des nanonets

Lors de l'étude des nanofils de ZnO, leur sensibilité à l'environnement a été présentée notamment en lien avec leur petit diamètre. Il convient donc de vérifier comment ce phénomène impacte la stabilité de la structure nanonet dans le temps après interaction avec l'air et notamment de déterminer si le positionnement des nanofils verticalement ou à plat sur un substrat influence la dégradation des nanofils. Le cas échéant, il est aussi nécessaire de vérifier si la protection par couche passivante est aussi efficace sur nanonet.

II.3.3.1 Interactions avec l'air

Dans un premier temps, les effets de l'interaction avec l'air ont été observés par MEB sur des nanonets formés d'une part à partir de nanofils de ZnO et d'autre part à partir de nanofils cœur-coquille ZnO-AZO (10 nm). La figure II.23 présente la morphologie de ces deux nanonets après leur transfert et après 18 mois passés dans l'air. Plusieurs effets peuvent être observés notamment par comparaison avec le vieillissement des nanofils verticaux sur substrat (Figure II.18). En effet, après 18 mois d'interactions avec l'atmosphère, le nanonet est complètement détruit contrairement aux nanofils après 20 mois d'exposition. Ainsi, sous forme de nanonet, la vitesse de dissolution des nanofils est beaucoup plus grande que lorsque les nanofils sont sur leur substrat de croissance. Les différences de géométrie sont probablement à l'origine de cette accélération. En effet, lorsqu'ils sont sur leur substrat de croissance, les nanofils sont très proches les uns des autres, ils se touchent même par effet de capillarité lorsqu'ils sont séchés à l'air, ce qui limite l'interaction des faces latérales avec l'air. A l'opposé, au sein des nanonets, les faces latérales des nanofils sont directement exposées à l'air, augmentant de ce fait leur interactions. La même observation est faite pour les nanonets de nanofils cœur-coquille dont les nanofils sont aussi

dissous après 18 mois passé sous air. La coquille ajoute probablement bien une protection comme il a été observé dans la partie II.2.2, cependant celle-ci s'avère insuffisante en géométrie nanonet. En effet, cette protection est basée sur la structure de ZnO et possède donc tout de même une sensibilité à l'environnement même si elle est réduite par rapport à l'oxyde de zinc non dopé.

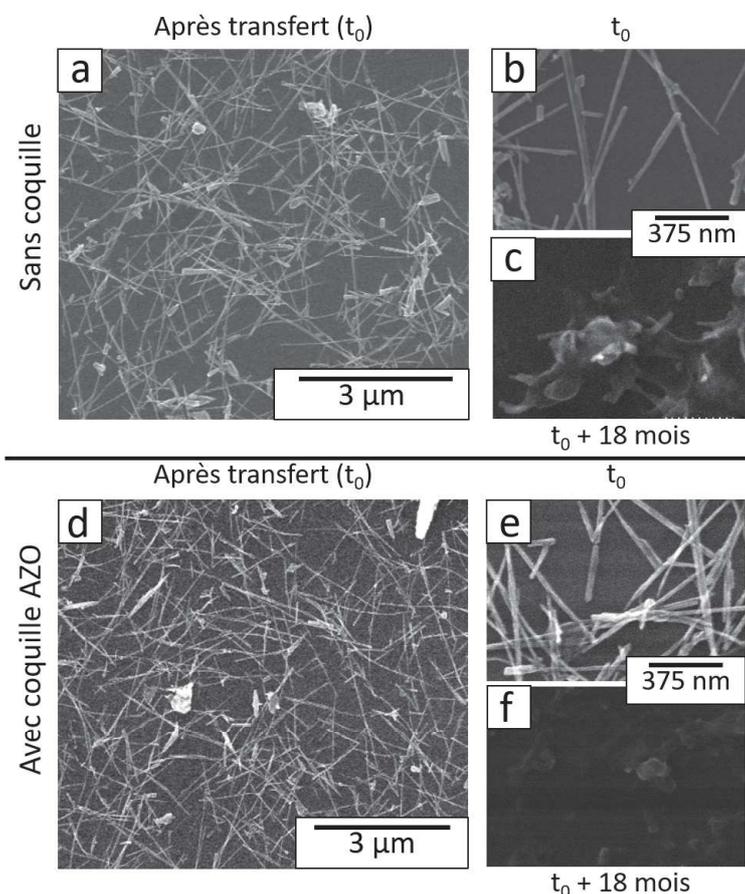


FIGURE II.23: Images MEB d'un nanonet sans coquille a), b) après son transfert sur substrat et c) après stockage sous air pendant 18 mois et avec coquille de 10 nm d'AZO d), e) après son transfert sur substrat et f) après stockage sous air pendant 18 mois.

Ainsi, la protection envisagée par la structure cœur-coquille ZnO/AZO, pour réduire l'impact des interactions avec l'air n'est donc pas applicable pour l'utilisation en nanonet.

II.3.3.2 Effet du dépôt d'une couche passivante³

Afin de tout de même tirer le maximum des résultats obtenus par la coquille de protection, nous avons essayé de l'utiliser différemment, en reportant le dépôt après la formation du nanonet. Ainsi, il a été décidé de tester le dépôt de différentes couches d'oxyde, l'alumine (Al₂O₃), l'AZO⁴ et l'oxyde d'étain (SnO₂)⁵, directement sur le nanonet de sorte à passiver le nanonet. La figure II.24 illustre schématiquement les différences entre nanonets cœur-coquille et nanonets encapsulés.

3. Les résultats de cette étude ont été publiés (MORISOT et al. 2019)

4. Les dépôts d'AZO ont été réalisés au LMGP par V. H. Nguyen et D. Muños-Rojas

5. Les dépôts de SnO₂ ont été réalisés au CEA-LETI par T. Maindron et C. Montemont

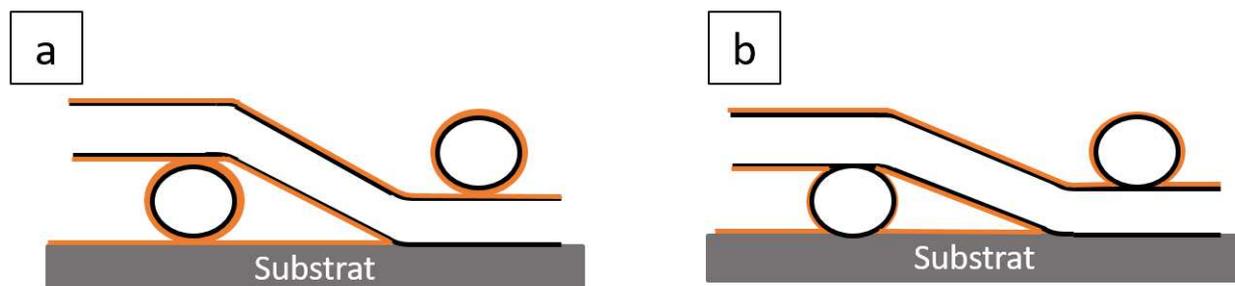


FIGURE II.24: Schéma représentatif d'une vue en coupe de nanonets a) cœur-coquille et b) encapsulés.

Selon le matériau, cette couche est déposée par différents processus, dont les paramètres sont résumés dans le tableau II.1 :

- L'ALD par Fiji200 d'Ultratech a été utilisée sous pression de 0,2 Torr (i) à 250 °C pour déposer de l'alumine (Al_2O_3) à partir de TMA et d' H_2O et (ii) à 150 °C pour déposer du dioxyde d'étain (SnO_2) à partir de Tetrakis(diméthylamino)tin (IV) (TDMASn) et selon le cas de H_2O_2 ou de H_2O . L'oxydant H_2O_2 permet d'obtenir une couche mince peu dopée alors que l'oxydant H_2O permet de déposer une couche mince non dopée (D.-w. CHOI et al. 2014).
- La SALD a été utilisée pour le dépôt d'AZO dans les conditions développées précédemment dans ce chapitre (Paragraphe II.2.2.2.1 ,150 °C, à partir de TMA, DeZ et H_2O).

Dans notre cas, les nanonets de ZnO ont été passivés par trois oxydes pour limiter voir empêcher leurs interactions avec l'oxygène et l'humidité de l'air : Al_2O_3 , $\text{SnO}_2(\text{H}_2\text{O}_2)$ and AZO. Dans le cadre de cette étude, des couches minces protectrices de 4 à 12 nm ont été déposés par ALD ou SALD à basse température (≤ 250 °C) sur les nanonets (Tableau II.1).

TABLEAU II.1: Paramètres des différents dépôts de passivation effectués. Le diamètre est issu de la mesure d'environ 200 nanofils issus de la figure II.25.

	Al_2O_3	SnO_2	AZO
Méthode de dépôt	ALD	ALD	SALD
Température de dépôt (°C)	250	150	150
Précurseur métallique	TMA	TDMASn	TMA/DeZ(1 :10)
Oxydant	H_2O	H_2O_2	H_2O
Épaisseur déposée (nm)	$4,3 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,1$	$11,6 \pm 0,1$
Diamètre calculé (nm)	31 ± 4	35 ± 4	46 ± 4
Diamètre apparent mesuré (nm)	29 ± 9	38 ± 7	45 ± 12

La morphologie des nanonets passivés a été étudiée par MEB et des images typiques de chaque passivation sont présentées sur la figure II.25. En analysant pour chaque matériau quatre images MEB avec le logiciel ImageJ, le diamètre apparent des nanofils après passivation a été déterminé par la mesure de 200 nanofils en moyenne pour chaque oxyde déposé. Par ailleurs, lors de chaque dépôt, l'usage d'un substrat vierge a permis de mesurer par réflectométrie l'épaisseur de la couche mince déposée. Les résultats obtenus sont

reportés sur le tableau II.1. Comme il était attendu, le diamètre apparent augmente après passivation et s'accorde avec le diamètre calculé à partir de l'épaisseur de la couche et du diamètre moyen d'un nanofil d'environ $22\text{ nm} \pm 4$. Le diamètre des nanofils après passivation peut être calculé en additionnant deux fois l'épaisseur de la couche de passivation au diamètre initial.

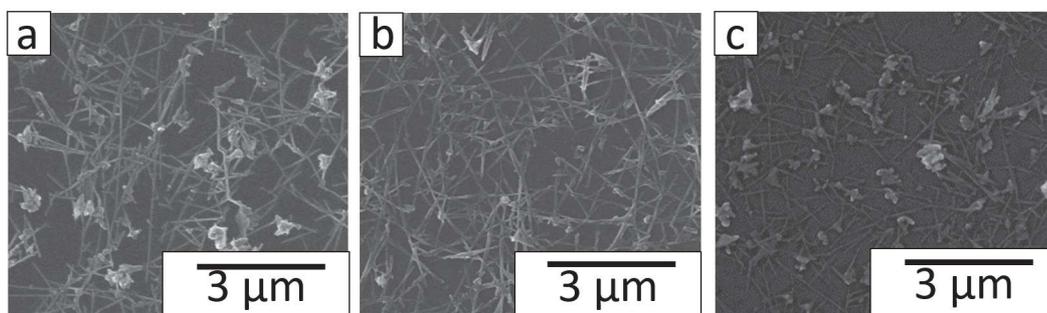


FIGURE II.25: Images MEB après dépôt de la couche protectrice de nanonets passivés par différents oxydes : a) Al_2O_3 , b) SnO_2 et c) AZO.

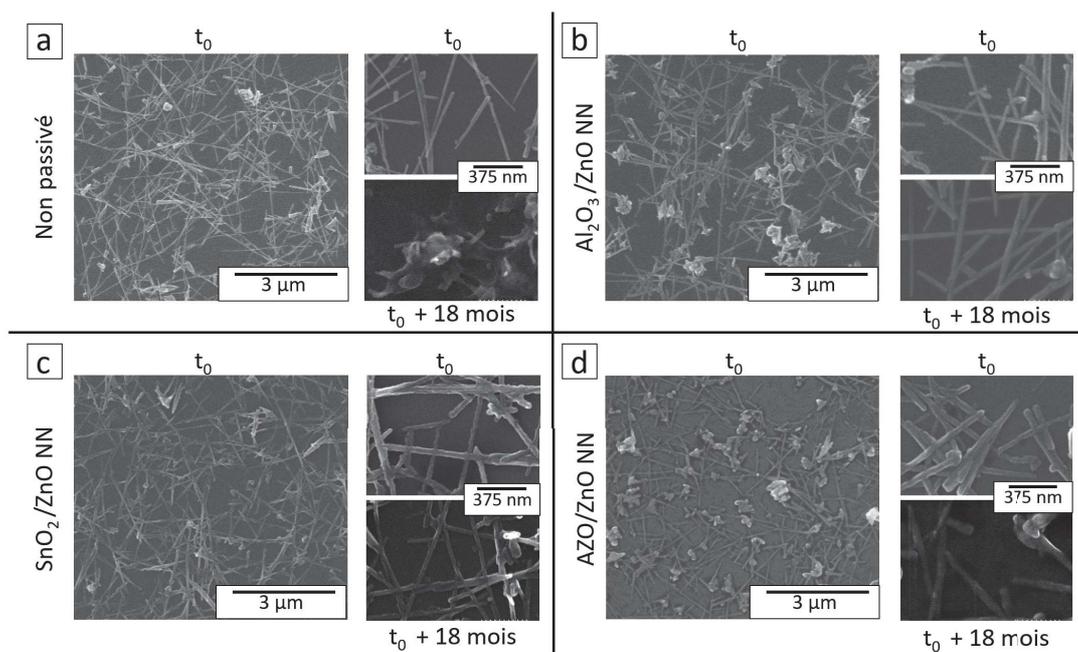


FIGURE II.26: Images MEB après fabrication et 18 mois après fabrication de nanonets a) sans passivation et passivés par différents oxydes : b) Al_2O_3 , c) SnO_2 et d) AZO.

Le vieillissement des nanonets a été étudié en comparant les images MEB après croissance avec celles obtenues après stockage pendant 18 mois sous atmosphère ambiante. La figure II.26 présente les images issues de cette étude en reprenant une image typique de chaque nanonet après croissance et en ajoutant un zoom pour chacun, après croissance et après 18 mois passés dans l'air. Les images obtenues pour le nanonet non passivé sont rappelées en figure II.26.a (la discussion associée se trouve dans la section II.3.3.1). Plusieurs comportements sont observables en fonction de l'oxyde utilisé pour la passivation.

D'une part, la passivation par couche mince d'AZO montre une protection partielle du nanonet avec un début de dissolution de la couche de passivation, notamment par

l'apparition d'une rugosité de surface (Figure II.26.d). Pour mémoire, le nanonet assemblé à partir de nanofils cœur-coquille est totalement dissous après 18 mois de stockage. Il est donc à noter que la protection du nanonet par dépôt d'une couche mince de passivation est plus efficace que par dépôt d'une coquille.

D'autre part, les passivations par Al_2O_3 et SnO_2 préservent bien la morphologie des nanonets. Ils permettent donc d'arrêter les interactions entre les nanofils et l'atmosphère.

En conclusion, l'utilisation d'une couche de passivation pour la protection du nanonet face à ses interactions avec l'atmosphère est un succès à condition de choisir le bon matériau. Ainsi, l'alumine et l'oxyde d'étain sont les plus efficaces pour passiver les nanonets avec aucune dégradation observable au MEB après 18 mois passés à l'air.

II.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'ensemble des protocoles pour la formation des nanonets de ZnO depuis la croissance jusqu'à l'assemblage des nanonets et leur stabilisation vis-à-vis de l'atmosphère. Les protocoles de croissance de nanofils et d'assemblage de nanonets ont ainsi été présentés.

Les nanofils de ZnO sont tout d'abord synthétisés par croissance hydrothermale. Les nanofils issus de cette croissance sont particulièrement intéressants car ils présentent un rapport de forme supérieur à 250. De plus, quelques particularités morphologiques, telles que leur diamètre et leur flexibilité, ont été évoquées. De plus, leur vieillissement morphologique face à l'atmosphère est une difficulté technologique qui a pu être résolue grâce à l'utilisation d'une coquille protectrice.

Les nanonets ont ensuite été assemblés par dispersion des nanofils sous ultrasons, filtration sous vide et transfert. Les méthodes alternatives aux ultrasons testées pour éviter la dispersion en longueur des nanofils n'ont pas pu apporter de solution convenable.

De plus, il a été mis en évidence que le vieillissement morphologique des nanofils est plus rapide lorsque les nanofils sont assemblés en nanonets que lorsqu'ils sont sur leur substrat de croissance. Parmi les différents oxydes de passivation étudiés, il a été observé que l'AZO ne permet pas de maintenir l'intégrité des nanonets après 18 mois de stockage. En revanche, l'alumine et l'oxyde d'étain se sont révélés suffisamment efficaces pour préserver la morphologie des nanonets pendant 18 mois.

Chapitre III

Développement technologique des dispositifs électriques à base de nanonets de ZnO

Sommaire

III.1 Elements clés de l'intégration de nanonets de ZnO	50
III.1.1 Filière d'intégration	51
III.1.2 Choix du métal de contact	51
III.1.3 Comportement électrique des résistors	54
III.1.4 Stabilisation des propriétés électriques	57
III.1.5 Etude des transistors	69
III.2 Développement de la filière microélectronique	72
III.2.1 Schéma d'intégration	73
III.2.2 Définition de la zone active	75
III.2.3 Définition des contacts	82
III.3 Filière d'intégration - Conclusions	83

Les nanonets présentent de nombreux avantages dont leur possibilité d'intégration par des techniques simples en dispositifs électriques. En effet, cette étape est facilitée par leur homogénéité sur de grandes surfaces, obtenue grâce à leur procédé d'assemblage. Toutefois, ZnO reste un matériau complexe à intégrer en raison de sa faible stabilité vis-à-vis de nombreux milieux liquides. Dans l'objectif de fabriquer des dispositifs fonctionnels à partir des nanonets de ZnO, ce chapitre présente les études réalisées afin de développer un procédé d'intégration fiable. Ainsi, afin d'obtenir des dispositifs électriques aux propriétés intéressantes, reproductibles et stables dans le temps, nous avons développé la filière pas à pas en nous appuyant sur l'expérience déjà acquise avec les nanonets de Si (Pauline SERRE et al. 2014b;Maxime LEGALLAIS 2017b)

La première étape a consisté en la fabrication de résistors par une filière simple où les électrodes métalliques sont directement déposées sur le nanonet au travers d'un masque d'évaporation. Le nanonet, n'étant pas structuré par gravure, occupe toute la surface du substrat. Cette configuration a permis de réaliser les premiers tests électriques afin de choisir le métal le mieux adapté au nanonet de ZnO. Par ailleurs, elle a également permis de mettre en évidence la dégradation électrique dans le temps des dispositifs. Grâce à ce procédé d'intégration simple en configuration résistor, deux voies permettant la stabilisation des propriétés électriques ont alors été explorées : le recuit et la passivation. Enfin, l'étude des propriétés électriques de transistors réalisés par cette filière a mis en évidence la nécessité de réduire la surface du nanonet à la taille d'un dispositif. La deuxième étape de nos développements technologiques a donc consisté à mettre en place une filière permettant de définir la surface des dispositifs et de déposer les contacts au moyen de techniques simples de la microélectronique. Cette filière permettant d'intégrer des étapes de recuit et de passivation.

III.1 Elements clés de l'intégration de nanonets de ZnO

Dans cette partie, au moyen d'une intégration simple (dépôt d'électrodes au travers d'un masque d'évaporation) les éléments clés de l'intégration des nanonets de ZnO sont étudiés : métal de contact et surface active des dispositifs. La simplicité de la méthode offre la possibilité d'une boucle d'amélioration rapide. La figure III.1 présente le schéma d'intégration choisi pour ces études préliminaires.

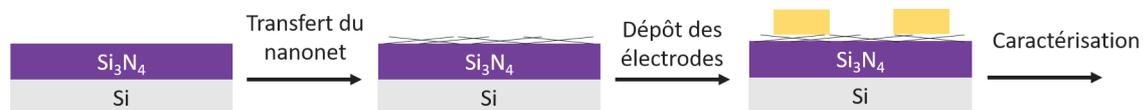


FIGURE III.1: *Représentation schématique des étapes principales de la boucle d'amélioration rapide.*

Pour les nanonets utilisés, le canal conducteur est constitué de nanofils de ZnO. Ce matériau est connu pour ses propriétés semi-conductrices, c'est pourquoi cette première section rappelle les généralités sur son intégration, notamment pour le choix du métal de contact. De plus, ce matériau est utilisé sous la forme de nanofils ce qui influe sur ses propriétés et particulièrement sur sa stabilité dans le temps. Ainsi, la deuxième partie porte sur les études du vieillissement des structures à base de ZnO et sur les causes de leur altération.

III.1.1 Filière d'intégration

Pour l'étude des éléments clés de l'intégration, nous avons choisi d'utiliser le masque d'évaporation présenté sur la figure III.2.a et permettant de réaliser les dispositifs schématisés sur la figure III.2.b. Ce masque est composé de neuf zones distinctes de 1 cm^2 , permettant l'intégration en parallèle d'autant d'échantillons de cette taille. Chaque zone présente 99 trous, répartis en 10 lignes de 10 colonnes. Seul l'emplacement à l'intersection entre la première ligne et la première colonne n'est pas troué pour faciliter le repérage des électrodes utilisées. Les lignes sont espacées de $200\ \mu\text{m}$ et l'espacement des colonnes alterne entre 50 et $100\ \mu\text{m}$. Toutefois, ces distances sont approximatives du fait de la méthode de fabrication du masque. En effet, il est réalisé par perçage mécanique d'une plaque de RO 4003 (composite PTFE-verre) de $200\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. Par exemple les dispositifs dits de $50\ \mu\text{m}$ présentent en réalité une distance inter-électrode variant de $30\ \mu\text{m}$ à $80\ \mu\text{m}$, comme nous avons pu le mesurer sur des images MEB.

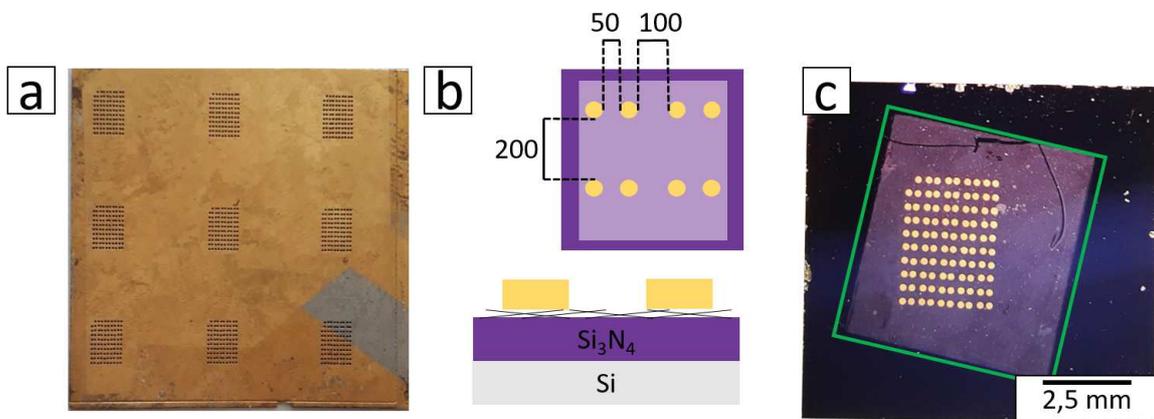


FIGURE III.2: a) Image optique du masque dur utilisé pour l'évaporation de métal, b) représentation schématique d'un échantillon vue de dessus et vue de côté et c) Image optique d'un échantillon après intégration avec ce masque.

Pour un dépôt d'électrodes, les substrats après transfert du nanonet sont placés sur le porte substrat puis recouvert du masque. L'ensemble est maintenu plaqué par des lames de métal. Le porte échantillon est enfin déposé dans la chambre d'évaporation. Avant évaporation du ou des métaux choisis, un plasma argon de 30 s est appliqué afin de nettoyer la surface en vue d'un meilleur contact. La figure III.2.c présente des dispositifs après dépôt de métal.

III.1.2 Choix du métal de contact

III.1.2.1 Rappel sur le travail de sortie

Par sa définition en tant que semi-conducteur, à température nulle, ZnO est un matériau isolant électriquement, c'est-à-dire que tous les électrons se trouvent dans la bande de valence et aucun dans la bande de conduction. Cependant, pour une température différente de 0 K, il existe une probabilité non nulle qu'un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction et permette la conduction. Cette probabilité est nettement augmentée en dopant le matériau. Ce dopage peut être obtenu intentionnellement par ajout d'un atome lors de la croissance de ZnO ou naturellement lors de la croissance du fait de la présence de lacunes d'oxygène (L. LIU et al. 2016). De plus, la position d'un

niveau de Fermi dépend de l'atome dopant, il est qualifié de type p pour un atome accepteur d'électron et un niveau de Fermi proche de la bande de valence et de type n pour un atome donneur d'électron et un niveau de Fermi proche de la bande de conduction. Cette appellation différencie la nature des porteurs de charges majoritaires, des électrons pour les types n et des trous pour les types p. Les diagrammes de bandes de ces différents types de ZnO dopés sont représentés schématiquement en figure III.3. En pratique, pour l'oxyde de zinc, le niveau de Fermi est très vite très proche de la bande de conduction (le matériau est dégénéré, c'est-à-dire que son niveau de Fermi est au niveau de sa bande de conduction, pour un dopage d'environ 10^{-18} cm^{-3}). Le dopage p de l'oxyde de zinc est donc très difficile à obtenir.

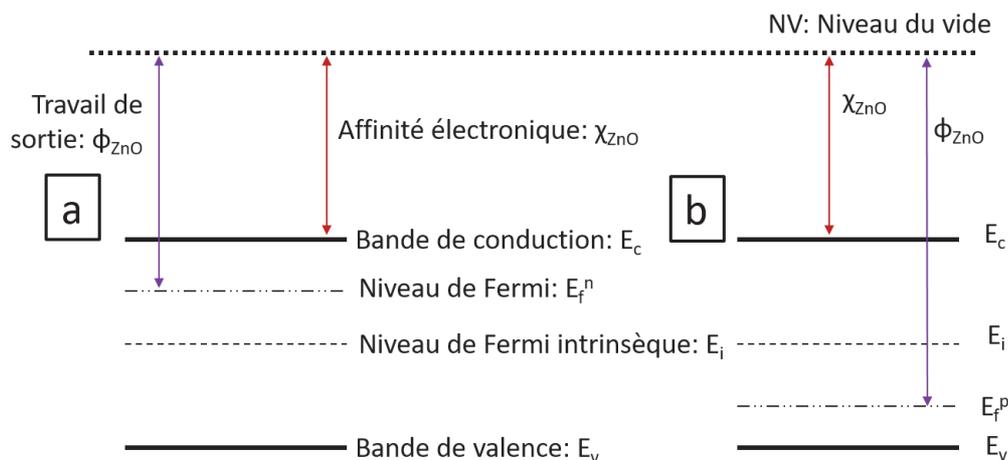


FIGURE III.3: Schéma représentatif des diagrammes de bande pour ZnO a) dopé n et b) dopé p.

Lors de leur croissance hydrothermale, les nanofils de ZnO utilisés pour la formation du nanonet sont non intentionnellement dopés n avec un niveau de Fermi proche de la bande de conduction. Afin de les utiliser sous forme de dispositifs électroniques, un contact métallique est déposé pour former une électrode et permettre l'injection des charges dans le nanonet. Le choix du métal est primordial de sorte à obtenir un bon alignement des bandes d'énergie. En effet, lorsque deux matériaux sont en contact, leurs niveaux de Fermi s'alignent et la zone d'interface est modifiée pour permettre la continuité (Figure III.4). Il peut alors apparaître une barrière d'énergie entre les deux matériaux qu'il est nécessaire de minimiser afin d'améliorer la conduction entre eux.

Dans ce but, il est indispensable de comparer les travaux de sortie de ZnO (ϕ_{ZnO}) et du métal (ϕ_m). Ces paramètres représentent la différence entre les énergies du niveau du vide et du niveau de Fermi. Deux types de contacts sont alors définis :

- $\phi_{ZnO} < \phi_m$: Une barrière de potentiel forte se forme à l'interface entre le semi-conducteur et le métal. Les porteurs de charges sont bloqués et créent une zone de charge d'espace. Le contact est alors défini comme étant Schottky.
- $\phi_{ZnO} > \phi_m$: Une zone d'accumulation des porteurs de charges se forme à l'interface semi-conducteur/métal. Tout déséquilibre dans la concentration de porteurs de charges dans le semi-conducteur peut être compensé par des porteurs de charges du métal. Le contact est défini comme étant ohmique et l'ensemble se comporte comme une résistance électrique.

Pour les dispositifs étudiés, le but est l'obtention d'un contact ohmique entre le métal et ZnO afin d'obtenir des caractéristiques électriques linéaires. Un paramètre important

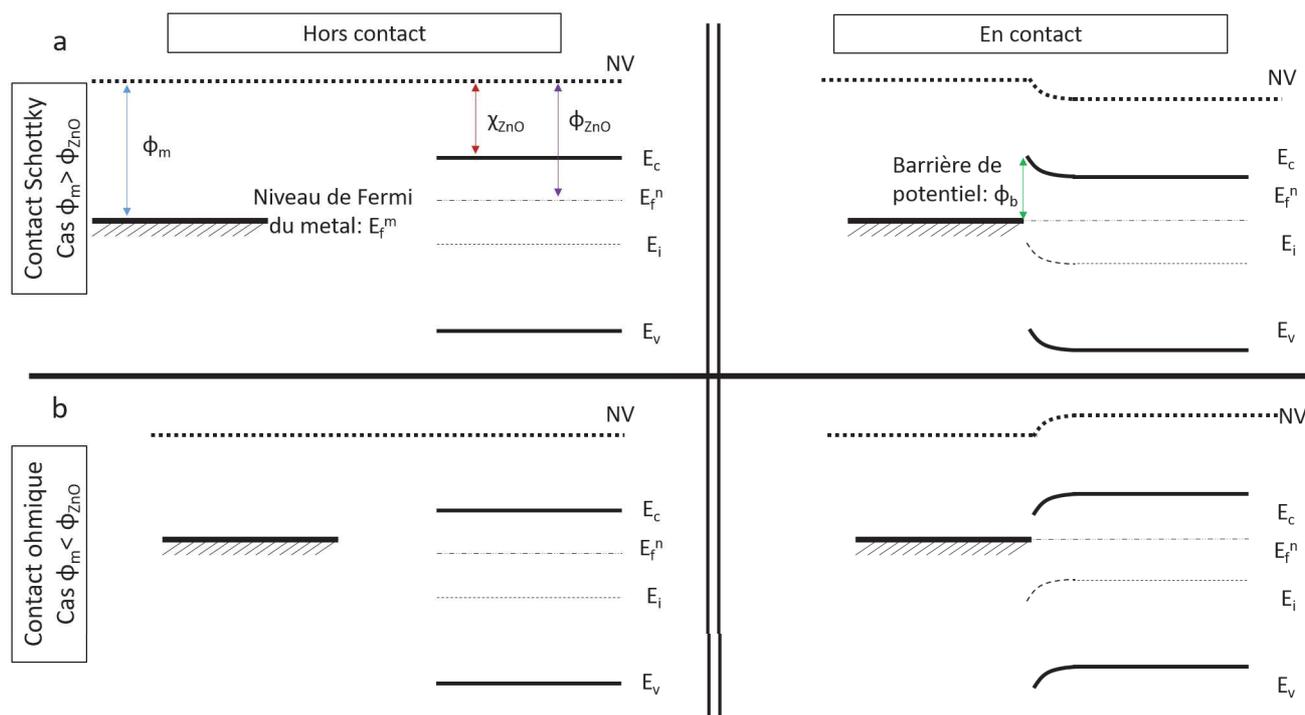


FIGURE III.4: Schéma représentatif des diagrammes de bande pour ZnO dopé n avant et après contact du métal a) dans le cas Schottky ($\phi_{ZnO} < \phi_m$) et b) dans le cas ohmique ($\phi_{ZnO} > \phi_m$).

lié à la nature du contact est le travail de sortie du métal. En effet, pour obtenir un bon contact ohmique, il est préférable que la valeur du travail de sortie du métal soit proche de l'affinité électronique du semi-conducteur de type n considéré pour avoir un alignement des bandes en contact tel que présenté sur la figure III.4.b. Ces métaux sont choisis à partir d'un modèle simple qui permet une première approche sur le choix du métal de contact. Ce modèle néglige cependant les états d'interfaces qui peuvent modifier significativement le résultat. De plus, les propriétés du semi-conducteur dépendent de la technique de croissance et les étapes technologiques subies avant la métallisation. Il est alors nécessaire de réaliser une étude expérimentale pour confirmer la nature du métal de contact choisi.

III.1.2.2 Etude expérimentale

En comparant les valeurs de travaux de sortie de métaux usuels avec celle de l'affinité électronique de ZnO (Tableau III.1), l'or, l'aluminium, le chrome et le titane sont les métaux les plus proches du niveau d'énergie de la bande de conduction de ZnO et sont donc les plus à même de former un contact ohmique. Le chrome n'étant pas disponible sur l'évaporateur utilisé, nous avons fait le choix de n'étudier que les trois métaux restants soit l'or, l'aluminium et le titane.

Ainsi, trois dispositifs ont été intégrés avec des natures d'électrodes différentes. Cependant, le titane et l'aluminium sont des métaux qui s'oxydent très rapidement à l'air et nous avons choisi de les protéger par une couche d'or qui empêche leur oxydation à l'air. Finalement, les électrodes, une bicouche de Ti/Au ou Al/Au, sont déposées par évaporation (Plassys) à hauteur de 50 nm pour chaque métal et à une vitesse de dépôt commune de 0,5 nm.s⁻¹. Leurs caractéristiques courant-tension sont présentées sur la fi-

TABLEAU III.1: Travaux de sortie pour différents métaux et affinité électronique du ZnO à partir de HÖLZL et al. 1979 et MATHIEU et al. 2009.

Métal	Platine	Nickel	Or	Aluminium	Titane	Chrome	χ_{ZnO}
<i>Travail de sortie</i> (ϕ_m)	5,3 eV	5,12 eV	4,8 eV	4,1 eV	4,33 eV	4,5 eV	4,6 eV

gure III.5. Dans un premier temps, les distances inter-électrodes de chaque dispositif testé dans cette étude sont comparables entre elles, ce qui implique que les différences d'allure sont dues au contact entre les nanofils de ZnO et le métal de l'électrode. Cette observation est renforcée par l'intensité du courant à 5 V qui est du même ordre de grandeur pour tous les métaux. Par ailleurs, nous avons vérifié que la différence d'intensité du courant passant observée pour des dispositifs intégrés avec le même métal n'est pas liée à leur distance inter-électrode respective. L'allure des caractéristiques est aussi comparable avec des courbes quasi symétriques et qui présentent une grande hystérésis. Cette hystérésis est discutée plus loin dans le paragraphe III.1.3.1. La plus grande variation de cette allure est observée pour le contact Or/NFs avec une très grande disparité des intensités de courant selon le dispositif. Ceci n'est pas surprenant car bien que le niveau de Fermi de l'or soit proche de la bande de conduction, il est compris entre cette dernière et le niveau de Fermi intrinsèque de ZnO qui est cependant très en dessous du niveau de Fermi du dopage. De ce fait, il est possible que ϕ_{ZnO} soit inférieur à ϕ_m avec l'apparition d'une très faible barrière Schottky. Suite à cette étude, nous avons choisi le titane comme métal de contact. En effet, celui-ci assure une bonne injection de charge dans l'oxyde de zinc.

III.1.3 Comportement électrique des résistors

Pour cette étude, un nanonet d'une densité $9,6 \cdot 10^8$ NFs.cm⁻² a été déposé sur un substrat de 1 cm² de silicium recouvert de 200 nm de nitrure de silicium (Si₃N₄). Il a été intégré directement après son transfert afin d'étudier son comportement électrique en configuration résistor.

III.1.3.1 Vieillessement sous air

Dans cette configuration, seules deux pointes de mesure sont utilisées afin de caractériser les dispositifs. La figure III.6 (a, b et c) présente les caractéristiques courant-tension mesurées sur cinq dispositifs à des instants différents : (a) juste après intégration, (b) 15 jours après intégration et (c) 130 jours après intégration. Juste après la fabrication (III.6.a), les courbes atteignent une valeur d'intensité de courant au niveau de la centaine de picoampères pour une tension de drain de 5 V et sont non-linéaires, asymétriques et elles présentent une légère hystérésis. Après 15 jours de vieillissement à l'air (III.6.b), les courbes sont symétriques quasiment linéaires et présentent une très faible hystérésis, tandis que l'intensité du courant a augmenté d'un ordre de grandeur. Après 100 jours (III.6.c), les caractéristiques deviennent très bruitées avec un courant très faible de l'ordre du picoampère. La figure III.6.d présente l'évolution du courant dans le temps pour une tension de drain de 5 V. Sur cette courbe, on distingue trois phases :

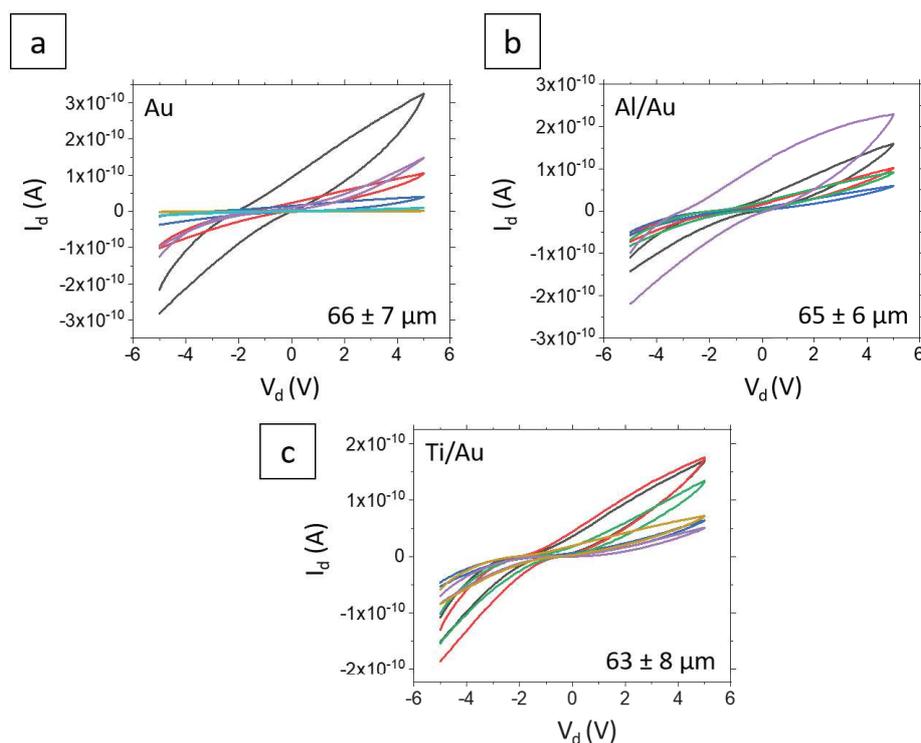


FIGURE III.5: *Caractéristiques courant-tension pour des dispositifs à nanonets de ZnO intégrés avec différents métaux : a) or, b) aluminium et c) titane. Les électrodes en aluminium et titane ont de plus été recouvertes d'une couche d'or pour les protéger de l'oxydation. La moyenne des distances inter-électrodes est affichée pour chaque nature d'électrode, l'ensemble des valeurs pour chaque type de dispositif est détaillé en annexe C.*

- Dans la phase 1, qui s'étend sur les 10 premiers jours, le courant augmente de manière radicale sur environ 2 ordres de grandeur.
- Dans la phase 2, placée entre 10 et 30 jours, le courant présente une relative stabilité pour une intensité moyenne de l'ordre du nanoampère ainsi qu'une diminution de l'hystérésis.
- Dans la phase 3, après 30 jours, le courant décroît régulièrement et atteint le picoampère, qui est la limite de mesure de l'appareil, à partir de 100 jours.

Un tel comportement, croissance puis décroissance résulte probablement de la coexistence de deux phénomènes contraires aux constantes de temps différentes. Le premier, rapide, se traduit par l'augmentation du courant et l'amélioration des caractéristiques courant-tension. Cette amélioration est visible par la diminution de l'hystérésis. L'hystérésis représente la présence de pièges en surface qui se chargent et se déchargent lors d'une mesure de courant. Sa diminution est alors caractéristique d'une amélioration des états d'interface du matériau. Le deuxième, plus lent, implique une décroissance de courant jusqu'au dysfonctionnement des dispositifs. Cette décroissance est cohérente avec la dégradation du matériau observée dans le chapitre II (Paragraphe II.3.3, p.43)

Dans les dispositifs étudiés, la distance inter-électrode, 30 à 80 μm , est très importante par rapport à la longueur des nanofils, environ 1,8 μm , ce qui implique que les porteurs de charges doivent nécessairement traverser plusieurs nanofils ainsi que plusieurs jonctions NF/NF pour passer d'une électrode à l'autre. Par conséquent, les phénomènes majeurs dans l'évolution des caractéristiques électriques peuvent trouver leur origine dans

le volume ou en surface des NFs, aux jonctions NF/NFs et dans leurs interactions avec l'atmosphère, c'est pourquoi l'étude de vieillissement sous atmosphère neutre a été menée.

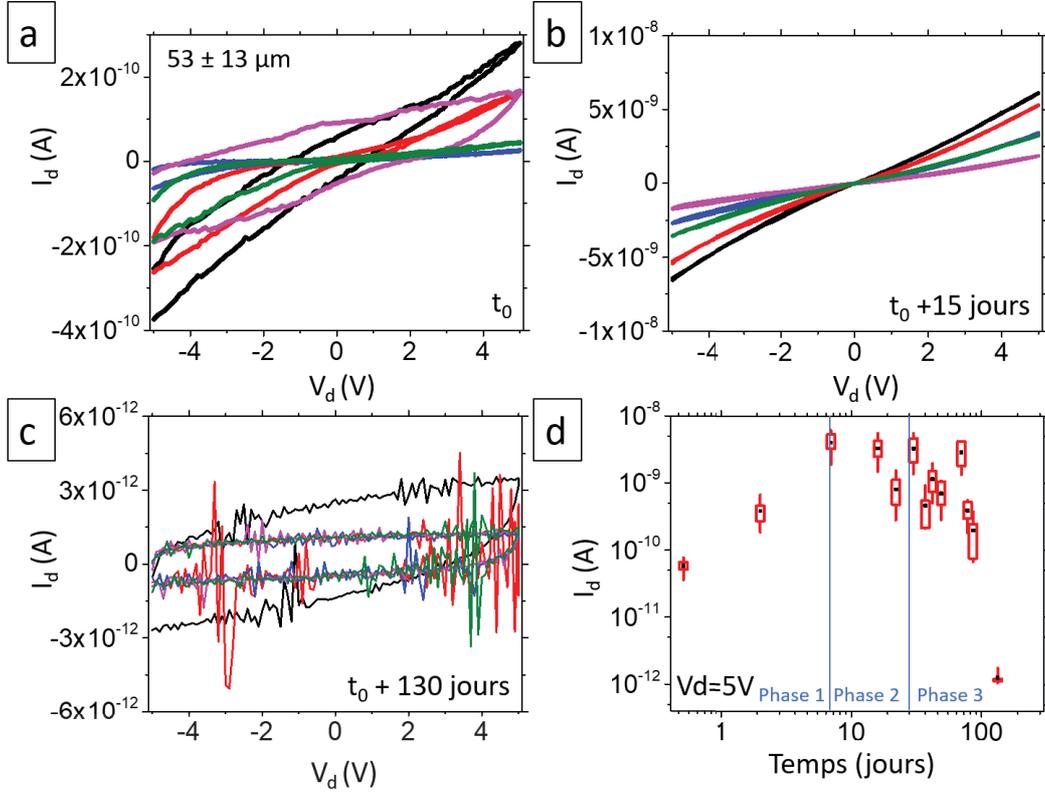


FIGURE III.6: Caractéristiques électriques de dispositifs transistors à NN de ZnO pour une tension de grille à la masse a) après intégration, b) 15 jours après intégration, c) 130 jours après intégration et d) évolution de l'intensité du courant passant dans le temps pour un V_d de 5 V avec la moyenne sur cinq dispositifs présentée en noir, 50% des valeurs dans le rectangle et 90% des valeurs entre les deux extrémités de ligne.

III.1.3.2 Vieillessement sous azote

Afin de déterminer si l'interaction avec l'atmosphère est à l'origine de l'évolution des propriétés électriques, un échantillon a été placé sous azote (N_2) et son vieillissement a été comparé à celui d'un échantillon identique placé sous air. Pour chaque atmosphère de stockage, les 5 cinq mêmes dispositifs ont été mesurés électriquement régulièrement. Leur longueur de canal moyenne sont $53 \mu m$ et $51 \mu m$, respectivement pour le stockage sous air et sous azote. L'ensemble des valeurs de distance inter-électrode est détaillé en annexe C. Entre chaque mesure les dispositifs sont placés dans leur atmosphère de stockage. L'évolution de l'intensité du courant passant pour une tension de 5 V est reportée sur la figure III.7.

Plusieurs observations découlent de la comparaison des deux types de dispositifs :

- Quelle que soit l'atmosphère, les dispositifs présentent une amélioration du courant de 2 ordres de grandeur suivie d'une dégradation du courant. Cette dégradation est observée jusqu'au dysfonctionnement des dispositifs.
- Seuls les dispositifs maintenus sous air présentent une dispersion importante de leur courant de drain. Ceux maintenus sous N_2 voient une faible dispersion de leur

propriétés électriques. Cette amélioration de la dispersion peut être le fruit de la limitation des interactions avec les atomes d'oxygène dans l'air ce qui maintient relativement stable la concentration en lacunes d'oxygène dans le nanonet.

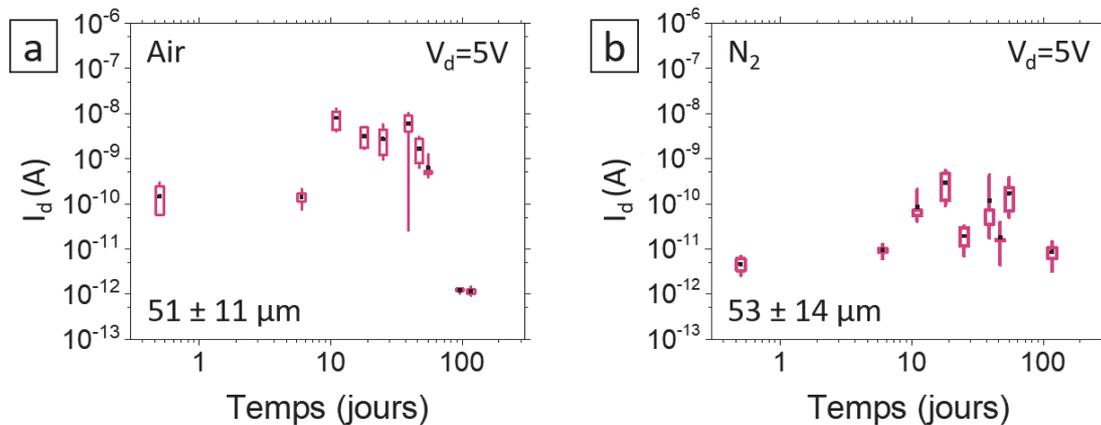


FIGURE III.7: Evolution de l'intensité du courant passant dans le temps pour des dispositifs stockés a) sous air et b) sous azote. Les échantillons sont stockés dans l'air entre deux mesures. Les mesures sont faites pour une tension de drain de 5 V. Les mesures sont réalisées sur cinq dispositifs. L'intensité de courant de drain moyenne est présentée en noir, les rectangles contiennent 50 % et les lignes 90 % des valeurs obtenues.

Il est à noter que l'échantillon stocké sous N_2 , a été exposé à l'air durant sa fabrication ainsi que lors des mesures électriques. Il est donc probable que ces interactions avec l'air sont responsables de la dégradation du courant de ces dispositifs. Ainsi, il apparaît clairement que l'interaction avec l'atmosphère, oxygène ou eau, est à l'origine de la dégradation des propriétés électriques. Cette solution apporte donc une première voie de stabilisation par limitation des interactions entre les nanofils et l'air.

III.1.4 Stabilisation des propriétés électriques

Le contrôle de l'évolution des propriétés électriques du nanonet dans le temps a mis en évidence le rôle majeur de ses interactions avec l'air. Les instabilités générées par ce phénomène peuvent alors affecter différentes parties du nanonet, notamment dans le volume, à la surface des nanofils et aux jonctions NF/NF. De ce fait, différentes techniques sont employées pour limiter les interactions entre le nanonet et l'atmosphère selon la zone considérée. Ainsi, un recuit du nanonet permet de travailler sur une homogénéisation des propriétés électriques dans le volume d'un nanofil mais aussi sur le frittage des jonctions NF/NF tandis que la passivation du nanonet après dépôt d'une couche d'oxyde agira à la surface des nanofils notamment par contrôle des états de surface.

III.1.4.1 Origine de la dérive des propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un matériau qui est sensible à son environnement comme nous avons pu le montrer dans le chapitre précédent lors de l'étude du vieillissement morphologique (Partie II.2.2, p.36 et II.3.2, p.42). Cette sensibilité à l'environnement est d'autant plus importante que le rapport surface sur volume augmente. L'oxyde de zinc nanostructuré s'avère très sensible et dans le cas des nanofils, plus le diamètre est faible, plus la sensibilité est importante.

Une telle sensibilité des structures nanométriques à l'environnement est couramment exploitée dans le cadre de la détection de molécules et plus particulièrement d'espèces gazeuses. Toutefois, le revers de la médaille d'une plus grande sensibilité peut être la dégradation du matériau et de ses propriétés. Ainsi, pour ZnO il est montré dans la littérature que les couches minces de ZnO ne sont pas altérées dans l'air, ni morphologiquement, ni électriquement, tandis que les nanofils le sont (LAI et al. 2014). L'origine de cette sensibilité n'a pas encore été démontrée mais les interactions avec l'atmosphère, notamment l'eau et l'oxygène, semblent être la cause la plus probable. De plus, le dopage de ZnO, et donc ses propriétés électriques, sont déterminés par les lacunes d'oxygènes. Une modification de la concentration d'oxygène dans l'air, peut donc modifier les propriétés jusqu'à rendre les dispositifs non fonctionnels.

III.1.4.2 Etude du recuit

En appliquant un traitement thermique aux dispositifs ou aux nanonets, selon la place du recuit dans la filière, nous allons pouvoir jouer sur la morphologie des jonctions, et en modifiant l'atmosphère du recuit, sur le dopage des nanofils. Ainsi, dans un premier temps, le positionnement du recuit dans la filière est étudié, puis la température du recuit, sa durée et enfin son atmosphère. Lors de la fabrication de dispositifs microélectroniques, il est important de veiller au budget thermique. En effet, dès lors que les électrodes sont présentes, il est important de ne plus dépasser $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ en raison d'un risque de démouillage (THOMPSON 2012). Par ailleurs, le frittage de nanoparticules de ZnO n'a été observé qu'à partir de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (DEMES et al. 2016). C'est pourquoi, les recuits étudiés dans ce travail sont compris dans la gamme de température [$300\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $400\text{ }^{\circ}\text{C}$].

III.1.4.2.1 Position dans la filière

Au regard de la filière d'intégration simplifiée, l'ajout d'un recuit ne peut se faire qu'à deux moments : avant ou après le dépôt des électrodes. Un positionnement du recuit avant le dépôt des électrodes ne pose aucun problème technologique puisqu'alors seul le nanonet est présent à la surface du substrat. Placé après le dépôt d'électrode, le traitement thermique peut éventuellement les endommager rendant alors les dispositifs inexploitable et il est donc nécessaire d'évaluer la viabilité de ce positionnement. Ainsi, deux dispositifs ont été recuits pendant 1 h à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous air. Les images MEB des électrodes après ces recuits sont présentées en figure III.8. Dans le cas du recuit à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figure III.8.a), l'électrode est intacte en son centre. Cependant, à son bord, une dégradation est visible, notamment un effet de démouillage et de transformation en sphères. Cet effet est encore plus marqué et étendu dans le cas du recuit à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figure III.8.b). Le phénomène est donc présent sur toute la gamme de température et il est d'autant plus marqué que la température est élevée. Il prend son origine sur le bord des électrodes où l'épaisseur de métal est plus faible, en raison de l'utilisation d'un masque d'évaporation,

avant de se propager vers l'intérieur. Malgré un visuel moins altéré dans le cas du recuit à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, les propriétés électriques des dispositifs issus des deux températures de recuits sont très dégradées et ne permettent pas l'exploitation des dispositifs. En conclusion, les électrodes ne conservant pas leur intégrité sur la gamme de température souhaitée, il est nécessaire de placer le recuit après transfert du nanonet et avant le dépôt des électrodes.

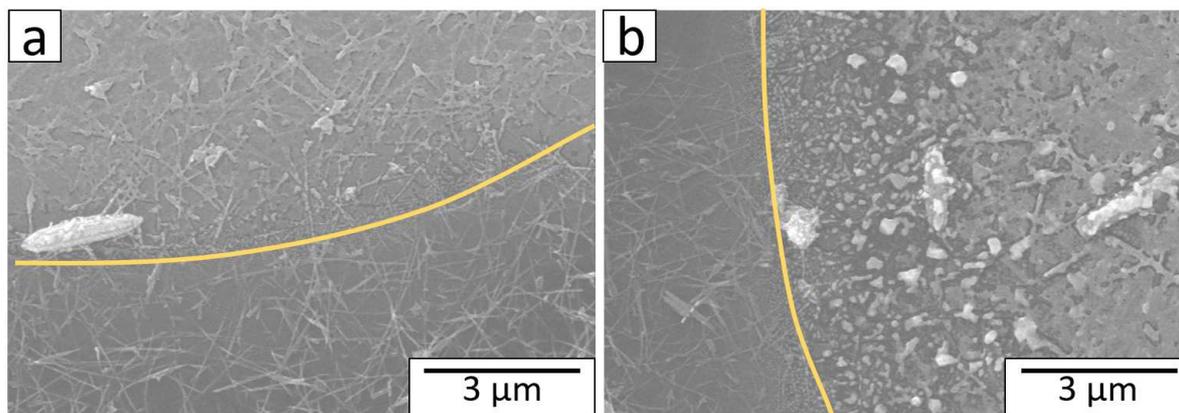


FIGURE III.8: Images MEB d'électrodes recuites pendant 1h sous air à a) $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ et b) $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. La limite de l'électrode avant recuit est marquée par le trait jaune.

III.1.4.2.2 Température du recuit

La première étude porte sur les effets de la température lors d'un recuit d'une heure sous air dans la gamme [$300\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $400\text{ }^{\circ}\text{C}$] par pas de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Après intégration, pour chaque échantillon, les 5 mêmes dispositifs de distance inter-électrode moyenne $56\text{ }\mu\text{m}$, $48\text{ }\mu\text{m}$ et $54\text{ }\mu\text{m}$, pour un recuit respectif à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, ont été caractérisés électriquement. Entre deux mesures, les dispositifs sont stockés sous air. Le détail des distances inter-électrodes est présenté en annexe. La figure III.9 présente l'évolution de l'intensité du courant dans le temps à une tension de drain de 5 V. Après recuit (Figure III.9.b-d), l'allure globale des courbes reste la même que celle du dispositif non recuit (Figure III.9.a) avec une amélioration suivie d'une dégradation des valeurs des intensités de courant.

Cependant, le courant maximum atteint après 10 jours environ est d'autant plus grand que la température de recuit est élevée. Ainsi comme présenté sur la figure III.10, l'augmentation du courant est d'environ un ordre de grandeur entre $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ et de presque deux ordres de grandeurs entre non recuit et recuit à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dans le cas de nanonet de silicium, il a été démontré (TERNON et al. 2015) qu'un recuit de nanonet permet le frittage des jonctions NF/NF, transformant alors l'assemblage de nanofils en un réseau de silicium polycristallin avec des propriétés électriques améliorées par la réduction de la résistivité électrique globale. De plus, plus la température est élevée, plus le frittage est efficace avec une taille de cou entre NFs plus importante. De même, plus le recuit est long, plus la taille du cou augmente, comme schématisé sur la figure III.11. Dans le cas de nanoparticules de ZnO, une étude antérieure (DEMES et al. 2016) a montré que le frittage est possible à partir de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. De ce fait, le courant passant pour le nanonet recuit est plus important que pour celui non recuit. Ensuite, plus la température est élevée, plus la résistivité décroît et donc plus le courant augmente (Figure III.10).

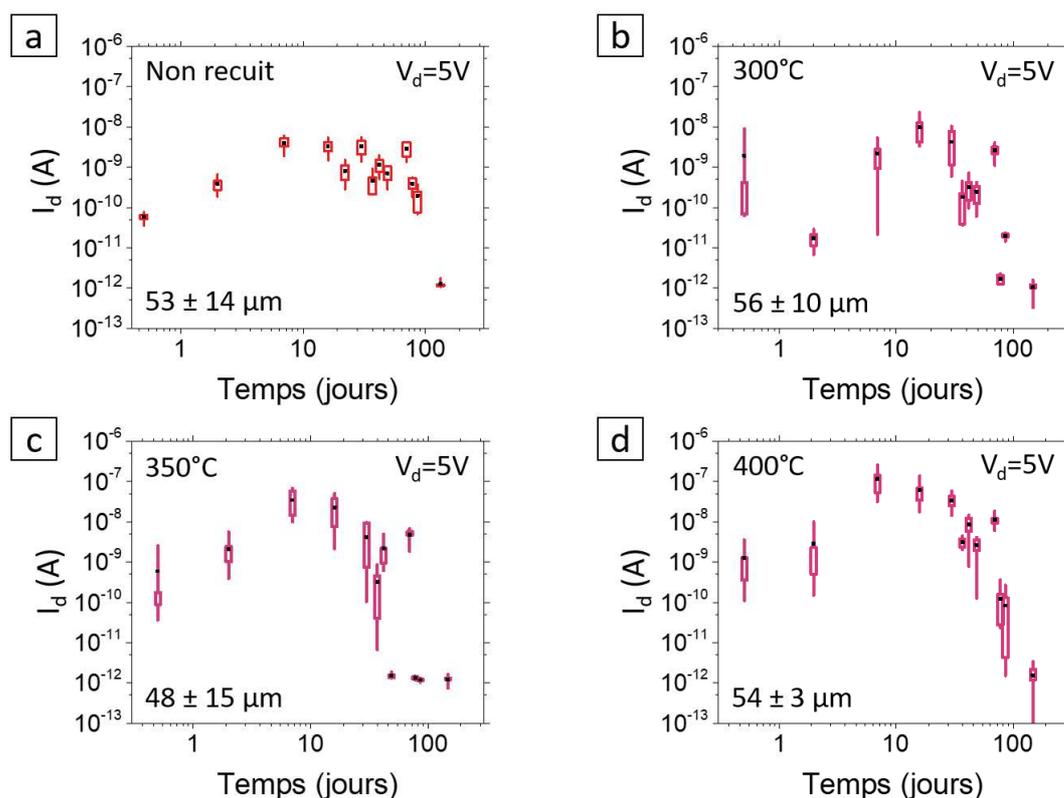


FIGURE III.9: Evolution de l'intensité de courant passant en fonction du temps pour 5 dispositifs issus de nanonets recuits à différentes températures : a) non recuit, b) 300 °C, c) 350 °C et d) 400 °C. Les échantillons sont stockés dans l'air entre deux mesures. Les mesures sont faites pour une tension de drain de 5 V. Les mesures sont réalisées sur cinq dispositifs. L'intensité de courant de drain moyenne est présentée en noir, les rectangles contiennent 50 % et les lignes 90 % des valeurs obtenues.

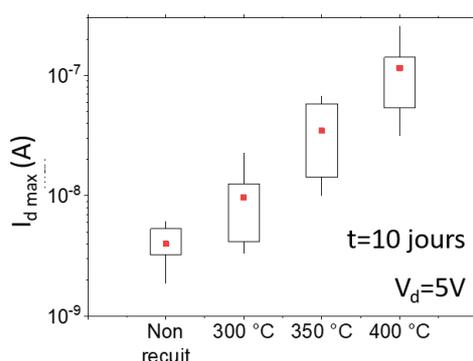


FIGURE III.10: Intensité maximale de courant, 10 jours après fabrication, passant en fonction de la température du recuit pour une valeur de tension de 5 V pour 5 dispositifs issus de nanonets. Pour un point de mesure, le point noir représente la moyenne, le rectangle contient 50 % et la ligne 90 % des valeurs.

Ainsi bien que nous ne l'ayons pas vérifié par TEM, il est probable que le frittage des jonctions soit à l'origine de l'augmentation de l'intensité du courant maximum atteint à 10 jours. Toutefois, l'allure des courbes n'étant pas modifiée, l'augmentation puis la dégradation du courant ne semblent pas modifiées par un recuit de 1 h sous air.

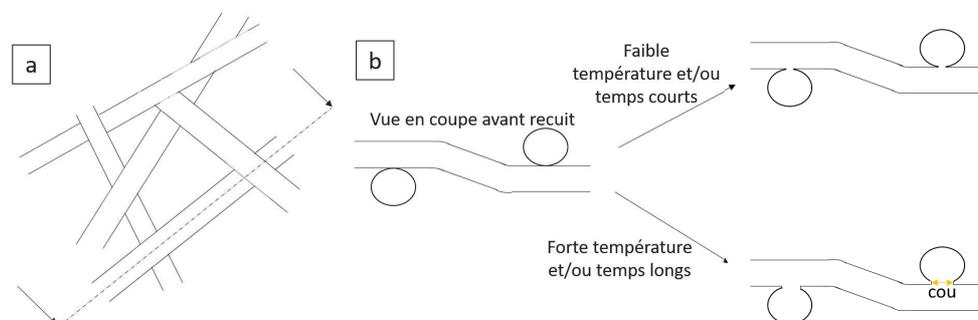


FIGURE III.11: Schéma représentatif d'un nanonet de ZnO a) vue de dessus et b) vue en tranche de l'influence de la durée ou de la température sur un nanonet avec formation d'un cou.

III.1.4.2.3 Durée du recuit

Le frittage étant un mécanisme influencé par le temps de traitement thermique, le deuxième paramètre étudié est la durée du recuit, pour la température optimale de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ainsi, cinq échantillons ont été recuits à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant des durées différentes parmi : [5 min ; 8 min ; 10 min ; 30 min ; 60 min]. Les données extraites des mesures de caractérisations électriques pour les cinq mêmes dispositifs et leur longueur inter-électrode moyenne (le détail des distances inter-électrodes est abordé en annexe) sont présentées sur la figure III.12. Cette figure présente l'intensité du courant mesuré sur des dispositifs stockés dans l'air entre deux mesures pour une tension de drain de 5 V.

Une fois encore, l'allure des courbes est inchangée avec une augmentation du courant les 10 premiers jours puis une décroissance avec disparition du courant au-delà de 100 jours. Cependant, il apparaît clairement que la durée du recuit impacte le courant maximum atteint (Figure III.13). Ainsi, le courant augmente sur plus d'un ordre de grandeur lorsque le recuit passe de 5 à 10 minutes puis il semble se stabiliser sans présenter de tendance significative après cette durée de recuit. Par comparaison avec nos études précédentes sur les nanonets de silicium (TERNON et al. 2015 ; Pauline SERRE et al. 2015), un recuit plus long s'accompagne d'un meilleur frittage avec des cous plus larges entre nanofils et donc une résistivité moindre, la taille de cou maximum étant atteinte après 10 minutes de recuit.

En conclusion, un recuit de 10 minutes semble nécessaire à un bon frittage du nanonet. Toutefois, ni la température, ni la durée de recuit ne semble affecter profondément les phénomènes impliquant une croissance puis une décroissance du courant dans le temps. En effet, quelles que soient la température et la durée, le courant atteint son maximum en 10 jours. Le maintien de l'intensité du courant à cette valeur peut être plus ou moins long selon la durée du recuit. Cependant, la dispersion très importante des valeurs empêche de conclure sur une tendance globale.

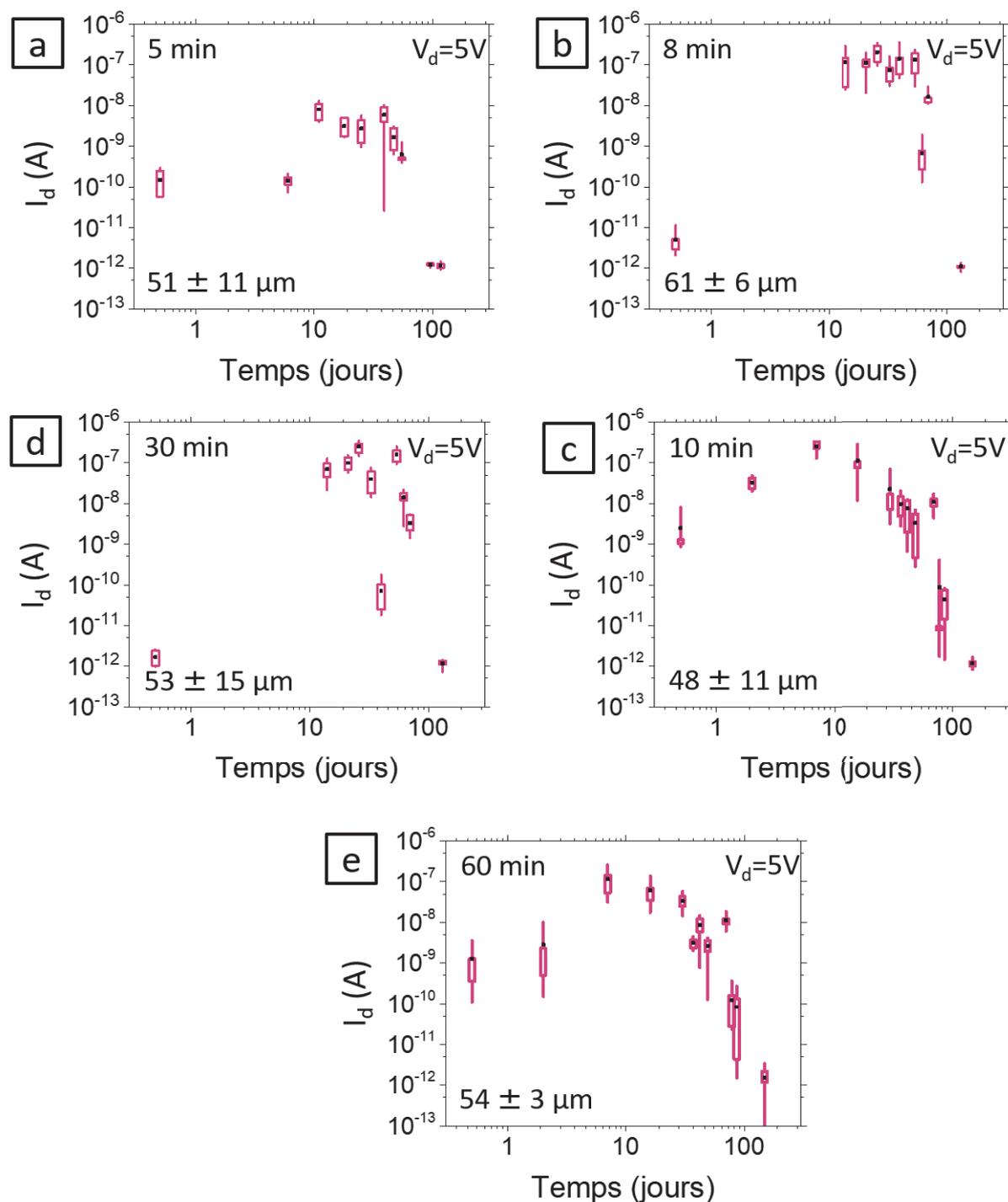


FIGURE III.12: Valeurs de courant passant en fonction du temps pour des dispositifs recuits à $400\text{ }^\circ\text{C}$ pendant : a) 5 min, b) 8 min, c) 10 min, d) 30 min et e) 60 min. Les échantillons sont stockés dans l'air entre deux mesures. Les mesures sont faites pour une tension de drain de 5 V. Les mesures sont réalisées sur cinq dispositifs. L'intensité de courant de drain moyenne est présentée en noir, les rectangles contiennent 50 % et les lignes 90 % des valeurs obtenues.

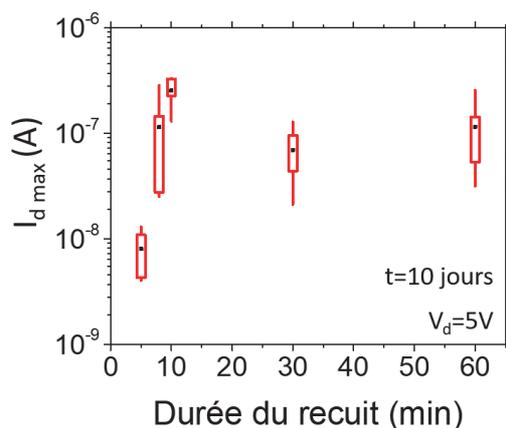


FIGURE III.13: Intensité maximale de courant, 10 jours après fabrication, passant en fonction de la durée du recuit pour une valeur de tension de 5 V pour 5 dispositifs issus de nanonets. Pour un point de mesure, le point noir représente la moyenne, le rectangle contient 50 % et la ligne 90 % des valeurs.

III.1.4.2.4 Atmosphère du recuit

Comme évoqué précédemment (Partie III.1.3, p.55), l'interaction du nanonet avec l'atmosphère et plus probablement avec l'eau et l'oxygène, modifie le comportement électrique, c'est pourquoi nous nous intéressons à présent à l'atmosphère de recuit. Ainsi, selon la littérature, le nanonet est dopé n par lacunes d'oxygène. De ce fait, la présence ou l'absence de ce gaz pendant le recuit, devrait fortement influencer les propriétés électriques des dispositifs. En conséquent, nous avons comparé les propriétés électriques de dispositifs recuits sous air (400 °C, 5 min, four traditionnel) et sous azote (400 °C, 5 min, RTA Jipélec). La figure III.14 présente l'évolution de l'intensité du courant pour une tension de drain de 5 V dans le temps. De même que pour les études précédentes, cinq dispositifs similaires ont été mesurés, leur distance inter-électrode respective est notée sur la figure III.14 (le détail des valeurs de ces distances est abordé en annexe).

Comme attendu, le recuit sous N₂ impacte l'évolution du courant et deux effets principaux sont observés. D'une part, le courant maximum atteint est environ d'un ordre de grandeur supérieur lorsque le recuit est effectué sous N₂. De plus, il est atteint après 20 jours environ contre 10 jours lorsque le recuit est effectué sous air. D'autre part, une plus grande homogénéité entre dispositifs est observée. Celle-ci trouve probablement son origine dans l'équipement utilisé pour effectuer le traitement thermique. En effet, le four RTA employé pour le recuit sous N₂ apporte une température en surface de l'échantillon bien plus homogène que le four standard utilisé pour un recuit sous air. Toutefois, cette hypothèse reste à vérifier sur un plus grand nombre d'échantillons.

L'évolution du courant maximum plus élevé, notamment la croissance plus lente peut, quant à elle, s'expliquer à partir du dopage par les lacunes d'oxygène. En effet, un recuit sous oxygène aura tendance à combler les lacunes en surface du nanonet tandis qu'un recuit sous N₂ pourra en augmenter la concentration de surface. Ces deux phénomènes induisent alors un gradient de concentration en lacunes d'oxygène de la surface vers le cœur des nanofils (Figure III.15). Par la suite, pour le recuit sous N₂, il est probable que les lacunes d'oxygène diffusent dans le volume des nanofils afin d'atteindre l'équilibre et le dopage homogène serait donc plus important suite à ce recuit comme le montre les

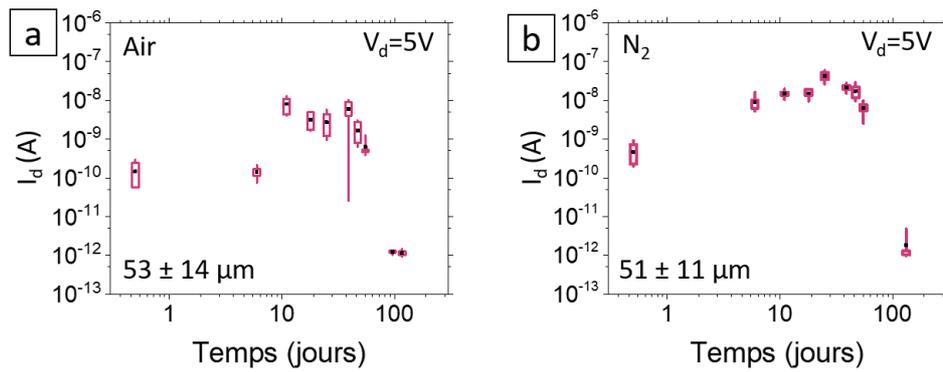


FIGURE III.14: Evolution de l'intensité du courant dans le temps pour des échantillons recuits pendant 5 min à 400 °C a) sous air et b) sous N₂. Les échantillons sont stockés dans l'air entre deux mesures. Les mesures sont faites pour une tension de drain de 5 V. Les mesures sont réalisées sur cinq dispositifs. L'intensité de courant de drain moyenne est présentée en noir, les rectangles contiennent 50 % et les lignes 90 % des valeurs obtenues.

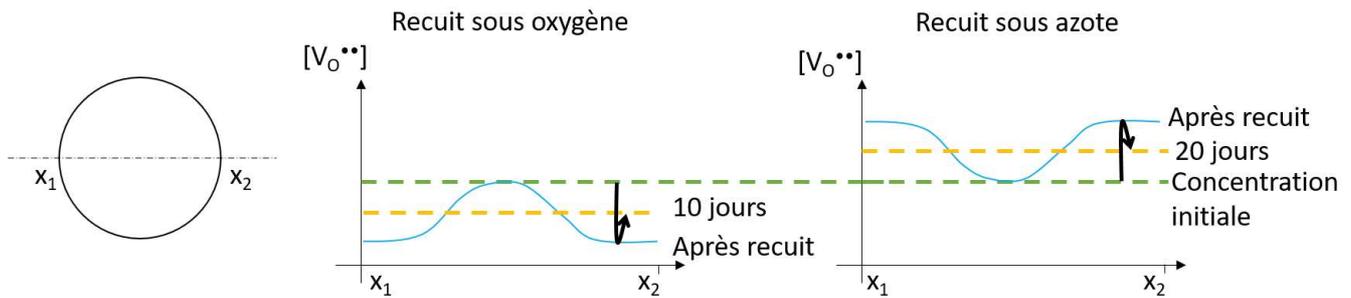


FIGURE III.15: Représentation schématique supposée de la concentration en lacune d'oxygène à l'intérieur d'un nanofil.

résultats expérimentaux (Figure III.14). Cette diffusion des lacunes d'oxygène est ensuite probablement accompagnée par une diminution de leur concentration au contact avec l'oxygène de l'air. Les conditions initiales de concentrations d'oxygène étant différentes, cela pourrait expliquer le temps plus long nécessaire au dispositif recuit sous N₂ pour atteindre le courant maximum dans le nanonet.

III.1.4.2.5 Conclusion

Cette étude portant sur le recuit et ses paramètres, température, durée et atmosphère, apporte de nouvelles informations nous permettant de formuler un certain nombre d'hypothèses qui nécessiteraient des expériences complémentaires afin d'être confirmées. Toutefois, notre objectif principal était l'optimisation des propriétés électriques des nanonets. Ces analyses approfondies bien qu'intéressantes n'ont pas pu être menées dans le cadre restreint d'une thèse en trois ans et nous avons dû en rester aux hypothèses formulées.

En conclusion, comme pour les nanonets de silicium (TERNON et al. 2015), les nanonets de ZnO semblent sensibles au frittage pour lequel un recuit de 10 minutes à 400 °C est optimal et permet une réduction de la résistivité. Ensuite, de par l'influence de l'atmo-

sphère de recuit, l'hypothèse d'un dopage par lacunes d'oxygène semble valide. Un recuit sous N_2 pourrait permettre d'atteindre un plus haut niveau de dopage et un courant maximum plus important. Enfin, quel que soit le recuit appliqué, une décroissance du courant aux temps longs est observée. Ceci semble donc confirmer que cette décroissance trouve son origine dans l'interaction du nanonet avec l'air et plus probablement avec l'eau, qui dégrade l'oxyde de zinc par dissolution (discussion développée dans le paragraphe II.2.2).

III.1.4.3 Influence de la passivation sur les propriétés électriques ¹

Afin de protéger les nanonets de l'interaction avec l'air et ainsi de stabiliser les propriétés électriques dans le temps, nous avons étudié la passivation de surface en encapsulant les nanonets par des couches minces d'un matériau plus stable. Les matériaux étudiés sont l'alumine, l'oxyde d'étain² et l'oxyde de zinc dopé aluminium³ qui ont déjà démontrés une stabilisation morphologique des nanonets dans le chapitre II. Dans cette partie, nous présentons tout d'abord les effets sur les propriétés électriques des différents matériaux de passivation, puis la stabilité des dispositifs passivés.

III.1.4.3.1 Caractéristiques électriques des dispositifs

Les performances des dispositifs passivés ont été étudiées et comparées aux dispositifs non passivés (Tableau III.2). Les figures III.16 et III.17.a présentent les caractéristiques courant-tension après 75 jours sous air. Pour tous les oxydes de passivation, l'intensité du courant passant dans les dispositifs est supérieure à celle des dispositifs non-passivés. L'augmentation est de deux ordres de grandeurs pour AZO et SnO_2 (Figure III.16.b et III.16.c et figure III.17.a) et de plus de trois ordres de grandeur pour Al_2O_3 (Figure III.16.a et III.17.a). De plus, l'hystérésis et la dissymétrie sont fortement réduites pour SnO_2 et elles ont pratiquement disparues lors d'une passivation AZO et Al_2O_3 .

TABLEAU III.2: *Présentation des différents dispositifs passivés mesurés. Les valeurs précises des distances inter-électrodes sont détaillées en annexe C.*

	Al_2O_3	SnO_2	AZO
<i>Épaisseur déposée (nm)</i>	4,3±0,1	6,4±0,1	11,6±0,1
<i>Nombre de dispositifs mesurés</i>	12	9	6
<i>Distance inter-électrode moyenne (µm)</i>	61±13	71±8	59±15

1. Les résultats issus de cette étude ont été publiés (MORISOT et al. 2019).

2. Les dépôts de SnO_2 ont été réalisés au CEA-LETI par T. Maindron et C. Montemont.

3. Les dépôts d'AZO ont été réalisés au LMGP par V. H. Nguyen et D. Muñoz-Rojas.

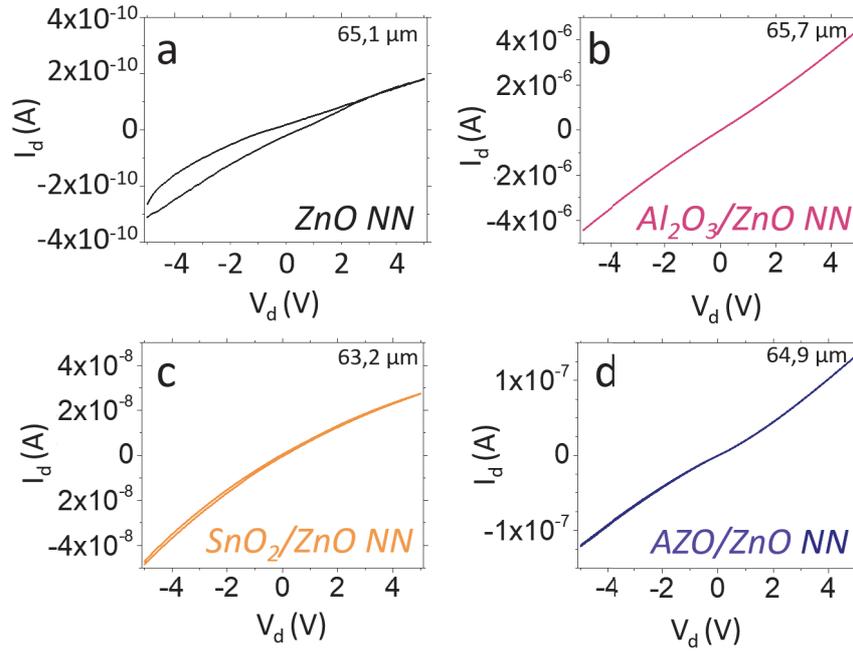


FIGURE III.16: Caractéristiques électriques 75 jours après intégration de dispositifs à base de nanonet de ZnO : a) sans passivation, b) passivés Al_2O_3 , c) passivés SnO_2 et d) passivés AZO.

III.1.4.3.2 Décorrélation des contributions de la couche passivante et du nanonet de ZnO

Dans le but de confirmer l'attribution de ces améliorations à la couche de passivation par la modification des états de surface, il est nécessaire d'exclure l'apport à la conduction de la couche de passivation qui pour AZO et SnO_2 n'est pas isolante. Pour cela, des dispositifs seulement formés à partir de la couche mince d'oxyde ont été étudiés électriquement. Ainsi, ces dispositifs ont été soumis au même procédé d'intégration à l'exception du transfert de nanonet. La figure III.17 présente les courbes courant-tension en échelle logarithmique pour des dispositifs avec nanonets de ZnO (Figure III.17.a) et des dispositifs correspondants sans nanonets de ZnO (Figure III.17.b).

Comme attendu, la couche mince d'alumine est isolante, par conséquent seul le nanonet de ZnO participe à la conduction électrique des dispositifs passivés. Nous pouvons alors en conclure que l'amélioration radicale des propriétés électriques, linéarité, symétrie, absence d'hystérésis et fort courant, est à attribuer à la passivation des états de surface qui constituent des pièges pour les porteurs de charge (Maxime LEGALLAIS et al. 2019).

La couche d'oxyde d'étain est quant à elle légèrement conductrice. Toutefois, le courant circulant dans la couche mince à une intensité trois ordres de grandeur inférieure à celle circulant dans le nanonet passivé. Sa contribution à la conduction des dispositifs peut donc être négligée.

En revanche, contrairement aux deux autres matériaux, il est impossible de négliger la contribution du film mince d'AZO puisque la différence d'intensité du courant entre le dispositif passivé et la couche mince est inférieure à un ordre de grandeur. Ce résultat n'est bien sûr pas surprenant car l'aluminium est un dopant répandu de ZnO de sorte qu'AZO est un matériau conducteur (HJIRI et al. 2014; HAGENDORFER et al. 2014).

Cependant, la combinaison du nanonet de ZnO avec la couche mince AZO a tout de même permis une augmentation globale des propriétés conductrices puisque le matériau composite AZO/ZnO-NN, présente de meilleures propriétés de conduction que chacun des deux matériaux pris séparément.

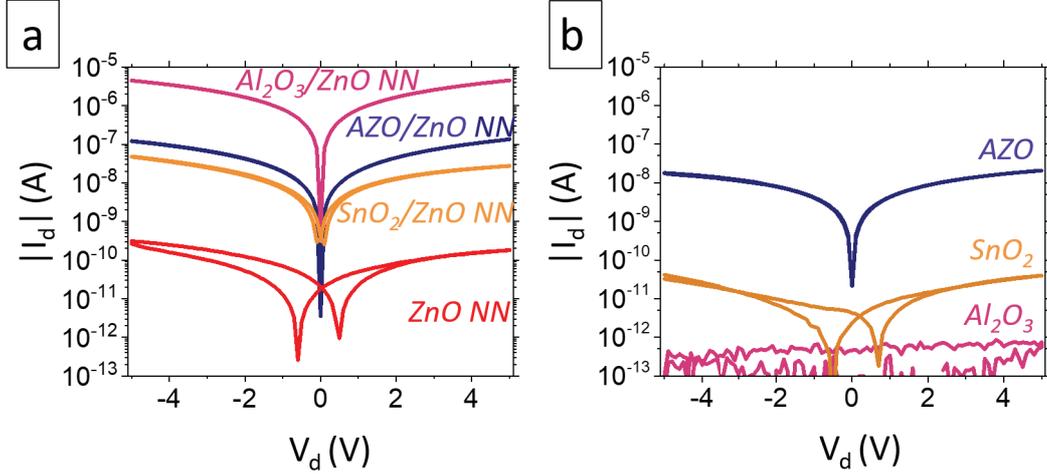


FIGURE III.17: *Caractéristiques électriques en échelle logarithmique 75 jours après fabrication de dispositifs étudiés a) avec nanonet et b) sans nanonet.*

Pour résumer, la passivation des dispositifs électriques apporte une amélioration globale des caractéristiques courant-tension au niveau de l'intensité du courant passant mais aussi au niveau de leur allure. De plus, cet effet est dépendant de l'oxyde de passivation utilisé ce qui permet d'optimiser le dispositif selon l'application visée.

III.1.4.3.3 Evolution des caractéristiques dans le temps

Afin d'étudier l'impact de la passivation sur le vieillissement des dispositifs, les performances électriques ont été étudiées dans le temps. Pour chaque matériau de passivation, entre 6 et 12 dispositifs ont été mesurés (Les valeurs des distances inter-électrodes pour chaque dispositif sont détaillées en annexe). La figure III.18 présente l'évolution de l'intensité du courant en fonction du temps pour des dispositifs stockés dans l'air entre deux mesures pour une tension de drain de 5 V. Les résultats précédemment obtenus pour les dispositifs non passivés ont aussi été reportés afin de faciliter la comparaison.

Les dispositifs passivés par AZO et SnO₂ présentent une évolution dans le temps similaire à celle de ceux non passivés, une augmentation du courant est observée sur une dizaine de jours puis le courant décroît. Toutefois, l'intensité du courant obtenue pour ces deux passivations est d'environ trois ordres de grandeur supérieure à celle du nanonet non passivé après fabrication. Les dispositifs non passivés ne sont plus opérationnels 100 jours après leur fabrication alors que l'intensité du courant passant est supérieur à 10⁸ A pour les dispositifs passivés par AZO. Cette similarité n'est pas surprenante car la structure cristalline d'AZO est la même que celle de ZnO avec quelques défauts de plus dus à l'insertion des atomes d'aluminium dopants. De plus, l'homogénéité des propriétés des dispositifs pour une passivation SnO₂ est très nettement améliorée.

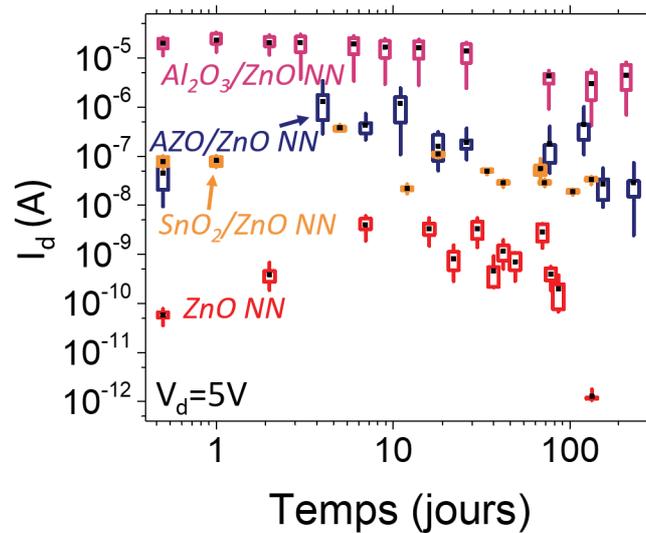


FIGURE III.18: Evolution de l'intensité du courant passant en fonction du temps. Les échantillons sont stockés dans l'air entre deux mesures. Les mesures sont faites pour une tension de drain de 5 V. Les mesures sont réalisées sur plusieurs dispositifs (entre 6 et 12). L'intensité de courant de drain moyenne est présentée en noir, les rectangles contiennent 50 % et les lignes 90 % des valeurs obtenues.

En revanche, pour la passivation avec alumine, le comportement est totalement différent. En effet, le courant reste quasiment stable sur toute la période d'étude (environ 250 jours). La dispersion des propriétés électriques est cependant comparable à celle observée sur les dispositifs non passivés.

Le vieillissement électrique des dispositifs observé ici est tout à fait cohérent avec les analyses morphologiques du chapitre II (Paragraphe II.3.3, p.43). En effet, alors que les nanonets de ZnO sont radicalement attaqués par l'exposition à l'air, ceux passivés par AZO ne sont que partiellement dissous tandis que ceux passivés par SnO₂ et Al₂O₃ ne présentent aucune modification morphologique visible. Ainsi, la dissolution partielle (AZO) ou totale (ZnO) est à l'origine de la dégradation des propriétés électriques sur le long terme, alors que lorsque le matériau est préservé (Al₂O₃, SnO₂) les propriétés électriques sont stables.

III.1.4.4 Conclusion

Les études menées sur le recuit et la passivation ont permis d'apporter des éléments pour la compréhension du comportement des nanonets de ZnO. Il apparaît clairement que l'oxyde de zinc, dans des dimensions à l'échelle nanométrique, est un matériau instable lorsqu'il est en interaction avec l'air et plus précisément avec l'oxygène et l'eau qu'il contient. En effet, l'eau va dissoudre l'oxyde de zinc sur le long terme. L'oxygène va quant à lui modifier le dopage par lacunes d'oxygène de ZnO et donc ses propriétés électriques.

Finalement, la combinaison d'un recuit (400 °C, 5 min, N₂) pour le frittage des jonctions NF/NF et l'augmentation des lacunes d'oxygène et donc du dopage avec la passivation (Al₂O₃ ou SnO₂) pour la stabilité des propriétés électriques devrait mener à l'obtention de dispositifs fonctionnels et stables.

III.1.5 Etude des transistors

Afin de compléter l'étude des propriétés électriques, des transistors à NN ont également été étudiés. Pour cela, une tension de grille, V_g , est appliquée en face arrière du substrat, les 200 nm de Si_3N_4 jouant alors le rôle d'oxyde de grille. La tension appliquée sur le drain est symbolisée par V_d et la tension de la source est liée à la masse. En l'absence de passivation, les dispositifs sont gardés sous N_2 pour limiter leur dégradation.

III.1.5.1 Influence de la taille du NN

Dans un premier temps, les NN-FETs ont été caractérisés sans précautions particulières au regard de la surface du nanonet qui occupe alors tout le substrat (environ $0,5 \text{ cm}^2$) pour un canal beaucoup plus petit (environ $200 \mu\text{m} \times 70 \mu\text{m}$ soit $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$). Toutefois, la caractéristique de transfert d'un tel dispositif est inexploitable en raison d'un fort courant de grille I_g (Figure III.20.a).

En nous appuyant sur les travaux antérieurs dans le laboratoire portant sur les nanonets de silicium, nous avons alors réduit manuellement la surface du nanonet par frottement d'une pointe autour d'un couple d'électrodes. La surface délimitée est finalement d'environ 10^{-3} cm^2 . Le dispositif obtenu et observé au microscope optique est présenté sur la figure III.19. La caractéristique de transfert $I_d(V_g)$ et le courant de fuite I_g correspondant sont présentés sur la figure III.20.b. D'une part, les nanonets de ZnO se comportent effectivement comme un matériau de type n avec un état Off et un état On pour des tensions de grilles respectivement négatives et positives, représentatives des porteurs de charge majoritaires, soit les électrons. D'autre part, le courant à l'état On est dans la gamme du nanoampère, pour un courant à l'état Off dans la gamme du picoampère, soit dans le bruit de l'appareil de mesure. Le rapport I_{On}/I_{Off} est de 10^3 avec une pente sous le seuil de 6 V.dec^{-1} .

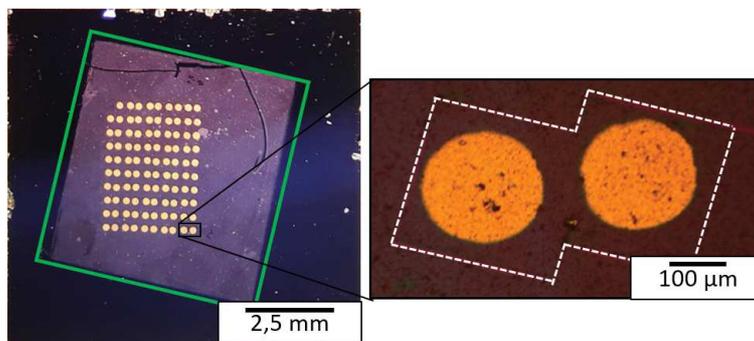


FIGURE III.19: *Image optique d'un échantillon après intégration et zoom sur un dispositif avec réduction de la surface du nanonet.*

Les performances obtenues avec ce dispositif sont assez faibles pour un transistor mais elles sont tout de même meilleures que celles observées dans la littérature (KO et al. 2008; UNALAN et al. 2009). Nous discuterons plus en détail du positionnement de nos résultats par la suite à partir de dispositifs avec ou sans passivation.

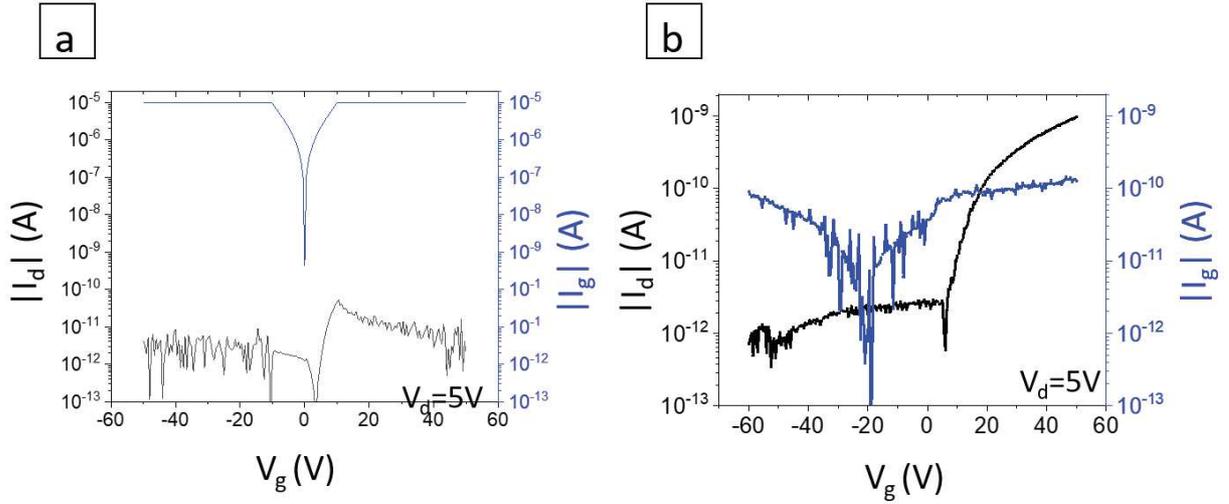


FIGURE III.20: Courbe de modulation d'un dispositif transistor à NN de ZnO pour un V_d de 5V présentant une distance inter-électrode de $70 \mu\text{m}$ pour une surface de nanonet de a) $0,5 \text{ cm}^2$ et b) $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$. Les caractérisations ont été effectuées 100 jours après fabrication sur un échantillon stocké sous azote.

III.1.5.2 Effet de la passivation

III.1.5.2.1 Caractéristique de grille

Les courbes typiques des transistors à base de nanonet de ZnO passivés par différents oxydes sont présentées sur la figure III.21. Tandis que les performances obtenues pour les transistors à effet de champ (FET) basés sur des nanonet de ZnO sans passivation sont comparables aux résultats publiés dans la littérature, la passivation apporte une amélioration impressionnante des performances électriques pour tous les oxydes utilisés, avec une diminution de la pente sous le seuil, une augmentation du rapport I_{on}/I_{off} . On observe également un décalage de la tension de seuil. Comme cela a été observé pour les résistors (Partie 1.4.3.2, figure III.16), la passivation apporte à nouveau une augmentation de la valeur de l'intensité du courant. Cependant, l'intensité du courant passant à l'état On est du même ordre de grandeur, environ une centaine de nanoampères, quel que soit le matériau de la couche de passivation. Dans le cas de résistor, des différences d'intensité de courant pour une tension de drain de 5 V étaient observées (III.16). Ceci est dû au fait que lors de la mesure, aucune tension de grille n'était appliquée et qu'en raison d'importants décalage de la tension de seuil, le courant mesuré peut différer fortement du courant à l'état On. Le rapport I_{on}/I_{off} a aussi nettement été amélioré d'environ deux ordres de grandeurs grâce à la couche de passivation. Enfin, une amélioration de la pente sous le seuil est aussi notée, atteignant une valeur minimum de $2,5 \text{ V} \cdot \text{dec}^{-1}$ pour les dispositifs passivés avec Al_2O_3 . Cette amélioration des performances peut être attribuée à une moindre densité des états de surface. En effet, la passivation des pièges de surface est un phénomène couramment observé lors du recouvrement des nanofils (P.-C. CHANG et al. 2006; HONG et al. 2008; Maxime LEGALLAIS et al. 2019). Les paramètres extraits de ces courbes i.e. la pente sous le seuil, la tension de seuil et le rapport I_{on}/I_{off} sont reportés dans le tableau III.3. Les méthodes de détermination de ces paramètres sont détaillées en Annexe B (Détermination des paramètres de sortie d'un transistor, p.190).

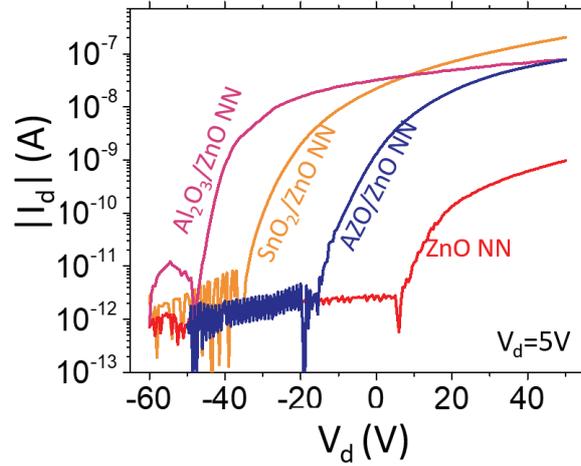


FIGURE III.21: Caractéristiques de transfert de dispositifs passivés par différents oxydes obtenues sur des dispositifs mesurés environ 100 jours après leur fabrication.

TABLEAU III.3: Paramètres électriques extraits des courbes de transfert pour tous les types de dispositifs fabriqués et comparés à la littérature. La tension de drain est de 5 V pour les dispositifs de cette étude et de 4 V pour la littérature.

	Non passivé	Al_2O_3	SnO_2	AZO	Résultats issus de la littérature (UNALAN et al. 2009)
Distance inter-électrode (μm)	70	78	77	77	50
Pente sous le seuil ($V.dec^{-1}$)	6	2,5	4,8	6,9	5
Tension de seuil (V)	20	-33	-8	-6	5
I_{on}/I_{off}	10^3	10^5	7.10^4	10^5	10^2

III.1.5.2.2 Caractéristique de drain

Les caractéristiques de sortie des FETs sont présentées sur la figure III.22. Elles ont été mesurées dans la gamme de tension de drain [0V-50V-0V] pour différentes tensions de grille [-40 V ; 40 V], par pas de 20 V. Sur ces courbes, on identifie les deux régimes de fonctionnement typiques pour des transistors MOSFET : le régime linéaire et le régime de saturation. Suivant le matériau de passivation, le régime de saturation est atteint à différentes tensions de drain et une non-linéarité peut être observée pour des faibles tensions de drain. Usuellement, dans le cas de couches minces cette non-linéarité est attribuée à l'injection de charges de l'électrode métallique dans le matériau du canal. Dans le cas présent, le contact métallique, composé d'une bi-couche Ti/Au, et le matériau du canal, le nanonet de ZnO, sont les mêmes pour tous les dispositifs puisque la passivation est réalisée après le dépôt d'électrode. La linéarité étant observée pour les dispositifs exposés aux plus faibles températures et le contact entre le nanonet de ZnO et le Ti étant ohmique (Partie 1.2.2, Figure III.5), cela laisse supposer qu'un traitement thermique à une température trop élevée dégrade l'interface Ti/ZnO. Cette différence expliquerait l'aspect plus bruité des courbes de transfert de dispositifs passivés par Al_2O_3 . Cet oxyde est en effet déposé à une température de 250 °C contrairement à AZO et SnO_2 qui sont déposés à 150 °C.

Par ailleurs, la longueur de canal pour des transistors étudiés, environ $75 \mu m$, est beaucoup plus importante que la longueur des nanofils, $1,8 \mu m$, ce qui implique qu'en plus de la possible barrière de potentiel au contact métal/NN, les porteurs de charge doivent traverser plus de 40 jonctions NFs/NFs. Par conséquent, la linéarité obtenue démontre que même sans frittage les jonctions entre nanofils sont de faible résistance électrique. De surcroît, la légère hystérésis, qui semble être la preuve de pièges à l'interface, n'a été observée que pour les dispositifs passivés par SnO_2 .

En conclusion, la faisabilité de transistors de type n à base de nanonets de ZnO a été démontrée. De plus, les performances obtenues grâce aux différents types de passivation se sont révélées être meilleures que celles de la littérature. En effet, les meilleurs résultats obtenus avec des dispositifs presque similaires (présentant une distance inter-électrode de $50 \mu m$ contre $70 \mu m$ dans notre cas) sont de 10^2 et $5 V.dec^{-1}$ pour le rapport I_{on}/I_{off} et la pente sous le seuil, respectivement. Les dispositifs présentés dans cette étude atteignent quant à eux un maximum I_{on}/I_{off} de 10^5 et un minimum de pente sous le seuil de $2,5 V.dec^{-1}$ avec une passivation par alumine.

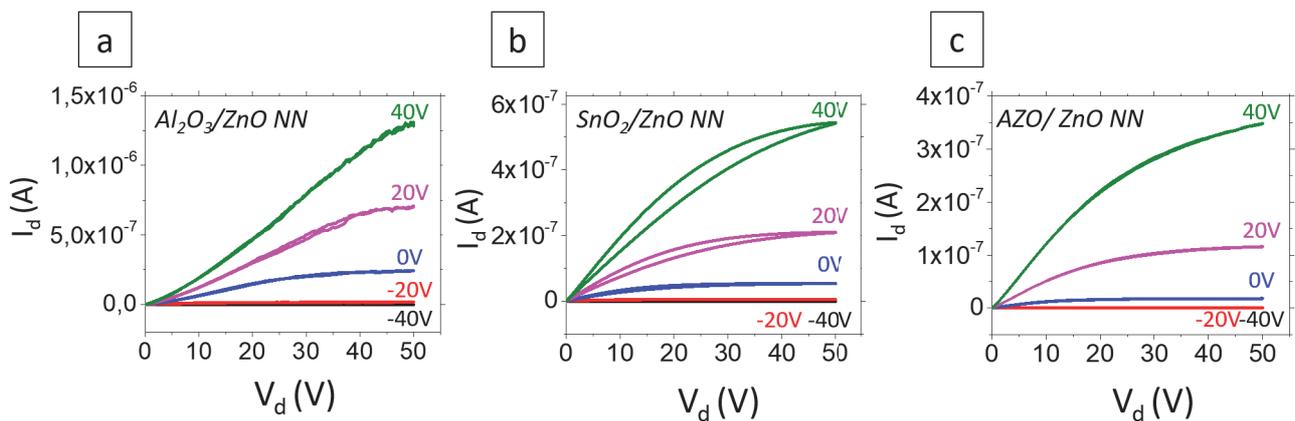


FIGURE III.22: Courbes de transfert de transistors à base de nanonets de ZnO passivés par trois oxydes différents pour une tension de drain de 5 V. Ces mesures ont été réalisées environ 300 jours après fabrication pour Al_2O_3 et AZO et 60 jours après fabrication pour SnO_2 .

III.2 Développement de la filière microélectronique

L'influence de la surface active du nanonet lors de caractérisation de transistors a été observée, avec notamment le dysfonctionnement des dispositifs en cas de surface trop importante. Les premières études de transistors ont été réalisées par une réduction manuelle de la taille de la surface active. Afin de contrôler cette réduction de surface, nous avons développé une filière un peu plus élaborée que nous appellerons "filière microélectronique". Cette partie développe donc la mise en place de cette filière, dont les étapes principales sont en premier lieu présentées par un schéma d'intégration. Deux sections sont ensuite dédiées à l'intégration de l'isolation latérale et de la passivation dans la filière.

III.2.1 Schéma d'intégration

L'ensemble du processus de fabrication repose sur les études précédemment menées sur les nanonets de silicium (M. LEGALLAIS et al. 2018). Il est composé de différentes étapes issues de l'adaptation des protocoles de fabrication sur nanonets de silicium en fonction des études réalisées avec les dispositifs fabriqués par la boucle d'intégration rapide (Partie III.1.1, p.51). Cette nouvelle filière d'intégration, appelée microélectronique, est présentée sur la figure III.23. Le procédé de fabrication intègre quatre étapes principales : (i) le transfert du nanonet et son recuit éventuel, (ii) la réduction de surface par isolation latérale, (iii) la passivation et (iv) le dépôt des électrodes. Comparé à la filière d'intégration par boucle rapide, plusieurs points ont été ajoutés. D'une part, la réduction de la surface active du nanonet est réalisée par la mise en place de canaux de nanonet définis par lithographie. D'autre part, un dépôt d'oxyde de passivation est effectué pour l'amélioration des propriétés électriques des nanonets. Enfin, le dépôt d'électrode est adapté pour un alignement avec les canaux définis par le premier niveau de lithographie grâce à l'utilisation d'un deuxième niveau de lithographie. Par ailleurs, la position du recuit éventuel est indiquée car les études menées dans le cadre de ma thèse n'ont pas encore permis l'intégration de cette étape.

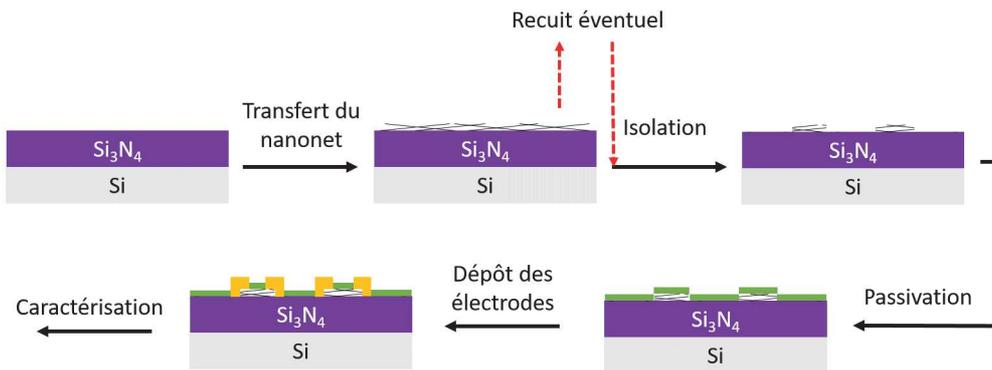


FIGURE III.23: Schéma représentatif de la filière d'intégration complète.

III.2.1.1 Premier niveau de lithographie

La fabrication de canaux de nanonets isolés latéralement les uns des autres, par réduction de la surface du nanonet, est réalisée par lithographie au travers du masque montré sur la figure III.24. La résolution des motifs de résine souhaités est au minimum d'environ $120 \mu m$ par $100 \mu m$. De ce fait l'utilisation d'un masque avec des motifs en chrome n'est pas nécessaire. Les motifs sont donc imprimés directement sur plastique par impression laser puis collés sur une plaque en verre pour former le masque du premier niveau de lithographie.

Ce premier niveau d'intégration est constitué de trois étapes principales permettant la définition de la surface active du nanonet : (i) la formation de motifs de protection avec la résine, (ii) la gravure des nanofils en dehors de ces motifs et (iii) le retrait de la résine. La mise en place des deux derniers points est développée plus précisément dans les parties III.2.2.3 et III.2.2.4 respectivement.

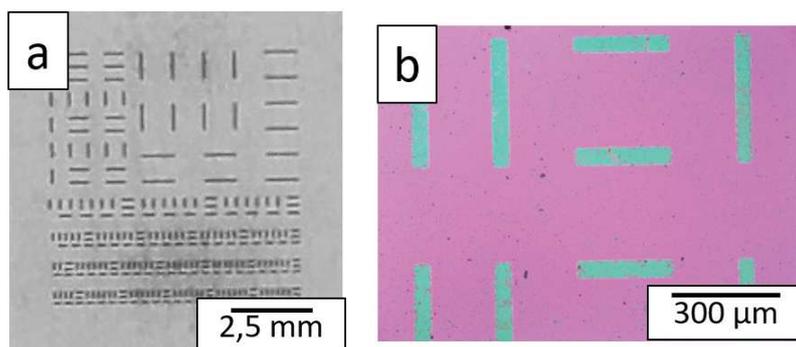


FIGURE III.24: Images optiques : a) du masque utilisé pour isoler les nanonets et b) d'un nanonet après utilisation de ce masque.

Les conditions de dépôt de résine ont été reprises des études menées sur nanonets de silicium. En résumé, une couche de promoteur d'adhérence puis de résine AZ1505 sont successivement déposées sur l'échantillon par "spin-coating" dans les mêmes conditions. L'échantillon est ainsi soumis à deux rotations de 4000 rpm pendant 20 s. Il est ensuite recuit pendant 50 s à 100 °C. La formation des motifs de résine est réalisée par une exposition de 8,5 s dans un bâti MA6. Elle est suivie d'un développement de 50 s dans une solution de "AZ developer" diluée à 50 % dans de l'EDI et chauffée à 30 °C.

III.2.1.2 Deuxième niveau de lithographie

L'utilisation du deuxième niveau de lithographie permet la mise en place d'électrodes pour la formation de dispositifs de longueurs différentes dans la gamme [5 µm-1000 µm]. Leur positionnement est fixé à l'aide du masque présenté sur la figure III.25.a. Compte tenu des petites dimensions de motifs, ce masque est constitué d'une plaque de verre recouverte d'une couche de chrome pour former les motifs. Un exemple de nanonet intégré directement sans le premier niveau de lithographie est présenté sur la figure III.25.b.

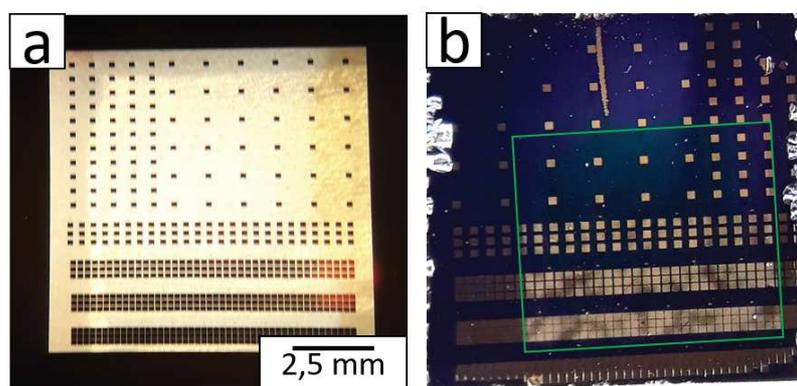


FIGURE III.25: Images optiques : a) du masque utilisé pour déposer les contacts et b) d'un nanonet intégré avec ce même masque. L'emplacement du nanonet est marqué par le cadre vert.

De même que pour le niveau de lithographie précédent, le dépôt des contacts se fait en trois ou quatre étapes principales : (i) le dépôt de la résine, (ii) le dépôt des contacts métalliques et (iii) le retrait de la résine. Dans un premier temps, la mise en place de la

filière globale a en effet nécessité l'étude du protocole sur des dispositifs sans passivation qui est détaillée en partie 2.3. Ainsi, seules les étapes de dépôt et retrait de résine sont présentées dans ce paragraphe. Le positionnement de l'étape de passivation est décrite plus loin (Paragraphe III.2.3 p.82)

En résumé, une couche de promoteur d'adhérence puis de résine AZ5214 sont successivement déposées sur l'échantillon par "spin-coating" dans les mêmes conditions. L'échantillon est ainsi soumis à deux rotations de 4000 rpm pendant 20 s puis recuit pendant 50 s à 110 °C. La résine est exposée, en contact avec le masque de chrome, pendant 5,5 s aux longueurs d'onde de 405 et 365 nm ce qui correspond à des doses respectives de 5,2 mJ.cm⁻² et 2,1 mJ.cm⁻². Une durée de 10 minutes de repos est ensuite nécessaire pour relaxer les contraintes générées par cette exposition. L'échantillon est ensuite recuit de nouveau, pour rendre la résine positive, pendant 2 min à 120 °C puis exposé aux UV, sans le masque, pendant 45 s pour des doses supérieures à 200 mJ.cm⁻². Enfin, l'échantillon est plongé pendant 45 s dans une solution de développement, composée d'AZ développer dilué à 50 % dans de l'EDI. Enfin, pour retirer la résine après le dépôt des électrodes, l'échantillon est placé pendant 6 h dans une solution de remover AZ non diluée. Il est ensuite rincé à l'EDI et séché à l'azote.

III.2.2 Définition de la zone active

Pour le développement de l'étape de gravure des zones actives, nous nous sommes appuyés sur le travail fait dans l'équipe sur les nanonets de silicium, mais en l'adaptant à notre matériau, ZnO. Il a donc été nécessaire d'étudier la littérature à ce sujet dans un premier temps. Des tests ont ensuite été réalisés sur des nanonets pour déterminer les processus fonctionnels au niveau du laboratoire. Enfin, les paramètres du processus le plus efficace ont été ajustés pour permettre le retrait de la résine sans altérer les nanofils.

III.2.2.1 Bibliographie

L'oxyde de zinc est un matériau couramment employé dans la microélectronique, il existe donc différentes manières de le travailler dont certaines ont déjà été développées dans le chapitre I. Sa gravure peut être réalisée soit par une solution, on parle de gravure humide, soit par un gaz, dans le cas d'une gravure sèche.

ZnO est un matériau qui se dissout facilement en milieu aqueux. Ainsi, des solutions acides ou basiques peuvent parfaitement graver des couches minces de ZnO. De plus, dans le cas de couche minces il a été démontré que la vitesse de gravure par des solutions acides est particulièrement élevée (H. ZHENG et al. 2007 ; S. PEARTON et al. 2007 ; JAGADISH et al. 2011(section 9.3)). Par exemple, sur des couches minces de 100 nm, la vitesse de gravure par HCl dilué à 1 % dans de l'EDI est supérieure à 6,5 nm.s⁻¹ ce qui rend le contrôle de la gravure difficile. Pour la gravure d'épaisseur précise, d'autres solutions acides permettent la gravure contrôlée de l'oxyde de zinc. Ainsi, J. SUN et al. 2007 rapportent l'utilisation de NH₄Cl pour la gravure de ZnO pour des applications optiques, qui nécessitent donc un très bon contrôle de la vitesse de gravure.

La gravure sèche regroupe quant à elle deux techniques différentes, la gravure par plasma et la gravure ionique réactive (RIE). Il existe aussi une RIE par couplage avec plasma induit (ICP-RIE) qui est la combinaison de ces deux procédés. Dans le cas de ZnO, la RIE et la ICP-RIE sont les plus utilisées. Un autre point important de la gravure sèche est le choix du gaz de gravure. En effet, ce gaz doit réagir avec le zinc pour former des composés volatils. Dans ce but, trois familles de composés chimiques sont utilisées

majoritairement. Elles sont basées sur le chlore, le fluor ou le méthane (J. S. PARK et al. 2003; S. J. PEARTON et al. 2005; GUO et al. 2006). Pour les chimies du chlore et du fluor, plusieurs composés gazeux ont été étudiés par PARK et al. 2011. Il s'agit de Cl_2 et BCl_3 et de SF_6 et CF_4 . La réactivité de chaque composé est usuellement améliorée par leur combinaison avec du dihydrogène et de l'argon (NORDHEDEN 2004). Par ailleurs, plusieurs paramètres physiques déterminent aussi la vitesse de gravure de ZnO : la puissance du plasma RF, et ICP pour la ICP-RIE, le temps de gravure, la température du substrat et la pression à l'intérieur de la chambre de gravure.

III.2.2.2 Nanonet

La littérature a montré la possibilité de graver ZnO par les deux types de gravure. Afin de réduire les différents types de gravure testés, nous avons fait le choix d'utiliser des composés disponibles au niveau du laboratoire. Ainsi, dans le cadre de la gravure humide, seul HCl a été testé et pour la gravure sèche, la RIE avec SF_6 et la ICP-RIE avec un mélange de CH_4/H_2 ont été étudiés. Par ailleurs, la dégradation des nanonets de ZnO dans l'atmosphère ayant été observée, un test de gravure par exposition à de la vapeur d'eau a été réalisé. Cependant, il n'a pas permis d'obtenir une gravure des nanofils de ZnO.

III.2.2.2.1 Gravure par HCl

Afin de tester la faisabilité de la gravure des nanonets de ZnO par l'utilisation d'HCl, une solution de concentration 0,2 M a été préparée. Deux échantillons, partiellement recouverts de résine, ont ensuite été placés pendant 30 s et 10 s respectivement dans cette solution acide. Ces durées étant suffisantes pour la gravure de 25 nm de ZnO. Les images optiques de l'échantillon après gravure sont présentées sur la figure III.26.

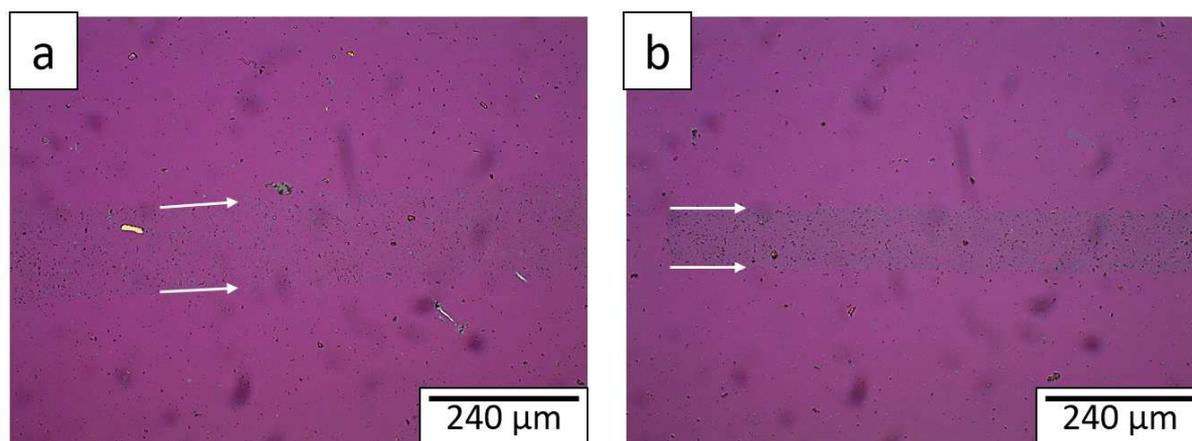


FIGURE III.26: *Images optiques de nanonet après gravure par HCl d'une durée de a) 30 s et b) 10 s. les limites de la zone protégée sont indiquées par des flèches blanches.*

La comparaison des images optiques permet de faire plusieurs observations. Tout d'abord, en dehors de la zone protégée, seules des poussières issues de la croissance homogène sont observables. Cependant, un effet de l'HCl est aussi observé sur la zone protégée. En effet, entre un bain de 30 s et de 10 s, une différence de la densité d'objets est remarquable. De plus, lors de l'observation de cet échantillon au MEB, la dissolution complète

des nanofils en dessous de la résine a été confirmée. La protection par résine n'est donc pas efficace dans le cas d'une gravure par HCl. Ce phénomène a pour origine le passage de la solution acide sous les motifs de protection et le long des nanofils par capillarité. Par ailleurs, tout comme pour la sensibilité à l'atmosphère, la vitesse de dissolution de ZnO est aussi augmentée par le petit diamètre des nanofils (JAGADISH et al. 2011).

En conclusion, la gravure par HCl permet bien la dissolution du nanonet de ZnO. Cependant, cette dissolution n'est pas limitée aux zones exposées. De plus, la vitesse de gravure est renforcée par la petite taille des nanofils, ce qui rend son contrôle difficile. Cette méthode de gravure de ZnO n'est donc pas adaptée à notre application, il est nécessaire de rechercher une autre voie. Ce problème du contrôle de la vitesse de gravure de ZnO par des solutions est bien développé dans la littérature. Les solutions de contournement se portent donc sur la gravure par gaz.

III.2.2.2 Gravure par RIE

Plusieurs composés chimiques peuvent graver ZnO, comme par exemple SF₆. Le procédé d'intégration pour les nanonets de silicium utilisant déjà cette technologie, il a été décidé de tester cette configuration pour la gravure des nanonets de ZnO. La figure III.27 présente l'image MEB d'un nanonet de ZnO après gravure d'un échantillon par SF₆ pendant 5 min. Deux hypothèses peuvent être faites après observation de cette image MEB. L'une est que les nanofils de ZnO ont bien été gravés et que les structures visibles ne sont que le résultat d'un effet d'ombrage sur le substrat Si₃N₄. En effet, le nitrure de silicium est aussi gravé par SF₆ et dans ce cas de figure, les zones couvertes par l'oxyde de zinc sont protégées tant que les nanofils ne sont pas gravés. Cette protection retarde alors le début de la gravure ce qui donne un effet d'ombrage. L'autre est que les nanofils de ZnO peuvent ne pas avoir été gravés, car les conditions de gravure utilisées dans la littérature emploient un mélange de SF₆ et d'Argon au lieu de SF₆ seul comme dans notre expérience. Au vu de la figure III.27, la deuxième hypothèse semble la plus probable, ce qui indiquerait que SF₆ seul ne suffit pas pour graver ZnO.

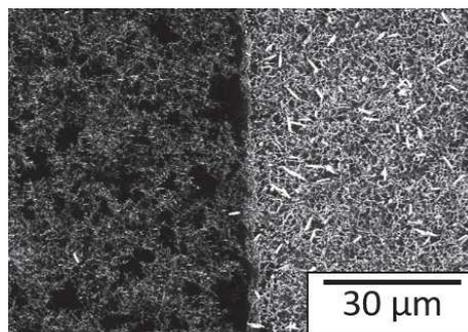


FIGURE III.27: *Image MEB de nanonet après gravure par SF₆. La zone sombre représente une zone où le nanonet était recouvert de résine.*

Cette gravure sèche simple ne permet donc pas la gravure du nanonet de ZnO. Les équipements disponibles ne permettant pas de réaliser un test utilisant un mélange SF₆/Ar, d'autres gaz ont donc été étudiés.

III.2.2.2.3 Gravure par ICP-RIE

Afin de trouver des conditions de gravure n'affectant pas la morphologie du nanonet, une dernière technique a été testée, l'ICP-RIE basée sur une chimie réactive de méthane. Un mélange de CH_4/H_2 a été choisi conformément à la littérature (NORDHEDEN 2004) afin d'obtenir une gravure rapide sans utiliser de composés halogènes dangereux. Plus précisément, un mélange de gaz CH_4/H_2 , à des flux de 30 sccm et 15 sccm respectivement, a été retenu. La pression d'entrée dans la chambre de gravure est maintenue à 10 mTorr et un flux d'Hélium est assuré en permanence dans la chambre. Dans notre cas, nous cherchons à graver totalement le nanonet. De ce fait l'épaisseur la plus importante à graver correspond à la hauteur d'une jonction entre nanofils soit environ 50 nm. La littérature a donc été étudiée pour déterminer les valeurs de temps et de puissances requises pour graver cette épaisseur de ZnO. Ainsi, les puissances RIE et ICP ont été ajustées à 100 W et 1500 W respectivement pour un temps de gravure de 30 s. La figure III.28 présente trois images du nanonet après gravure, sur une zone protégée par la résine, sur une zone non protégée et à la limite de la zone protégée. La comparaison entre les images apporte la confirmation de la bonne gravure du nanonet. Les seuls objets restants sont des défauts du nanonet, provenant de la croissance homogène lors de la synthèse hydrothermale des nanofils, mais ils sont isolés et ne permettent pas la conduction du nanonet.

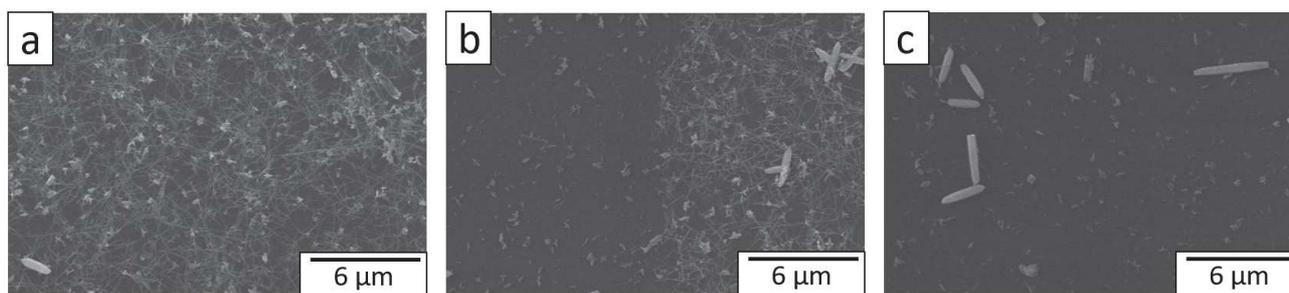


FIGURE III.28: Images MEB du nanonet a) non gravé et après gravure b) d'une zone à la limite de la protection et c) d'une zone non protégée par la résine.

Ainsi l'isolation latérale des nanonets de ZnO a pu être obtenue par gravure ICP-RIE. Cependant, la bonne isolation ne se résume pas à la gravure. Il est nécessaire de pouvoir retirer la résine de protection après la gravure. Lors des premiers tests dont les résultats sont présentés sur la figure III.28, la résine n'a pas pu être retirée du fait de son durcissement par le plasma dans les conditions de puissance utilisées pendant la gravure ICP.

III.2.2.3 Retrait de résine

Dans la filière développée, les premiers résultats de gravure de nanonet ont conduit à un durcissement de la résine qui empêche ensuite son retrait. Il a donc fallu adapter les paramètres d'ICP-RIE pour combiner qualité de la gravure et possibilité de retirer la résine.

III.2.2.3.1 Ajustement des paramètres de gravure sèche sur couche mince

Le durcissement de la résine étant en premier lieu un effet de la gravure, les points d'étude ont été les puissances et les temps de gravure. Les différents paramètres de gravure testés sont présentés dans le tableau III.4. Afin de restreindre la consommation de nanonets, nous avons réalisé ces tests d'adaptation des conditions de gravure sur une couche mince de ZnO. Souhaitant la bonne gravure du nanonet, nous avons choisi l'épaisseur de cette couche mince de sorte à ce qu'elle représente la hauteur d'une jonction de nanofils de moyenne 44 nm. Une couche mince de 50 nm d'épaisseur est donc le support de cette étude de gravure. Plusieurs points sont observables sur cette couche mince. Tout d'abord, elle présente des défauts circulaires qui seront utilisés pour faciliter l'observation de la gravure par imagerie optique. De plus, les motifs des canaux de conduction, soit le premier niveau de lithographie, ont été réalisés. Ainsi, le bon retrait de la résine est visible directement sur l'échantillon. Ce retrait est effectué par une gravure de 5 min par plasma O₂ d'une puissance de 200 W.

TABLEAU III.4: *Paramètres de plasma testés pour la gravure du nanonet de ZnO par RIE/ICP.*

	<i>Abbréviation</i>	<i>Puissance RIE (W)</i>	<i>Puissance ICP (W)</i>	<i>durée de plasma (s)</i>
<i>Echantillon 1</i>	E1	100	1500	30
<i>Echantillon 2</i>	E2	150	750	60
<i>Echantillon 3</i>	E3	100	750	20
<i>Echantillon 4</i>	E4	100	400	60

La première condition, E1, est représentative des conditions testées préalablement sur le nanonet. Comme attendu, la couche est presque totalement gravée dans ce cas (Figure III.29.a). En effet, les motifs circulaires caractéristiques de la couche mince utilisée sont apparents, ce qui signifie qu'elle n'est pas totalement gravée contrairement aux nanonets. De plus, une certaine dégradation de la résine est observable, notamment par l'apparition de rayures, ce qui signifie que le retrait de résine n'est pas possible après ces conditions de gravure.

La deuxième série de tests a porté sur une réduction de moitié de la puissance ICP pour une durée de gravure doublée et une puissance RIE augmentée. Dans ces conditions, la couche mince est totalement gravée (Figure III.29.b), les motifs circulaires ne sont en effet plus visibles. Cependant, le retrait de la résine n'a pas abouti.

Dans un troisième temps, la puissance ICP est maintenue constante pour une puissance RIE et une durée de gravure réduite. L'image optique de l'échantillon après gravure est présenté en figure III.29.c. La couche mince de ZnO est très visible ce qui indique que les paramètres de gravure ne sont pas suffisants pour la gravure des nanofils de ZnO. Par contre, le retrait de la résine dans ces conditions est un succès, marqué par la couleur violette caractéristique du Si₃N₄.

Une dernière configuration a donc consisté à continuer la diminution de la puissance ICP en augmentant de nouveau la durée pour permettre la bonne gravure de la couche mince sans durcir la résine. La figure III.29.d présente l'image optique issue de ces derniers tests de gravure. D'une part, la couche mince est bien gravée à un niveau comparable aux conditions E1. D'autre part, le retrait de résine a été obtenu. Ainsi, les conditions de gravure optimisées pour la couche mince, permettant sa gravure et le retrait de la résine, ont été déterminées à une puissance RIE et ICP de 100 et 400 W respectivement pour une durée de gravure de 60 s.

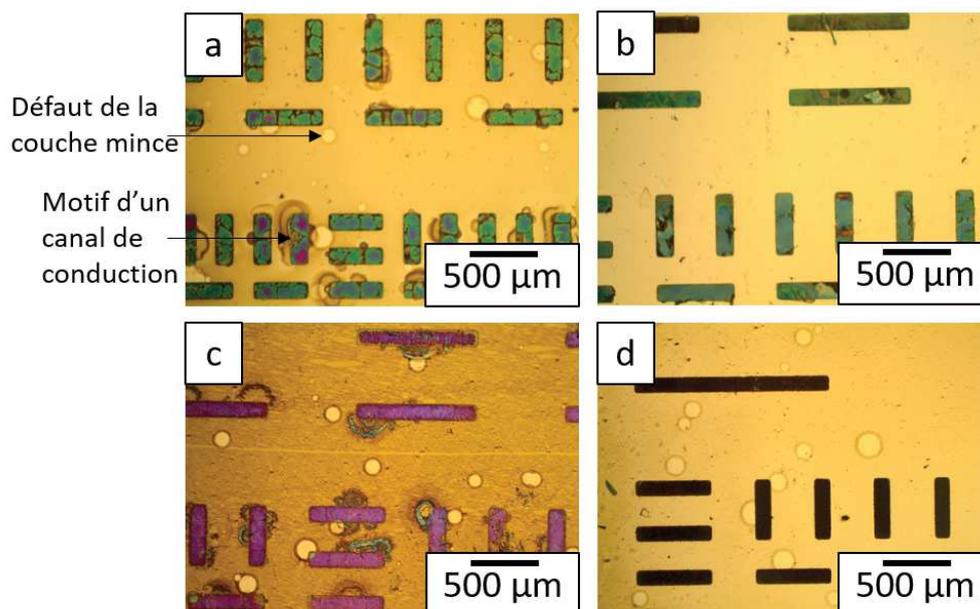


FIGURE III.29: Image optique de nanonet après gravure ICP-RIE dans les conditions a) E1, b) E2, c) E3 et d) E4.

III.2.2.3.2 Influence de la méthode de retrait sur le nanonet

Nous avons ensuite évalué l'impact du retrait de résine sur la morphologie des nanofils dans les conditions de gravure sélectionnées. Deux techniques sont utilisées pour les nanonets de silicium : la gravure de la résine par oxygène et le retrait par remover. Les deux méthodes ont été testées et les résultats sont présentés sur la figure III.30.

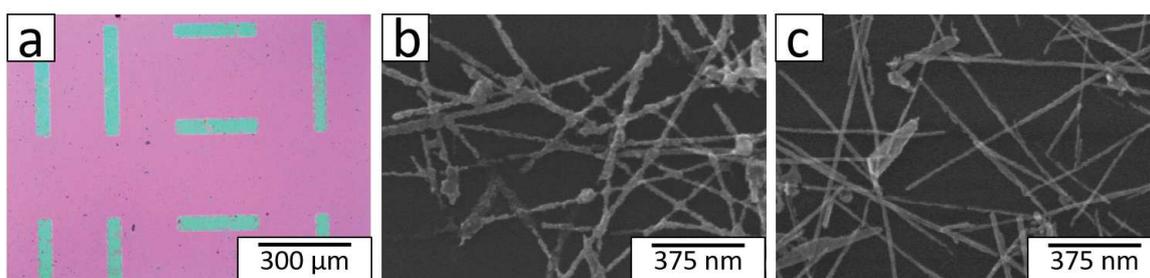


FIGURE III.30: a) Image optique de nanonet après gravure et retrait de résine par remover et image MEB après retrait de résine par b) plasma O_2 de 200 W et c) combinaison de AZ remover et plasma air de 12 W.

- Retrait de la résine par remover (remover SVC14 chauffé à 30 °C pendant 10 minutes) : L'image optique de l'échantillon après cette étape montre que la résine est toujours présente et donc que ce processus n'est pas efficace (Figure III.30.a).
- Retrait de résine par exposition à un plasma à oxygène (200 W pendant 5 minutes) : Ces conditions étaient celles utilisées pour le retrait de la résine sur couche mince. La figure III.30.b montre le nanonet après utilisation de ce processus. La résine a bien été enlevée, cependant, les nanofils présentent une rugosité anormale attestant de la non préservation de leur intégrité. De plus, une observation minutieuse des nanofils révèlent que certains se sont cassés.

Aucun des deux processus n'est donc concluant. Un autre procédé a alors été testé, il consiste à combiner les deux processus en utilisant le remover pour enlever la surface de la résine puis à exposer le reste de la résine à un plasma air d'une puissance inférieure. La figure III.30.c présente le nanonet après exposition au remover SVC14 chauffé à 30 °C pendant 10 min suivi d'une exposition de 20 min à un plasma air de 12 W. Avec ces conditions, il est possible de retirer la résine sans altérer la morphologie du nanonet. Ce sont donc ces conditions que nous avons conservées.

III.2.2.4 Renforcement du contraste optique en vue de l'alignement

Le procédé de lithographie met en jeu deux étapes de lithographie qu'il faut donc aligner. Dans le cas des nanonets de silicium, cet alignement repose sur la bonne concordance entre les dispositifs et les électrodes. De plus, cet alignement est facilité par une gravure partielle du substrat lors de la gravure des nanofils, qui apporte ainsi un contraste optique entre les zones gravées et non gravées. A l'inverse, dans le cas des nanofils de ZnO, le substrat n'est pas gravé lors de l'isolation latérale. En effet, le contraste optique entre les canaux de nanonet et le reste de l'échantillon est très faible une fois la résine retirée (figure III.31.a). Ceci rend l'alignement d'autant plus compliqué.

Dans le but de simplifier cet alignement, nous avons choisi de graver la couche isolante de Si_3N_4 et ainsi de renforcer le contraste optique entre les zones protégées par la résine et celles non protégées, en rappel de ce qui est réalisé pour les dispositifs à base de nanonets de silicium. Dans ce cas, la gravure de la couche d'isolation n'est qu'un effet collatéral de la gravure des nanofils de silicium. Cette gravure a l'avantage de diminuer l'épaisseur de Si_3N_4 et ainsi de changer sa couleur ce qui entraîne un contraste optique plus important entre les canaux et le reste du substrat. Cette étape a donc été ajoutée au processus après la gravure de ZnO et avant le retrait de résine. La figure III.31.b présente un échantillon après gravure du substrat par SF_6 à 20 sccm pendant 40 s.

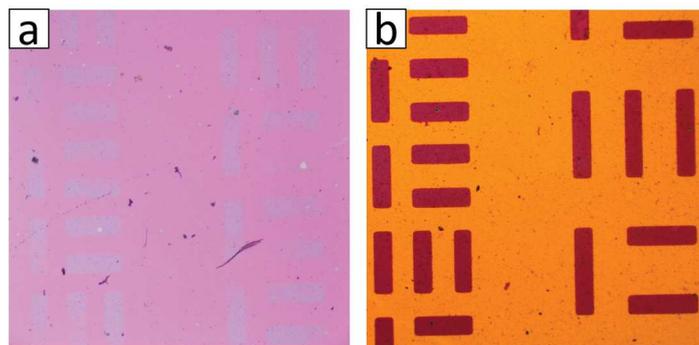


FIGURE III.31: *Images optiques de nanonet après le premier niveau de lithographie a) sans ajout d'étape et b) avec ajout d'une étape de gravure de Si_3N_4 par SF_6 .*

Le contraste optique entre les zones avec nanonets et celles sans est très visible et l'alignement optique est simplifié. L'ajout de cette étape de gravure supplémentaire permet donc un alignement facile entre les électrodes et les canaux de conduction.

III.2.3 Définition des contacts

Afin de terminer la filière microélectronique, deux étapes sont encore nécessaires, la passivation et le dépôt des contacts. L'ordre de réalisation de ces deux étapes implique des problématiques différentes à résoudre que nous allons développer dans cette section.

III.2.3.1 Pour une passivation après dépôt des contacts

Afin de valider le passage du courant dans les dispositifs, le dépôt des électrodes a été effectué dans un premier temps avec une passivation après dépôt des contacts comme cela a été utilisé lors de la boucle rapide d'intégration. Les conditions d'évaporation de métal sont les mêmes que pour la filière d'intégration rapide. Une première étape de nettoyage des résidus de résine est effectuée par un plasma argon de 30 s à une puissance de 10 mA. Ensuite, une bi-couche Ti/Au, de 100 nm, est déposée à hauteur de 50 nm pour chaque métal avec une vitesse de dépôt de $0,5 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Le retrait de résine est réalisé ensuite par une exposition de 6 h dans une solution de remover AZ. Enfin, 4 nm d'alumine ont été déposés en fin de processus pour protéger le nanonet.

La figure III.32.a présente la caractéristique courant-tension d'un dispositif de $50 \mu\text{m}$. On remarque que le courant passe même si la caractéristique est beaucoup plus proche de celle d'une diode que d'une résistance. Ce phénomène est probablement dû à un mauvais contact entre la pointe et l'électrode à cause de la couche de passivation entre les deux.

III.2.3.2 Pour une passivation avant dépôt des contacts

Dans la boucle d'intégration rapide, le dépôt de passivation est effectué en dernier ce qui implique que les pointes de mesure doivent traverser l'épaisseur de cette couche pour entrer en contact avec les électrodes métalliques. De ce fait, il existe une marge d'erreur concernant la bonne injection des charges dans le canal. On pourrait éliminer la couche de passivation au niveau des zones de contact mais cela nécessiterait un troisième niveau de lithographie ce que nous avons voulu éviter. Une alternative consiste à positionner le dépôt de passivation avant le dépôt des électrodes. Il est donc nécessaire d'enlever la couche de passivation en dessous des contacts en conservant l'intégrité du nanonet.

Pour cela, une gravure de la couche de passivation a dû être mise en place. La gravure humide n'a pas pu être considérée car elle ne peut être restreinte à la seule couche de passivation, l'oxyde de zinc étant trop facilement soluble dans les solutions aqueuses acides ou basiques. Une gravure par RIE ou ICP-RIE implique quant à elle une étape différente lors de l'utilisation de matériaux de passivation différents. Nous avons donc choisi d'utiliser la gravure par plasma argon qui est une gravure mécanique applicable sur tous les matériaux et disponible directement dans le bâti d'évaporation de métal (Plassys). La puissance et la durée de plasma ont été déterminées en assimilant la couche de passivation à une couche d'une épaisseur similaire en SiO_2 dont les vitesses de gravure sont connues. Par exemple, pour une couche d' Al_2O_3 de 4 nm, un plasma de 2 min pour une puissance de 24 mA a été appliqué. Le bon passage du courant a ensuite été vérifié par caractérisation électrique des dispositifs. Cette technique est cependant limitée quant à l'épaisseur de passivation

qu'il est possible de graver car la gravure utilisée pour 8 nm d' Al_2O_3 (24 mA et 4 min) a durci la résine et empêché son retrait.

La figure III.32.b présente la caractéristique courant-tension d'un dispositif de $50 \mu\text{m}$ issu de la filière microélectronique. Le fonctionnement en tant que résistance est vérifié par l'obtention d'une courbe linéaire sans hystérésis et symétrique.

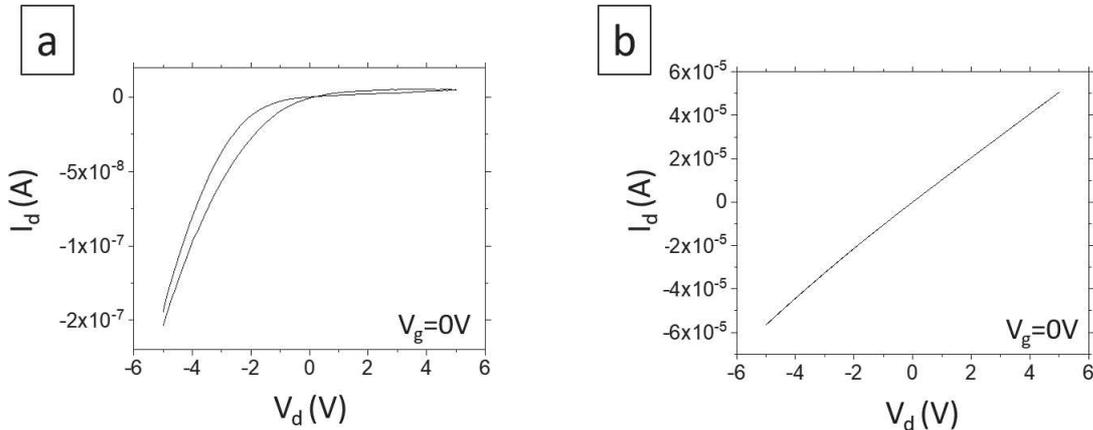


FIGURE III.32: Exemple de caractéristiques courant-tension pour des dispositifs issus de la filière microélectronique de distance inter-électrodes $50 \mu\text{m}$ avec dépôt de passivation a) après dépôt des contacts et b) avant dépôt des contacts.

III.3 Filière d'intégration - Conclusions

Cette première étude des caractéristiques électriques des dispositifs à base de nanonets de ZnO a permis de mettre en évidence plusieurs résultats importants quant à leur fonctionnement et leur performance.

Dans un premier temps, l'intégration simple des nanonets de ZnO a permis de confirmer le choix du métal de contact pour faciliter l'injection des charges et permettre la fabrication de dispositifs électriques. Ce type de dispositif rudimentaire a mis en évidence le bon fonctionnement électrique en configuration résistor ainsi que le dopage n au travers des mesures en configuration transistor. De plus, une amélioration des performances des dispositifs électriques en configuration résistor a été observée par l'effet d'un recuit des dispositifs.

En seconde conclusion, l'origine de la dérive des propriétés observées pour les nanonets, notamment l'instabilité de leurs propriétés électriques, s'est révélée être liée aux interactions entre les nanonets et l'air, notamment l'oxygène et l'eau, qui avaient déjà été observées dans l'étude du vieillissement morphologique des nanonets. La solution la plus pratique dans le cas de dispositifs électriques est la passivation qui stabilise l'ensemble des propriétés. De plus, cette solution améliore grandement les performances électriques des dispositifs par le contrôle des états de surface.

Ensuite, la variabilité géométrique des dispositifs liée à l'utilisation d'un masque d'évaporation a pu être réduite par le passage à une intégration par lithographie. La géométrie des dispositifs électriques est beaucoup plus contrôlée par l'utilisation d'un masque de lithographie. Le nombre de dispositifs fabriqués permet en outre des études statistiques de leur propriétés.

Enfin, une réduction de la surface active des nanonets a permis l'obtention de transistors fonctionnels dont les performances sont supérieures à celles de la littérature.

L'aboutissement de ce développement technologique est donc la mise au point d'une filière microélectronique complète en quatre étapes principales : (i) le recuit éventuel du nanonet, (ii) la détermination de la zone active, (iii) la passivation et (iv) le dépôt des contacts. Cette filière permet la fabrication de dispositifs stables et reproductibles à base de nanonets de ZnO (Tableau III.5). Le chapitre suivant va s'intéresser aux propriétés électriques de ces dispositifs.

TABLEAU III.5: *Récapitulatif des étapes du processus développé dans cette thèse pour la fabrication dispositifs électriques à base de nanonet de ZnO*

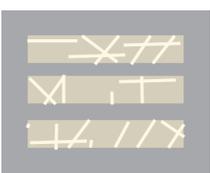
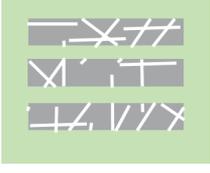
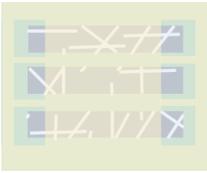
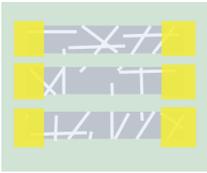
<i>Représentation schématique des dispositifs pour les différentes étapes</i>	<i>Etape de fabrication correspondante</i>
	<p>Le nanonet est transféré sur le substrat et éventuellement recuit. Ce dernier consiste à recuire le nanonet à 400 °C pendant 5 min sous azote.</p>
	<p>Les canaux de conduction (zones actives) sont définis par dépôt de résine. Une couche mince de résine AZ1505 est déposée par "spin-coating" puis recuite à 100 °C pendant 50 s. La résine est ensuite exposée aux UV pendant 8,5 s dans un bâti MA6. Les motifs sont enfin développés pendant 50 s à 30 °C à l'aide d'une solution d'AZ developer diluée à 50 % dans de l'EDI.</p>
	<p>Le nanonet est gravé en dehors des zones protégées par la résine. L'échantillon est exposé à un mélange de CH₄/H₂ de flux respectifs 30 et 15 sccm pendant 1 min avec puissance RF de 100 W et ICP de 400 W dans un bâti ICP-RIE. La pression d'entrée dans la chambre de gravure est fixée à 10 mTorr et un flux d'Hélium est assuré en permanence dans la chambre.</p>
	<p>On augmente ensuite le contraste optique pour l'alignement entre les lithographies : le substrat est gravé par un flux de 20 sccm de SF₆ pendant 40 s. La pression d'entrée dans la chambre de gravure est fixée à 10 m Torr et un flux d'Hélium est assuré en permanence dans la chambre.</p>
	<p>La résine qui protège la zone active est retirée par l'utilisation successive d'un bain de 10 min dans du SVC 14 chauffé à 40 °C puis d'un plasma air de 12 W pendant 20 min.</p>

TABLEAU III.5: Suite

<i>Représentation schématique des dispositifs pour les différentes étapes</i>	<i>Etape de fabrication correspondante</i>
	<p>Les dispositifs sont passivés par dépôt d'une couche mince d'oxyde par ALD ou SALD. Les paramètres du dépôt sont spécifiques à chaque type de passivation.</p>
	<p>Le deuxième niveau de lithographie permet la mise en place des motifs d'électrodes : une couche de résine AZ5214 est déposée par "spin-coating" puis recuite à 110 °C pendant 1 min. Elle est ensuite exposée pendant 5,5 s dans un bâti MJB3 et développée pendant 45 s à l'aide d'une solution d'AZ developer diluée à 50 % dans l'EDI.</p>
	<p>Le métal des électrodes est déposé par évaporateur Plassys. Un plasma argon de 24 mA pendant 2 min est tout d'abord appliqué sur l'échantillon pour enlever la couche de passivation. Le dépôt d'une bi-couche de Ti/Au, à une vitesse de 0,5 nm.s⁻¹, est ensuite réalisé pour une épaisseur de 50 nm de chaque métal.</p>
	<p>La dernière étape est le retrait de la résine en dehors des zones d'électrodes. Elle est réalisée par une exposition de 6 h à une solution d'AZ remover suivie d'un rinçage à l'EDI.</p>

Chapitre IV

Etude des propriétés électriques en lien avec la morphologie des dispositifs ¹

Sommaire

IV.1 Théorie de la percolation appliquée sur les nanonets	88
IV.2 Morphologie des dispositifs	90
IV.3 Performances des dispositifs de 50 μm	92
IV.3.1 Comparaison entre les deux filières d'intégration	92
IV.3.2 Variabilité des transistors	95
IV.3.3 Vieillessement des transistors	95
IV.4 Influence de la distance inter-électrode	96
IV.4.1 Nanonet de forte densité 15.10^8 NFs.cm ⁻²	98
IV.4.2 Nanonet de densité moyenne $9,6.10^8$ NFs.cm ⁻²	98
IV.5 Conclusions	100

1. Les mesures électriques présentées dans ce chapitre sont issues du travail de stage M2 de Z. Fellahi avec un complément de mesure réalisé par T. Arjmand au LMGP.

Dans le chapitre précédent, nous avons détaillé la mise en place de la filière d'intégration complète jusqu'à son aboutissement avec l'obtention de dispositifs électriques fonctionnels dont la géométrie est parfaitement contrôlée à base de nanonets de ZnO. L'objectif de ce chapitre est de les caractériser électriquement, afin d'étudier l'influence de la distance inter-électrode et de la densité du nanonet sur les paramètres de sortie du transistor en lien avec les phénomènes de percolation déjà observés sur les nanonets de silicium. Dans ce but, la théorie de la percolation est tout d'abord présentée puis la morphologie des dispositifs est abordée. Enfin, une première étude expérimentale sur l'influence de la longueur de canal est menée suivie de l'observation de l'influence de la densité du nanonet.

IV.1 Théorie de la percolation appliquée sur les nanonets

A l'origine "percolation" est un terme décrivant la filtration d'un fluide au travers d'un matériau poreux et qui a été modélisée par BROADBENT et al. 1957. Dans ce travail, la théorie de la percolation modélise le comportement d'objets individuellement répartis dans un espace, en fonction de leur nombre total. Dans le cas de dispositifs électriques à base de nanonets, les objets sont les nanofils qui sont répartis aléatoirement sur une surface et leur densité permet le contrôle de la conduction globale du dispositif. La figure IV.1 présente les différents régimes de conduction des nanonets en fonction de la densité de nanofils.

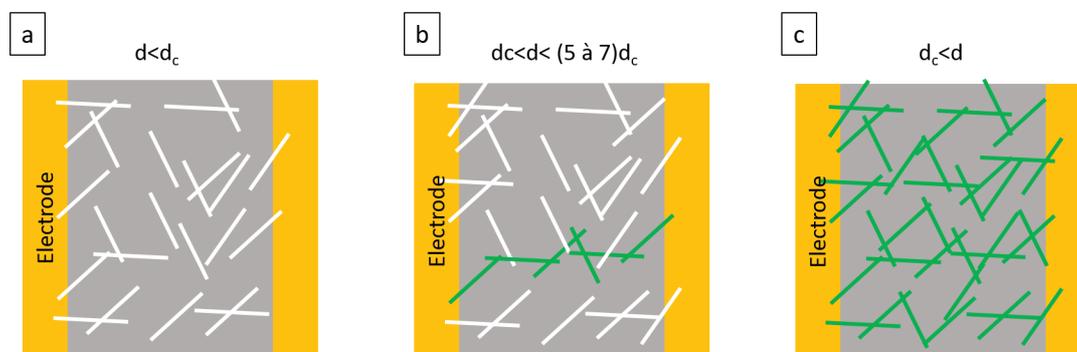


FIGURE IV.1: Schéma représentatif de différents régimes de fonctionnement des nanonets en fonction de leur densité : a) régime isolant, b) régime percolant et c) régime homogène. Les chemins de percolation sont présentés en vert. d_c représente le seuil de percolation.

Pour les faibles densités, il n'existe pas de chemin de percolation entre les deux électrodes, le nanonet est un isolant électrique (Figure IV.1.a). En augmentant la quantité de nanofils en surface, arrive un moment où leur densité est suffisante pour qu'il existe un chemin ininterrompu de nanofils reliant les deux électrodes, c'est la densité critique ou seuil de percolation (Figure IV.1.b). Puis en augmentant encore le nombre de nanofils, le nombre de chemins augmente.

Dans un modèle simplifié, les nanofils et les jonctions NF/NF peuvent être assimilés à des résistances électriques, de valeurs moyennes R_{NF} et R_J , respectivement. Un chemin de percolation est alors constitué de résistances en série et un nanonet est caractérisé par un nombre moyen de chemins de percolation en parallèle, N_c . Dans ce modèle (Maxime LEGALLAIS 2017a), la conductance, G , du nanonet peut s'exprimer par la formule :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{N_c}{N_j(R_{NF} + R_j) + R_{NF} + 2R_c} \quad (\text{IV.1})$$

Avec N_c le nombre moyen de chemins de percolation, N_j le nombre moyen de jonctions entre nanofils sur un chemin, R_{NF} la résistance moyenne d'un nanofil, R_j la résistance moyenne d'une jonction entre nanofils et R_c la résistance de contact entre l'électrode et les nanofils.

Cette équation met en évidence l'influence des différents paramètres physiques du nanonet sur la conductance et la résistance des dispositifs. Ainsi, une augmentation de N_c , liée par exemple à l'augmentation de la densité de nanofils ou de la largeur du dispositif ou une diminution de N_j , dans le cas de nanofils plus longs ou de dispositifs courts mènent toutes deux à une augmentation de conductance. Par ailleurs, la résistance électrique des jonctions entre nanofils est en générale plus grande que celle des nanofils de sorte qu'elle joue un rôle important dans la conduction globale du nanonet (Pauline SERRE et al. 2014a ;Maxime LEGALLAIS et al. 2019).

Actuellement, il n'existe pas de modèle théorique décrivant l'influence exacte des différents paramètres d'un nanonet sur ses propriétés électriques. Toutefois, des simulations et des modèles semi-empiriques ont été développés dans la littérature pour mieux comprendre ces relations complexes (PIKE et al. 1974 ;JOO et al. 2013 ;CAZIMAJOU et al. 2018b ;Maxime LEGALLAIS et al. 2019). Ainsi, des simulations de Monte-Carlo ont notamment mis en évidence le lien entre la longueur moyenne d'un nanofil, L_{NF} , constituant les nanonets et le seuil de percolation, ou la densité critique d_c . Dans leur travaux, PIKE et al. 1974, ont défini d_c comme étant la densité pour laquelle 50 % des nanonets générés de dimension infinie sont percolants. Ils obtiennent alors la relation suivante IV.2 :

$$d_c = \frac{4,236^2}{\pi \times L_{NF}^2} \quad (\text{IV.2})$$

La valeur du seuil de percolation permet alors de définir les trois régimes de conduction des nanonets :

- Le régime isolant (IV.1.a) : La densité de nanofils est inférieure à celle du seuil de percolation, ce qui correspond à l'absence de chemin de percolation et à une conductance nulle.
- Le régime percolant (IV.1.b) : La densité de nanofils est comprise entre la valeur du seuil de percolation et 5 à 7 fois cette valeur. Dans ce régime, une faible augmentation de la densité, d , se traduit par une forte augmentation de la conductance tandis qu'une faible augmentation de la longueur du nanonet, L , produit une forte diminution de la conductance. Ce comportement est régi par les deux lois fondamentales de la percolation (KUMAR et al. 2005) qui a été vérifié par simulation sur les nanonets de silicium dans notre équipe par Maxime LEGALLAIS et al. 2019 :

$$G \propto (d - d_c)^\alpha \quad (\text{IV.3})$$

$$G \propto \frac{1}{L^{m(d)}} \quad (\text{IV.4})$$

Avec α l'exposant de percolation de valeur $4/3$ dans le cas d'un réseau 2D comme les nanonets et m , l'exposant de conductance, un facteur décroissant de $1,93$ à 1 pour des valeurs de densité augmentant de d_c à 5 à $7 \times d_c$ (PIMPARKAR 2008).

- Le régime homogène (IV.1.b) : Pour une densité de nanofils très supérieure au seuil de percolation ($\gg 5$ à $7 \times d_c$), le nanonet peut être assimilé à un matériau homogène obéissant à la loi de Pouillet, on a alors $m=1$ dans l'équation IV.4. La conductance est alors proportionnelle à la densité de nanofils, d , et inversement proportionnelle la distance inter-électrode, L , suivant l'équation IV.5 :

$$G = \frac{W \times S_{NF} \times d}{\rho \times L} \quad (\text{IV.5})$$

Avec W la largeur du dispositif et S_{NF} la surface d'un nanofil.

Par ailleurs, le paramètre directement exploitable après caractérisation électrique d'un échantillon est l'intensité du courant circulant dans le drain, I_d , nous avons donc fait le choix de présenter les résultats en fonction de celui-ci. L'équation IV.6 présente le lien entre la conductance et l'intensité du courant de drain :

$$I_d = G \times V_d \quad (\text{IV.6})$$

IV.2 Morphologie des dispositifs

Afin d'étudier les propriétés de percolation des nanonets de ZnO, des nanonets de différentes densités ont été élaborés. Pour chacun d'entre eux, les nanofils sont issus du même type de croissance et présentent un diamètre moyen de 22 nm pour une longueur moyenne de $1,8 \text{ }\mu\text{m}$. La figure IV.2 présente la morphologie des nanonets observés au microscope électronique à balayage. Les quatre densités élaborées sont donc : $15.10^8 \text{ NFs.cm}^{-2}$, $9,6.10^8 \text{ NFs.cm}^{-2}$, $4,5.10^8 \text{ NFs.cm}^{-2}$ et $3,5.10^8 \text{ NFs.cm}^{-2}$.

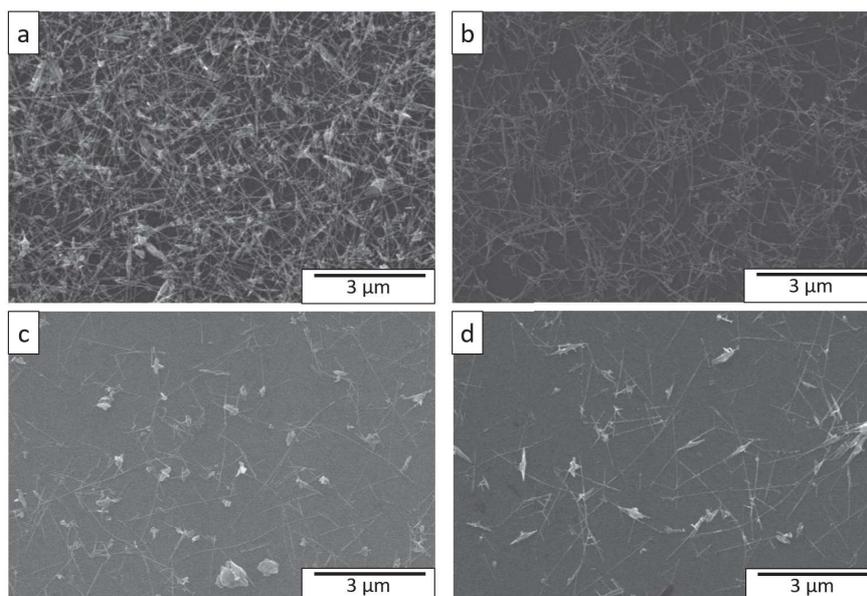


FIGURE IV.2: Images MEB des nanonet intégrés de densité a) $15.10^8 \text{ NFs.cm}^{-2}$, b) $9,6.10^8 \text{ NFs.cm}^{-2}$, c) $4,5.10^8 \text{ NFs.cm}^{-2}$ et d) $3,5.10^8 \text{ NFs.cm}^{-2}$.

Chacun des nanonets ainsi élaboré a ensuite été intégré selon la filière développée au chapitre III. Ainsi, cette étude constitue la première mise en application de la filière d'intégration dans sa globalité et pour d'autres densités que celle utilisée lors de son développement.

Par conséquent, en tant que première application, il est inévitable de rencontrer quelques problèmes technologiques découlant du nouvel enchaînement d'étapes ou de la variation de la densité. Pour cette intégration, un recuit de 8 min à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ a été appliqué en raison de l'indisponibilité de l'équipement permettant le recuit sous N_2 . De plus, nous avons choisi la passivation par 4 nm d'alumine car elle a été identifiée comme la plus efficace pour l'amélioration des propriétés électriques (Partie III.1.4.3, p.65). Pour mémoire, la puce élaborée, le tableau des dispositifs et leur représentation schématique sont présentés sur la figure IV.3.

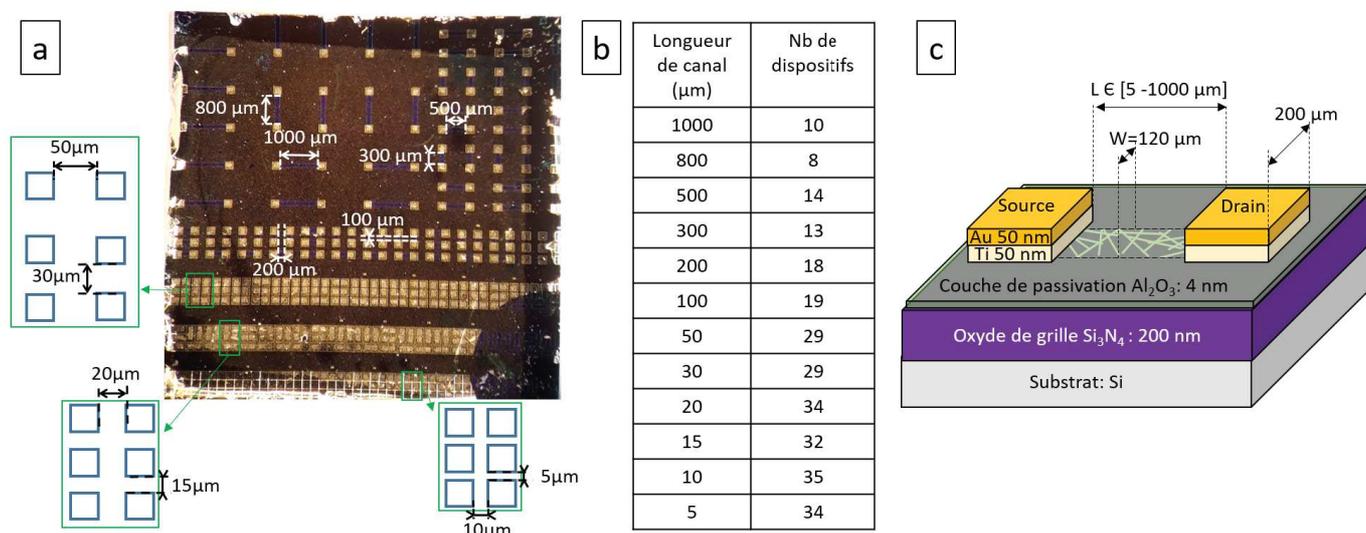


FIGURE IV.3: a) Image optique d'une puce après intégration avec les différentes longueurs de canal disponibles, b) tableau présentant le nombre de dispositifs disponibles pour chaque longueur de canal et c) représentation schématique d'un dispositif.

Pour chaque densité, les dispositifs élaborés sont présentés sur la figure IV.4. La figure IV.4.a présente une image optique du nanonet de $9,6 \cdot 10^8 \text{ NFs.cm}^{-2}$ après intégration en dispositifs de $30\text{ }\mu\text{m}$ et $50\text{ }\mu\text{m}$, ainsi qu'un zoom sur un dispositif de $50\text{ }\mu\text{m}$. Sur cette figure IV.4.a, on constate que les dispositifs sont morphologiquement corrects et que la filière d'intégration mène au résultat souhaité d'un point de vue géométrique pour la densité de $9,6 \cdot 10^8 \text{ NFs.cm}^{-2}$. Il en est de même pour la densité la plus élevée, $15 \cdot 10^8 \text{ NFs.cm}^{-2}$ (Figure IV.4.b).

Cependant les nanonets de densités les plus faibles $4,5 \cdot 10^8 \text{ NFs.cm}^{-2}$ et $3,5 \cdot 10^8 \text{ NFs.cm}^{-2}$ ne supportent pas le procédé d'intégration et plus particulièrement pas l'étape d'isolation latérale du nanonet. En effet, nous avons pu observer au MEB que le nanonet de ZnO au niveau du canal a totalement disparu (Figure IV.5). Nous supposons que le retrait de résine après le patterning est responsable de cette disparition. Il est notamment probable qu'un problème d'adhérence du nanonet sur le substrat en soit l'origine. Par conséquent, des études sont à reprogrammer afin de vérifier cette hypothèse. Pour la suite de l'exploitation, seules les densités de $15 \cdot 10^8 \text{ NFs.cm}^{-2}$ et $9,6 \cdot 10^8 \text{ NFs.cm}^{-2}$, qui ont été intégrées avec succès, sont étudiées.

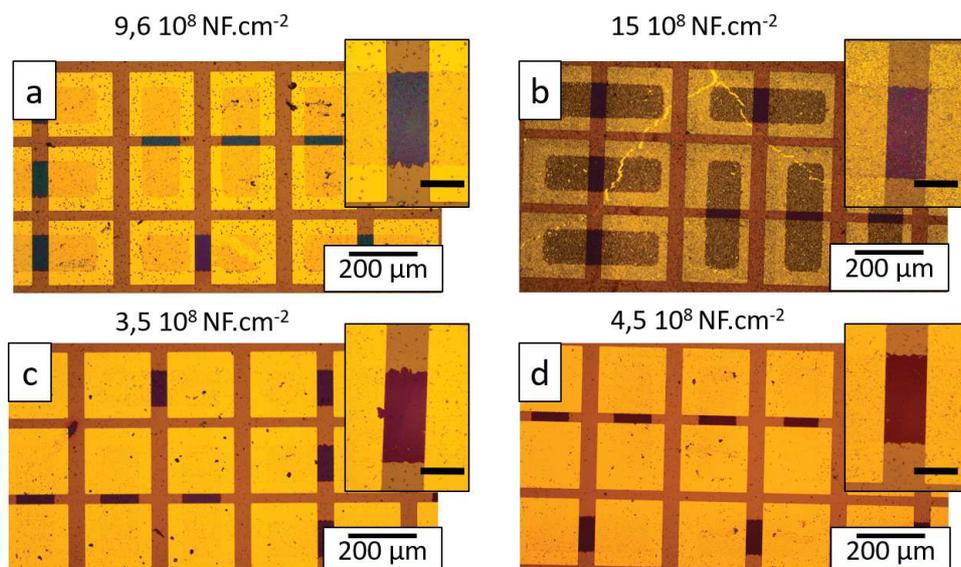


FIGURE IV.4: Images optiques de dispositifs après intégration de nanonets de densité a) $9,6.10^8$ NFs.cm⁻², b) 15.10^8 NFs.cm⁻², c) $3,5.10^8$ NFs.cm⁻² et d) $4,5.10^8$ NFs.cm⁻². Pour chaque densité, l'insert présente l'image optique d'un dispositif de 50 μm et la barre d'échelle représente 50 μm.

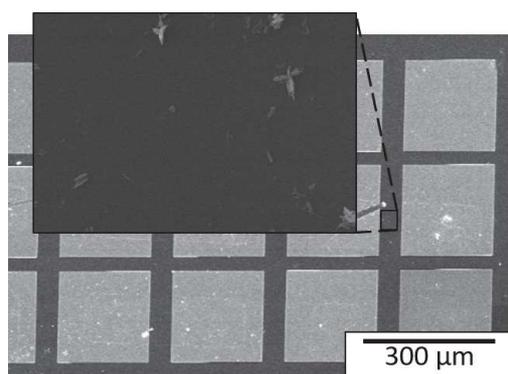


FIGURE IV.5: Image MEB d'un échantillon de densité $4,5.10^8$ NFs.cm⁻² après intégration. L'insert présente le zoom sur un canal de conduction.

IV.3 Performances des dispositifs de 50 μm

Dans cette partie, nous nous intéressons plus particulièrement aux dispositifs de 50 μm de long pour une densité de $9,6.10^8$ NFs.cm⁻² de sorte à pouvoir dans un premier temps comparer les performances des dispositifs issus de la filière simplifiée avec celles des dispositifs issus de la filière microélectronique. Dans un deuxième temps, la variabilité des dispositifs est analysée. Enfin, le vieillissement d'un dispositif issu de la filière microélectronique est étudié.

IV.3.1 Comparaison entre les deux filières d'intégration

Pour mémoire, la filière simplifiée inclut un dépôt direct des électrodes au travers d'un masque d'évaporation sur le nanonet de ZnO, puis l'ensemble est recouvert de la couche de passivation et enfin, la surface du dispositif est réduite en grattant la surface de la puce avec une pointe. A l'opposé, la filière microélectronique contient de nombreuses étapes,

frittage et passivation du nanonet, définition précise de la zone active du dispositif et des électrodes. La figure IV.6 présente les performances respectives d'un dispositif typique issu de chaque filière, en configuration résistor (Figures IV.6.a et IV.6.d) et transistor (caractéristique de sortie, figures IV.6.b et IV.6.e, et de transfert, figures IV.6.c et IV.6.f).

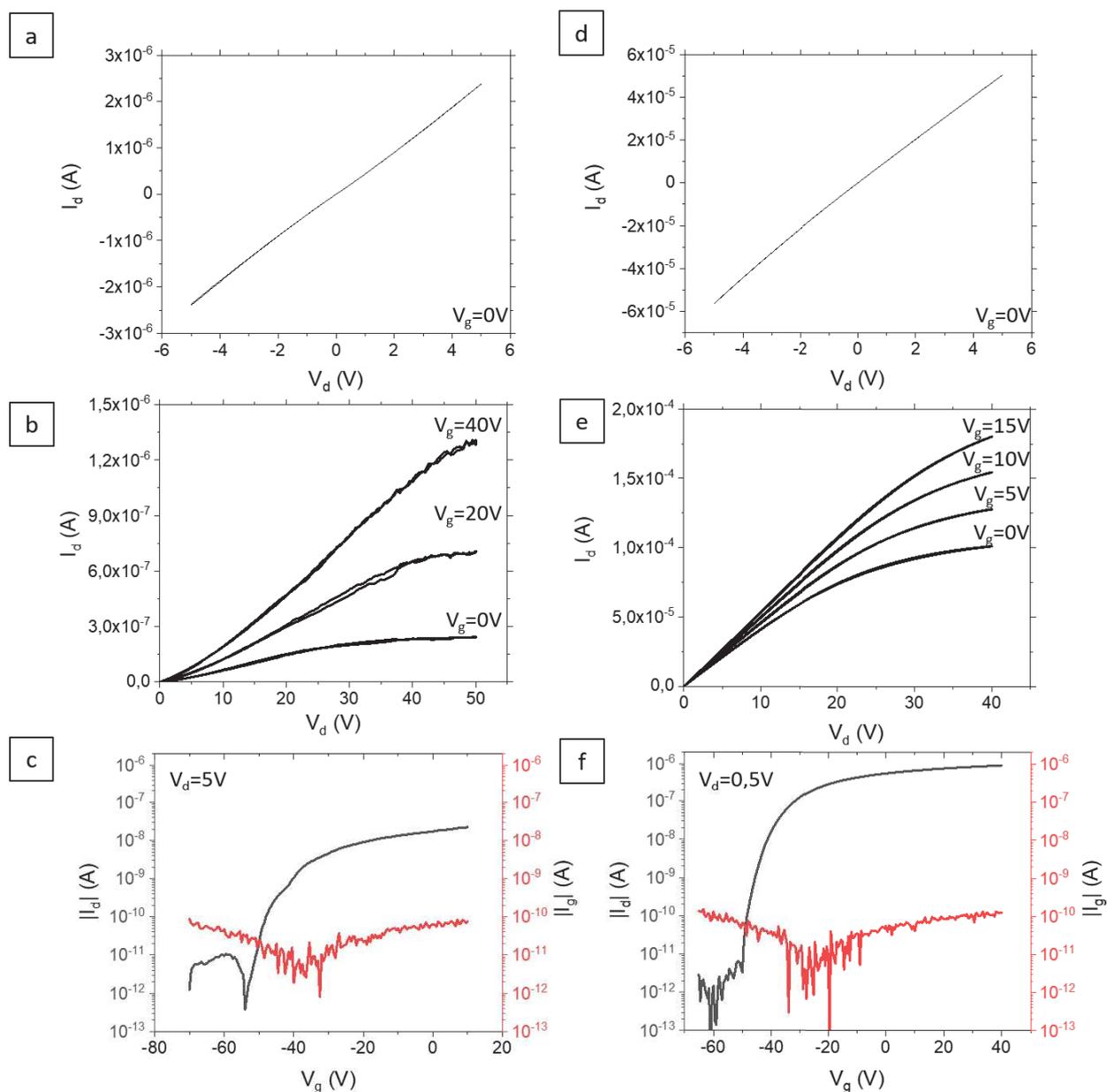


FIGURE IV.6: Caractéristiques typiques d'un dispositif issu de chaque filière d'intégration passivés par 4 nm d' Al_2O_3 : a), b), c) filière simplifiée et d), e), f) filière microélectronique. a), d) Caractéristiques courant-tension typiques pour des dispositifs en configuration résistor. b), e) Caractéristiques de sortie des dispositifs en configuration transistor. c), f) Caractéristiques de transfert des dispositifs en configuration transistor. Les courbes présentées sont issues de mesures réalisées juste après fabrication pour une longueur de canal de 78 μm et 50 μm pour la filière simplifiée et la filière microélectronique respectivement.

En configuration résistor, les allures des deux courbes sont identiques. En effet, les caractéristiques sont linéaires, symétriques et ne présentent pas d'hystérésis. Cette observation démontre tout d'abord que quelle que soit la filière, un bon contact entre les électrodes et les nanofils est obtenu. Par conséquent, pour la filière complète, toute la couche de passivation a bien été gravée avant le dépôt du métal. Ensuite, le bon fonctionnement des dispositifs résistors est confirmé pour les deux filières. Par contre, l'intensité du courant passant pour une tension de drain de 5V est supérieure d'un ordre de grandeur dans le cas de l'intégration par la filière microélectronique. Cette différence peut avoir plusieurs origines. Tout d'abord, il faut se souvenir que lors de la filière simplifiée, la couche de passivation est déposée sur les contacts métalliques. Ceci implique que la pointe de mesure doit traverser la couche de passivation pour atteindre l'électrode, la qualité du contact en est alors dégradée et la résistance de contact associée est nécessairement plus grande. Ensuite, l'étude de l'influence du recuit (Partie III.1.4.2, p.58) a montré une amélioration des performances lorsqu'il est appliqué, notamment une amélioration d'un ordre de grandeur pour un recuit de 8 min à 400 °C sous air. Par conséquent, le recuit est probablement à l'origine de la différence observée entre les deux filières.

Concernant les transistors, pour les deux filières, ils présentent une caractéristique de transfert et de sortie typique d'un transistor de type n. Sur les figures IV.6.b et IV.6.e présentant les caractéristiques de sortie, les deux régimes typiques du fonctionnement d'un transistor sont observables. Entre 0 et 20 V, le dispositif fonctionne dans son régime linéaire qui est aussi la preuve du contact ohmique entre les nanofils de ZnO et le métal de l'électrode. Au-delà de 20 V, le transistor atteint le régime de saturation pour une tension de grille de 0 V et cette valeur est déplacée vers des valeurs plus élevées avec l'augmentation de la valeur de V_g . Il est à noter que pour le dispositif de la filière simplifiée, les valeurs d'intensités de courant passant obtenues pour une tension de grille de 20 V sont inférieures de plus de deux ordres de grandeur par rapport à celui issu de la filière microélectronique avec une tension de grille de 15 V.

Les figures IV.6.c et IV.6.f présentent les caractéristiques de transfert, ainsi que le courant de grille pour une tension de drain dans le régime linéaire ($V_d=0,5$ V pour la filière microélectronique et $V_d=5$ V pour la filière simplifiée). Pour les deux filières, le courant à l'état Off est de l'ordre du pA qui est la limite de mesure de l'appareil, par contre les courants à l'état On sont très différents avec un écart d'environ deux ordres de grandeur. Ainsi le rapport I_{On}/I_{Off} entre les valeurs de courant à l'état On et à l'état Off, est de 10^6 pour la filière microélectronique et de 10^4 pour la filière simplifiée. De plus pour les deux filières, le courant de grille est de l'ordre de 10^{-10} A ce qui prouve la bonne isolation latérale du nanonet.

En conclusion, quelle que soit la filière d'intégration, le contact NF/métal est de qualité suffisante pour permettre une bonne injection de charges dans le nanonet. De plus, la valeur relativement faible du courant de grille dans les deux cas suggère que bien qu'artisanale, l'isolation en grattant la surface peut être suffisante pour des études préliminaires. Enfin, en considérant la longueur du canal de 50 μm et la longueur moyenne des nanofils de 1,8 μm , cela implique un minimum de 28 jonctions NF/NF entre les deux électrodes. La forte intensité obtenue pour la filière microélectronique suggère que les jonctions NF/NF sont faiblement résistives et qu'elles ont donc été améliorées par le recuit introduit en début de filière.

IV.3.2 Variabilité des transistors

Les caractéristiques de transfert de 8 dispositifs de $50 \mu\text{m}$ de longueur de canal, présentées sur la figure IV.7.a, ont été étudiées. Les paramètres de sortie correspondants, I_{On} , I_{Off} , V_{th} et pente sous le seuil, sont détaillés sur la figure IV.7.b. Pour mémoire, les méthodes d'extraction de paramètres (I_{On} , I_{Off} , V_{th} , SS) sont présentées en annexe B (Détermination des paramètres de sortie d'un transistor, p.190).

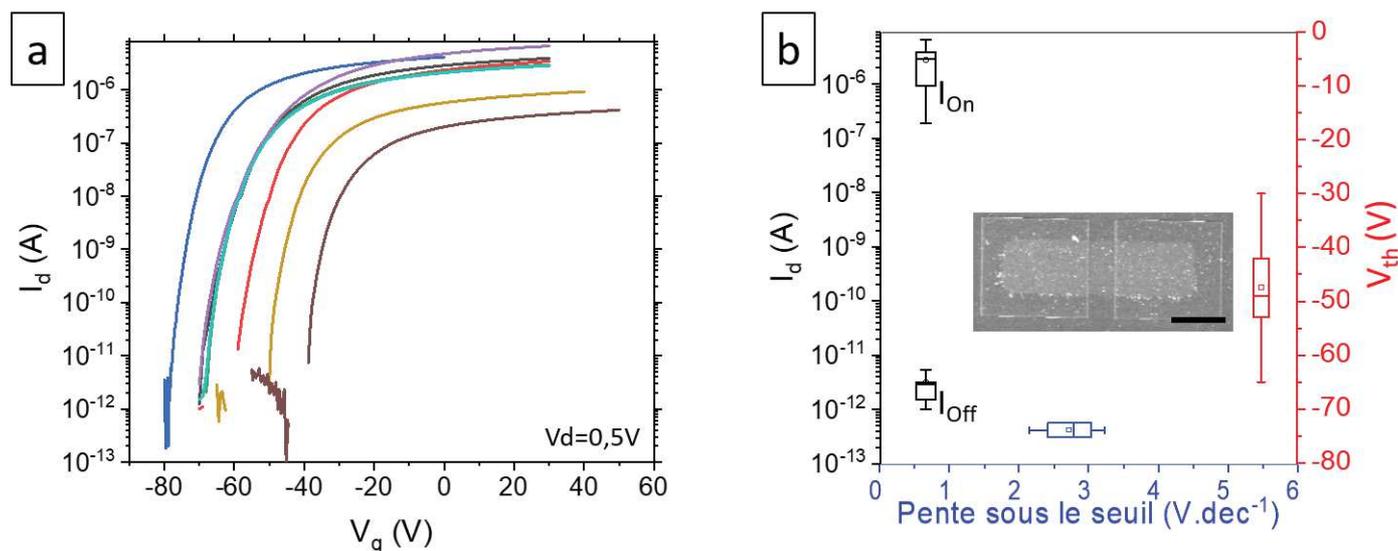


FIGURE IV.7: a) Courbes de modulation de huit transistors de $50 \mu\text{m}$ pour une tension de drain de $0,5 \text{ V}$ avec un nanonet de densité $9,6 \cdot 10^8 \text{ NF}\cdot\text{cm}^{-2}$ étudiés et b) paramètres de sortie associés. Pour chaque paramètre, la moyenne de la valeur est présentée par un point. 50 % des valeurs sont contenues dans le rectangle et 90 % des mesures sont comptabilisées dans la ligne. L'insert présente une photo MEB d'un dispositif de $50 \mu\text{m}$ avec une barre d'échelle représentant $100 \mu\text{m}$.

Une variabilité est observée sur tous les paramètres de sortie du transistor mais elle est particulièrement marquée pour la tension de seuil. Cette dispersion a déjà été démontrée dans le cas des nanonets de silicium (NGUYEN et al. 2019) et une origine possible à ce phénomène se trouve dans la dispersion des propriétés et des morphologies des nanofils qui composent le nanonet (CAZIMAJOU et al. 2018a). Malgré cette variabilité, les performances individuelles de ces dispositifs sont supérieures à celles observées dans le cadre du travail préliminaire et aussi à celles présentées dans la littérature pour des dispositifs similaires. Sachant que ce travail constitue la première étude de la variabilité de tels dispositifs, ces résultats très encourageants démontrent tout de même le potentiel des dispositifs à base de nanonets de ZnO.

IV.3.3 Vieillessement des transistors

Enfin le vieillissement d'un dispositif a été étudié afin d'évaluer la stabilité des performances dans le temps et de vérifier l'action de la couche de passivation. La figure IV.8 présente les courbes de transfert du même dispositif juste après fabrication et 4 mois après fabrication. On constate que l'allure des courbes est similaire, toutefois le courant à

l'état On augmente de presque un ordre de grandeur tandis que le courant à l'état Off est inchangé, permettant ainsi une augmentation du rapport I_{On}/I_{Off} . Par ailleurs, la valeur de la tension de seuil se décale vers les tensions négatives tandis que la pente sous le seuil est légèrement dégradée passant de 2,1 à 2,7 $V.dec^{-1}$.

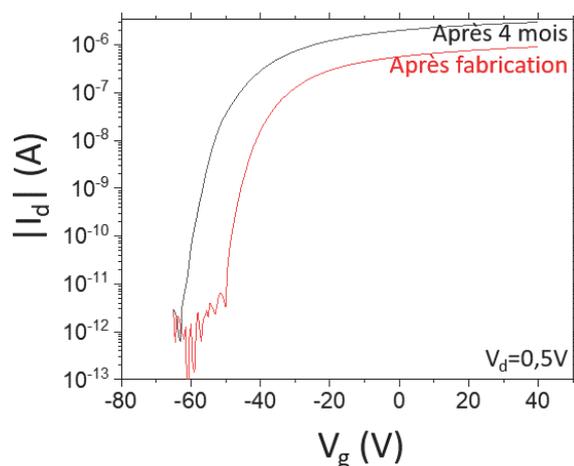


FIGURE IV.8: Courbes de modulation d'un transistor juste après fabrication (trait rouge) et 4 mois après fabrication (trait noir).

En conclusion, au cours du vieillissement aucune dégradation n'est observée, à la dispersion de V_{th} près, ce qui signifie que la couche de passivation protège bien le nanonet de ZnO. Toutefois, les performances s'améliorent ce qui implique que des phénomènes se produisent, probablement aux interfaces ZnO/ Al_2O_3 ou ZnO/Ti. Des études plus poussées seraient nécessaires pour une meilleure compréhension.

IV.4 Influence de la distance inter-électrode

Chaque puce élaborée contenant un grand nombre de dispositifs de longueurs de canal différentes (Figure IV.1), il est aisé d'étudier l'effet de la longueur en comparant des dispositifs ayant subi exactement les mêmes traitements. Les plus faibles densités n'ayant pu être intégrées, cette étude sera faite pour les deux plus fortes densités. Le tableau IV.1 rassemble la statistique de fonctionnement des dispositifs réalisée sur le nanonet de densité $9,6.10^6$ NFs. cm^{-2} et 15.10^6 NFs. cm^{-2} . Pour rappel, un dispositif est dit : "défaillant" si aucun courant ne passe ou si le courant de grille est similaire au courant de drain ; "modulant" si une modulation est observée avec un rapport $I_{On}/I_{Off} > 10^3$.

Sur tous les dispositifs testés pour les densités de $9,6.10^8$ NFs. cm^{-2} et 15.10^8 NFs. cm^{-2} , nous avons ainsi pu observer que la majorité des dispositifs fonctionnent pour la densité moyenne et ce indépendamment de la longueur du canal. Pour la plus forte densité, les dispositifs ne sont pas défaillants mais ne modulent pas du tout, un usage en configuration résistor de tels dispositifs sera donc envisageable. Enfin, il reste assez de dispositifs "en réserve" pour envisager approfondir encore cette étude, notamment au niveau de leur vieillissement.

TABLEAU IV.1: Statistique de bon fonctionnement des dispositifs

Longueur de canal	Nb de dispositifs sur une puce	$9,6.10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$			$15.10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$		
		Nb de dispositifs testés	Nb de dispositifs défaillants	Nb de dispositifs modulants	Nb de dispositifs testés	Nb de dispositifs défaillants	Nb de dispositifs modulants
5	34	2	1	0	1	0	0
10	35	2	1	0	1	1	0
15	32	7	0	7	0	0	0
20	34	0	0	0	1	0	1
30	29	5	1	4	0	0	0
50	29	9	1	8	0	0	0
100	19	3	0	3	0	0	0
200	18	3	1	2	0	0	0
300	13	1	0	1	1	0	0
500	14	1	0	1	1	0	0
800	8	1	0	0	1	0	0
1000	10	1	0	1	1	0	0

IV.4.1 Nanonet de forte densité $15.10^8 \text{ NFs.cm}^{-2}$

Comme cela est illustré sur la figure IV.9.a, présentant les courbes de transfert pour différentes longueurs de canal, les dispositifs à base de nanonets de forte densité ne sont pas fonctionnels, dans le sens où les transistors ne modulent pas. La disparition de la modulation pour les fortes densités est un phénomène déjà observé pour les nanonets de silicium. Une origine à ce phénomène peut être attribuée soit à un trop grand nombre de défaut au sein du nanonet qui provoque une accumulation de charge en surface empêchant la modulation, soit à un grand nombre de chemins de percolation en parallèles qui présentent des tensions de seuil très différentes (CAZIMAJOU et al. 2018a). En effet dans ce cas, il est alors statistiquement possible qu'un chemin soit très conducteur ou avec une tension de seuil très décalée vers les basses tensions de sorte à ce que la modulation disparaisse.

Même en l'absence de modulation, il est possible de tracer l'évolution du courant à l'état On en fonction de la longueur des dispositifs, comme cela est fait sur la figure IV.9.b. malgré le nombre de points restreint de cette étude. Une diminution de l'intensité du courant avec l'augmentation de la longueur de canal est tout de même observée. Cette diminution provient de l'augmentation du nombre de nanofils et de jonctions NF/NF lors de l'augmentation de la longueur de canal qui implique, selon le modèle simplifié de l'équation IV.1, que la résistance totale associée au dispositif augmente aussi.

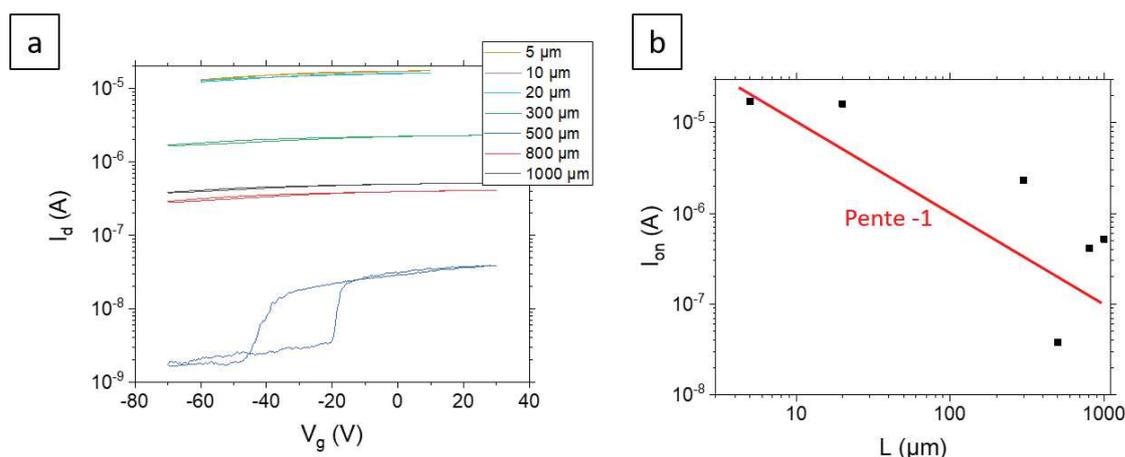


FIGURE IV.9: a) Courbes de modulation sur les dispositifs formés à partir d'un nanonet de $15.10^8 \text{ NFs.cm}^{-2}$ pour différentes valeurs de distances inter-électrodes et b) évolution de l'intensité du courant passant en fonction de la longueur de canal.

En conclusion, les dispositifs électriques basés sur le nanonet de forte densité ($15.10^8 \text{ NFs.cm}^{-2}$) sont conducteurs. Leur étude a cependant mis en évidence leur incapacité à moduler le courant ce qui les rend inutilisables en tant que transistors mais ils sont toujours potentiellement intéressants pour des applications résistors.

IV.4.2 Nanonet de densité moyenne $9,6.10^8 \text{ NFs.cm}^{-2}$

La figure IV.10.a présente les courbes de transfert typiques des longueurs de canal variant de 5 μm à 1000 μm . On constate cette fois-ci une importante évolution de l'allure des courbes partant de dispositifs à fort courant pour les faibles longueurs pour atteindre des dispositifs présentant moins de courant mais une importante modulation pour les

grandes longueurs. On remarque une diminution de l'intensité du courant à l'état On cohérente avec l'augmentation de la distance inter-électrode. Cette variation sera étudiée plus en détail dans la suite de ce paragraphe. D'autre part, un changement dans la tension de seuil est visible avec un décalage vers les tensions positives pour les dispositifs les plus longs. En dehors de ces deux observations directes, on peut remarquer un changement de l'intensité du courant à l'état Off entre les dispositifs de longueur de canal de $5 \mu m$ et $10 \mu m$ et ceux supérieurs à $15 \mu m$, les dispositifs de $5 \mu m$ ne présentant par ailleurs pas d'état Off. De plus, l'observation de la bonne modulation des dispositifs ($I_{On}/I_{Off} > 10^3$) ne concerne que les dispositifs ayant une longueur de canal supérieure à $10 \mu m$. Ces tendances sont cohérentes avec les études menées sur les nanonets de silicium (CAZIMAJOU et al. 2017;Maxime LEGALLAIS et al. 2019).

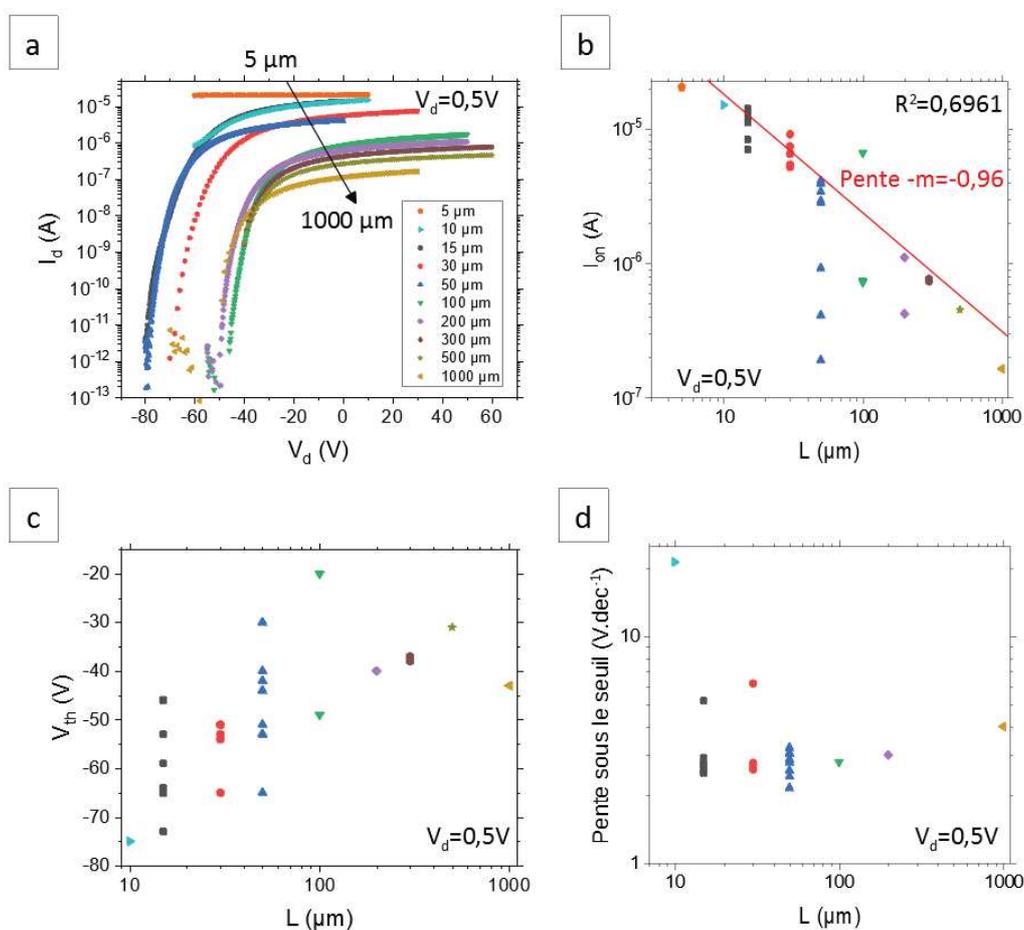


FIGURE IV.10: Evolution de l'effet de la longueur de canal sur les propriétés électriques des transistors pour une tension de drain de 0,5 V : a) Caractéristiques de transfert, b) Courant à l'état On ou m est le paramètre de l'équation IV.4, c) tension de seuil et d) pente sous le seuil.

Nous allons maintenant nous intéresser plus en détail à l'évolution de l'intensité du courant dans l'état On telle que présentée sur la figure IV.10.b. Le courant à l'état On diminue quand la longueur de canal augmente, comme il a pu être observé lors de l'étude de l'allure des courbes de transfert. Une telle évolution est normale dans la mesure où la distance inter-électrode augmente. Elle est observée quel que soit le matériau. L'important est alors de déterminer si cette augmentation de résistance est linéaire (matériau homogène, loi de Pouillet ou $m=1$ (éq. IV.4)) ou hyperlinéaire (matériau percolant, loi de

percolation ou $m > 1$, équation IV.4). Ici, comme il est présenté sur la figure IV.10.b, la diminution du courant inversement proportionnel à la résistance est linéaire (pente -1 en représentation log-log du courant), c'est-à-dire que la conductance varie inversement proportionnellement à la longueur de canal (Loi de Pouillet). En effet, un matériau percolant proche du seuil de percolation fournira une pente, qui correspond à l'opposé de l'exposant de conductance m , de -1,93 (KOCABAS et al. 2007) puis la valeur de cette pente évoluera jusqu'à la valeur de -1 pour un matériau au comportement ohmique. Pour la densité étudiée, $9,6 \cdot 10^8$ NFs.cm⁻², l'exposant de conductance m vaut 0,96, et nous indique que notre système se comporte comme un matériau homogène loin du régime percolant.

Dans le but d'observer l'influence de la longueur de canal sur les propriétés des dispositifs, les figures IV.10.c et IV.10.d présentent respectivement l'évolution de la tension de seuil et de la pente sous le seuil en fonction de la distance inter-électrode.

Tout d'abord, une tendance se dessine pour la tension de seuil (Figure IV.10.c). Elle est très négative pour les dispositifs les plus courts (≈ -70 V) et elle augmente avec la longueur de canal. Cependant, on observe tout de même une importante dispersion de sa valeur.

Ensuite, la pente sous le seuil présente également une forte dispersion (Figure IV.10.d) mais ne semble pas varier avec la longueur de canal du moment qu'une bonne modulation est observée ($I_{On}/I_{Off} > 10^3$). De plus, les valeurs obtenues sont comparables avec celles issues de dispositifs intégrés par masque d'évaporation.

Les évolutions de V_{th} et de la pente sous le seuil avec la longueur de canal sont similaires à celles qui ont été observées avec les nanonets de silicium. Elles sont typiques d'un passage d'une conduction dans les nanofils en parallèles à une conduction dans un réseau percolant avec dans les deux cas une dispersion des propriétés tant au niveau des nanofils (CAZIMAJOU et al. 2018a) que des jonctions entre nanofils (CAZIMAJOU et al. 2019; Maxime LEGALLAIS et al. 2019).

IV.5 Conclusions

L'exploitation de la filière microélectronique a permis la fabrication de dispositifs reproductibles géométriquement et indépendants les uns des autres ainsi que la mise en application de la théorie de percolation qui a déjà été exploitée avec les nanonets de silicium. Ainsi plusieurs points importants ont été mis en évidence par étude des dispositifs résultants. Tout d'abord, une optimisation de la filière est encore à prévoir afin de remédier à la perte des nanonets de faibles densités au cours de leur intégration et plus particulièrement lors de la formation des canaux de conduction. Cette optique permet aussi d'entrevoir une réduction de la variabilité sur les paramètres de sortie des transistors. Ensuite, les caractérisations électriques des transistors ont mis en évidence l'effet de la longueur de canal et de la densité sur leurs propriétés. Ainsi, le parallèle avec les études antérieures menées sur silicium a dévoilé des comportements similaires malgré la différence de matériau semi-conducteur utilisé, le silicium étant dopé p contrairement à l'oxyde de zinc qui est dopé n. Notamment la diminution du courant à l'état On avec la longueur de canal et le décalage de l'obtention de la modulation avec la densité du nanonet intégré. Les propriétés les plus remarquables étant l'obtention d'un rapport I_{On}/I_{Off} maximum de $5 \cdot 10^6$ et d'une pente sous le seuil minimale de $2,1 \text{ V.dec}^{-1}$ pour une tension de drain de 0,5 V.

Chapitre V

Etudes préliminaires en vue de la fabrication des biocapteurs à base de nanonets de ZnO

Sommaire

V.1 Biocapteur optique à ADN	102
V.1.1 Les séquences ADN	102
V.1.2 Fonctionnalisation APTES	103
V.1.3 Fonctionnalisation GOPS	106
V.1.4 Hybridation de l'ADN sonde	107
V.1.5 Optimisation de la fonctionnalisation GOPS	107
V.1.6 Caractéristiques des biocapteurs optiques à ADN	119
V.1.7 Conclusions sur les biocapteurs optiques à ADN	122
V.2 Capteur électrique à acétone	122
V.2.1 Choix expérimentaux	123
V.2.2 Etude de la réponse des nanonets de ZnO	124
V.2.3 Conclusion sur les biocapteurs électriques à acétone	127
V.3 Conclusions	127

Dans ce travail nous envisageons deux applications principales pour les NNs de ZnO, la détection de l'hybridation de l'ADN et la détection d'acétone. Toutefois, parvenir à la réalisation de biocapteurs fonctionnels demande de nombreuses étapes préliminaires. On s'intéressera principalement dans ce chapitre à l'optimisation des protocoles dans le cas du biocapteur à ADN ou l'hybridation est détectée par fluorescence, dans un but intermédiaire de validation de fabrication de dispositifs avant l'étude de la détection électrique, et à la faisabilité de la détection électrique dans le cas du capteur d'acétone.

V.1 Biocapteur optique à ADN

La formation de biocapteurs à ADN à base de nanonets de ZnO repose sur la fonctionnalisation de surface, c'est-à-dire sur la liaison covalente de brin d'ADN à la surface du capteur. La surface à fonctionnaliser est principalement constituée de terminaisons hydroxyles ou groupement -OH qui ne peuvent pas réagir directement avec la terminaison amine des brins d'ADN. Une molécule de liaison doit donc être auparavant greffée sur la surface afin de permettre la liaison covalente avec ces derniers. Une famille de molécule couramment utilisée est celle des organosilanes (M. Z. H. KHAN 2016;KAHYAOGLU et al. 2018). Dans le cadre de ce travail, deux d'entre eux sont employés : l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) et le (3-glycidoxypropyl)triméthoxysilane (GOPS) (Figure V.1). Ainsi, après avoir présenté les grandes étapes permettant de transformer un NN de ZnO, transféré sur un substrat de silicium, en biocapteur à ADN, nous détaillerons l'optimisation de la fonctionnalisation GOPS, avant de présenter les caractéristiques des biocapteurs optiques à ADN.

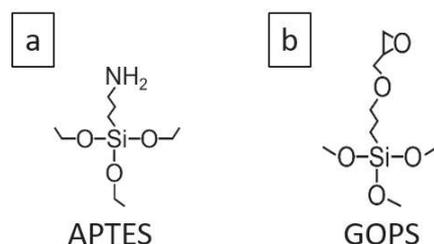


FIGURE V.1: Représentation des molécules d'organosilanes utilisées : a) APTES et b) GOPS

V.1.1 Les séquences ADN

Ce travail porte sur la formation de capteur à ADN et de leur caractérisation, et non pas sur la détection d'une maladie spécifique, de ce fait les brins d'ADN utilisés sont composés d'une séquence arbitraire de bases, présentées tableau V.1, qui n'a pas de signification particulière. Les brins d'ADN sont constitués de 19 à 20 bases, ce qui correspond à une longueur d'environ 6 nm (MANDELKERN et al. 1981), entourées de deux fonctions terminales référencées 5' et 3'.

Les brins sondes (ou ADN sonde) sont fonctionnalisés en position 5' par une amine primaire, NH_2 , afin de pouvoir les greffer sur l'organosilane. Les cinq bases thymine (T) séparant l'extrémité 5' de la séquence d'ADN sonde permettent de rendre plus accessibles les brins d'ADN immobilisés et d'espacer le substrat du brin cible, elles sont aussi appelées "espaceurs".

TABLEAU V.1: Récapitulatif des séquences de brins d'ADN utilisées

	Séquence	
ADN sonde	5'-NH ₂ -TTTTT	GAT AAA CCC ACT CTA 3'
ADN cible complémentaire	3'-AC	CTA TTT GGG TGA GAT AC-Cy3-5'
ADN cible non complémentaire	3'-CA	TCT CAC TAA CGC GGT CA-Cy3-5'

Les brins cibles (ou ADN cible) sont quant à eux fonctionnalisés sur l'extrémité 5' par un fluorophore, la cyanine 3. Leur hybridation peut donc s'observer par microscopie à fluorescence. Le fluorophore, dont la structure est présentée sur la figure V.2.a, est très utilisé pour le marquage de molécules biologiques, il est caractérisé par un pic d'excitation à 550 nm et un pic d'émission à 570 nm comme présenté en figure V.2.b. Afin d'étudier la sélectivité de nos capteurs, deux séquences de brins cibles sont utilisées, complémentaire et non-complémentaire.

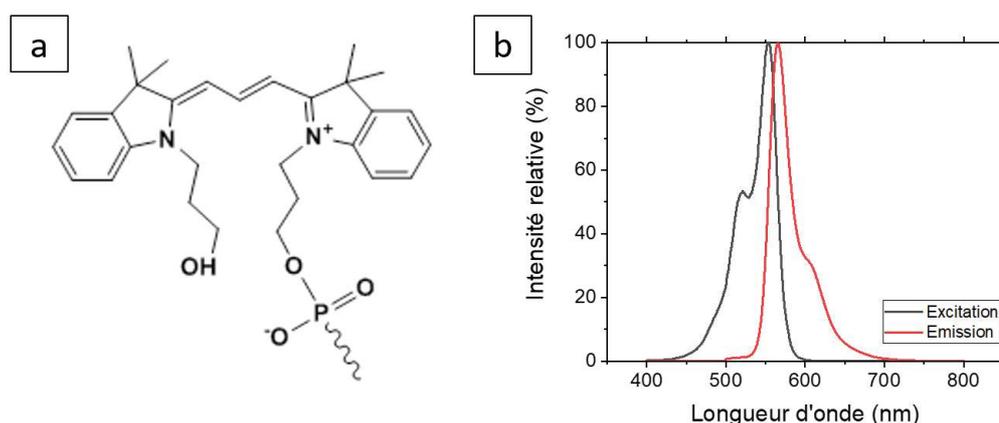


FIGURE V.2: a) Structure chimique de la Cy3 liée à un groupement phosphate de l'ADN (5'-Cy3 2019) et b) son spectre d'absorption et d'émission (Fluorescence SpectraViewer - FR 2019).

Les brins d'ADN sont dans un premier temps reçus sous forme lyophilisée, ce qui nécessite leur dispersion en solution. Ainsi, des eppendorfs (petits récipients de 1mL présentant un fond arrondi) de 200 μ g d'ADN dans 200 μ L d'EDI sont préparés de sorte à obtenir une concentration de 200 μ M. Pour conserver leurs propriétés, ils sont stockés à -20 °C et entourés de papier aluminium dans le cas de brins fluorescents.

V.1.2 Fonctionnalisation APTES

La fonctionnalisation APTES est développée au laboratoire depuis de nombreuses années. Elle a été récemment optimisée (Thomas DEMES 2017) pour permettre son usage sur NN de ZnO. En effet, l'oxyde de zinc étant soluble dans de nombreux milieux, il a été nécessaire de revoir l'ensemble des conditions expérimentales. L'aboutissement de ce travail d'optimisation par T. Demes est présenté ici. Son utilisation dans ce travail de thèse a permis l'étude des propriétés des capteurs, issus de cette fonctionnalisation, qui est développée dans le paragraphe V.6.

L'APTES est une molécule chimique possédant une chaîne carbonée présentant une amine primaire à une extrémité et trois groupes éthoxy à l'autre extrémité comme présenté sur la figure V.1.a. La fonctionnalisation APTES se décompose en 5 étapes schématisées sur la figure V.3 : (i) hydroxylation, (ii) silanisation, (iii) "crosslinking", (iv) greffage d'ADN sonde et (v) stabilisation.

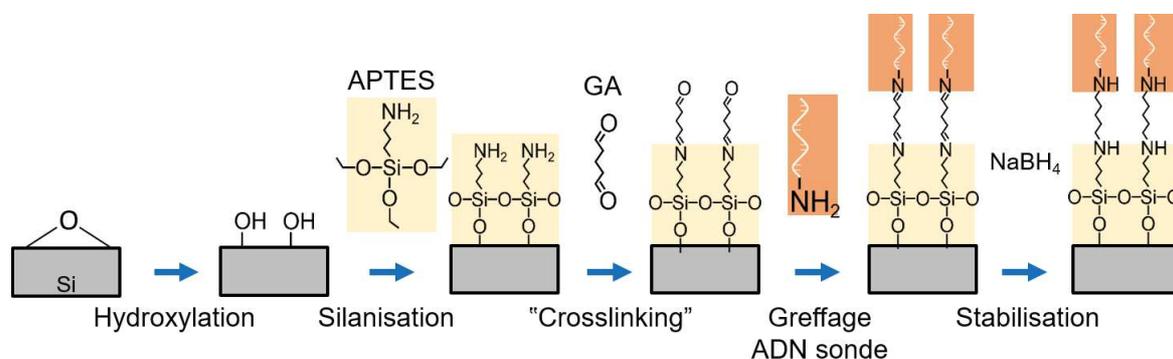


FIGURE V.3: Schéma représentatif des étapes de fonctionnalisation pour la formation d'un biocapteur à base d'APTES.

- *Hydroxylation* : L'hydroxylation est une étape de préparation de l'échantillon qui a deux rôles, d'une part le nettoyer des impuretés carbonées et d'autre part activer sa surface pour former des fonctions hydroxyle ou -OH en vue du greffage du silane. Du point de vue expérimental, l'échantillon est exposé à un plasma air de 12 W pendant 4 min. La validation de cette étape est généralement effectuée par une mesure de mouillabilité, la présence de groupements hydroxyle en surface de l'échantillon le rendant très hydrophile avec un angle de contact mesuré inférieur à 5°. En revanche, cette mesure ne peut pas être effectuée directement sur les nanonets qui de par leur grande surface développée sont très hydrophiles (TERNON et al. 2013). Ainsi, la vérification ne peut être effectuée que sur un échantillon plan de silicium recouvert de 98 nm de SiO₂ qui sera la référence constante pour toutes les études sur les nanonets.
- *Silanisation* : Cette étape consiste à former des liaisons covalentes entre le substrat et l'APTES. Afin de garder la surface hydroxylée, cette étape suit immédiatement l'hydroxylation. Concrètement, le substrat est déposé dans un pot en téflon, comme présenté sur la figure V.4, lui-même placé au sein d'une boîte à gant (N₂, Taux d'humidité relative (%RH) < 4 %) afin de limiter l'interaction du silane avec l'eau présente dans l'air. Il est en effet primordial de travailler en atmosphère contrôlée afin de maîtriser la réaction d'hydrolyse entre deux molécules de silane qui résulte en leur copolymérisation. Au sein de la boîte à gant, une coupelle contenant 150 μL d'APTES est alors introduite dans le pot en téflon qui est ensuite fermé hermétiquement, sorti de la boîte à gant puis placé 1 h à 80 °C dans une étuve. Pendant cette durée, les molécules d'APTES s'évaporent, se déposent sur le substrat puis forment des liaisons covalentes par hydrolyse. L'échantillon est ensuite retiré de la boîte en téflon puis rincé à l'éthanol pendant 5 min sur rotamax à 50 rpm afin d'éliminer les molécules d'APTES adsorbées en surface du substrat. Dans le but de réticuler entre elles les molécules en surface, le substrat est ensuite placé dans une étuve à 110 °C pendant 1 h.

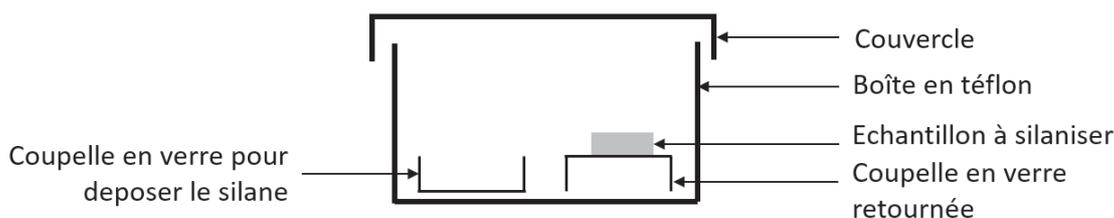


FIGURE V.4: Schéma représentatif de l'intérieur de la boîte en téflon avant le dépôt du silane.

- *Crosslinking* : Dans le cas particulier de la molécule d'APTES, sa fonction de terminaison est une amine. Elle ne peut donc pas se lier directement avec un brin sonde qui a lui aussi une terminaison amine. Une autre molécule, le "crosslinker", est alors utilisée pour faire le lien : le glutaraldéhyde (GA). Il est composé d'une chaîne carbonée présentant une fonction aldéhyde à chaque extrémité (Figure V.3). Ainsi, une liaison covalente est possible par réaction entre l'amine et l'aldéhyde pour former une imine. Expérimentalement, une solution commerciale de glutaraldéhyde de 25 % (Sigma Aldrich) est diluée à 2,5 % à l'aide du tampon de greffage neutre (pH 7,4) dont la composition est détaillée en annexe F (Protocoles de préparation de tampon phosphate, p.195). Elle est ensuite versée sur l'échantillon dans une boîte de pétri qui est fermée puis agitée à 30 rpm pendant 1 h 30. Enfin, l'échantillon est rincé à l'EDI et séché à l'argon.
- *Greffage d'ADN sonde* : L'ADN sonde est un simple brin d'ADN (Figure V.1) présentant une fonction amine à une terminaison ce qui permet la réaction avec l'aldéhyde libre du glutaraldéhyde. Pour cela, la solution mère d'ADN sonde de concentration 200 μM est diluée jusqu'à 10 μM à l'aide du tampon de greffage neutre (pH 7,4). Des gouttes de 1 μL de cette solution sont déposées sur le nanonet et laissées à sécher pendant une nuit. Les simples brins d'ADN forment ainsi des liaisons covalentes avec le glutaraldéhyde sous la forme de fonctions imines très instables.
- *Stabilisation* : Cette étape permet d'une part la réduction des fonctions imines en amines tertiaires afin de stabiliser le biocapteur formé et d'autre part cela permet aussi de réduire les terminaisons aldéhydes non appareillées du glutaraldéhyde en fonction alcool. Pour cela, 35 mg de borohydride de sodium sont dilués dans 10 mL d'EDI. La solution est ensuite versée sur les échantillons et l'ensemble est laissé sous sorbonne pendant 1 h. Enfin, l'échantillon est nettoyé par une alternance d'EDI, de sodium dodécyl sulfate à 0,2 %vol et d'EDI pendant 5 min sur rotamax à 30 rpm et séché à l'argon, ce qui permet, entre autre, d'éliminer les brins sondes non greffés.

La fonctionnalisation par APTES est un protocole maîtrisé et reproductible, dont les micrographes de fluorescence sur substrat plan et sur nanonet, obtenus après hybridation avec des brins cibles fluorescents complémentaires sont présentés sur la figure V.5.

Toutefois elle présente tout de même quelques désavantages. En effet, les étapes de "crosslinking" et de stabilisation, nécessaires à la formation de liaisons covalentes entre le silane et l'ADN sonde, complexifient et allongent le protocole. De plus, les produits chimiques utilisés pour ces deux étapes (glutaraldéhyde et borohydride de sodium) sont toxiques. Par ailleurs, la réduction des imines en amines fait intervenir une réaction parasite qui conduit au dégagement de H_2 . Ceci conduit à l'apparition de bulles à la surface

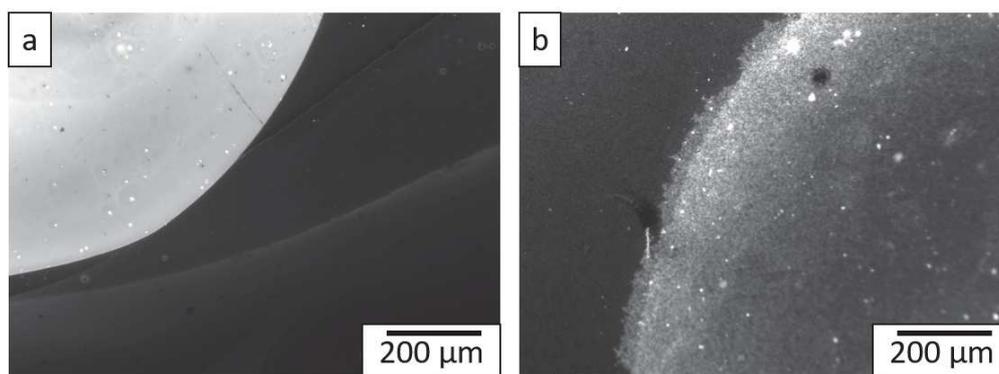


FIGURE V.5: *Micrographes de fluorescence après hybridation de substrats fonctionnalisés par APTES : a) substrat plan et b) sur nanonet de ZnO.*

des échantillons. Nous avons pu montrer que ces bulles ont la capacité de dégrader les dispositifs électriques par décollement des contacts métalliques (Figure V.6), empêchant alors l'usage de cette fonctionnalisation pour la réalisation de biocapteur électrique à ADN¹. Nous avons donc également travaillé au développement d'une seconde voie de fonctionnalisation basée sur l'usage du GOPS.

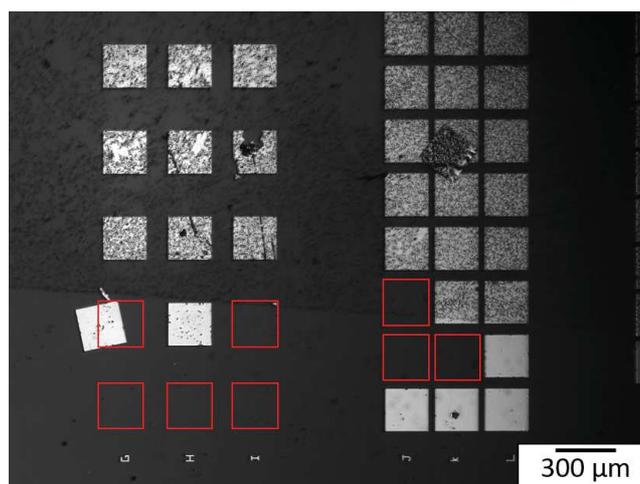


FIGURE V.6: *Image optique de dispositifs après réduction des imines présentant le décollement des contacts. Les emplacements initiaux des contacts sont encadrés en rouge.*

V.1.3 Fonctionnalisation GOPS

Compte tenu des inconvénients associés à la fonctionnalisation APTES, la fonctionnalisation GOPS est étudiée. Cette molécule est composée d'un cycle époxy en extrémité de chaîne et de 3 groupes méthoxy sur le silicium (Figure V.1.b). Le cycle époxy est intéressant car il peut réagir directement avec la fonction amine du brin sonde contrairement à l'APTES qui nécessite l'usage d'un "crosslinker". Le protocole, comme schématisé sur la figure V.7 n'est ainsi constitué que de trois étapes principales : (i) l'hydroxylation, (ii) la silanisation et (iii) le greffage d'ADN sonde.

1. Cette étude a été réalisée au LMGP par M. Vallejo-Perez.

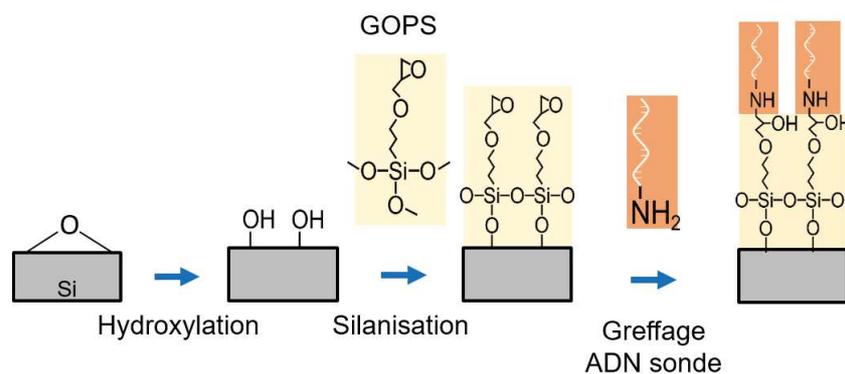


FIGURE V.7: Schéma représentatif des étapes de fonctionnalisation pour la formation d'un biocapteur à base de GOPS.

Cette fonctionnalisation étant nouvelle au laboratoire, la mise en place du protocole nécessite une optimisation qui a été explorée au cours de ce travail de thèse. Ainsi, plusieurs procédés ont été étudiés pour la silanisation, et pour le greffage de l'ADN sonde, comme cela sera présenté dans la partie suivante.

V.1.4 Hybridation de l'ADN sonde

En l'absence d'ADN sonde fluorescent, nous avons choisi de valider l'étape du greffage par fluorescence après hybridation avec l'ADN cible complémentaire fluorescent. Pour l'hybridation, la solution mère de brins cibles fluorescents est diluée à une concentration de $1 \mu\text{M}$ par le tampon d'hybridation (pH 7) dont la préparation est détaillée en annexe F (Protocoles de préparation de tampon phosphate, p.195). Une goutte de $2 \mu\text{L}$ de cette solution est déposée pour chaque goutte d'ADN sonde présente en surface du substrat. Le liquide est ensuite réparti sur la surface par recouvrement avec un morceau d'hybrislip[®] (lamelle plate transparente facilitant la répartition homogène de la goutte). L'échantillon est ensuite placé dans une boîte humide à 42°C pendant 45 min. Enfin, un rinçage par EDI est réalisé afin de laver les brins d'ADN non hybridés et/ou adsorbés en surface.

V.1.5 Optimisation de la fonctionnalisation GOPS²

Dans un premier temps, la silanisation GOPS est étudiée sur substrats plans Si/SiO₂ (98 nm), puis différentes conditions de greffage de l'ADN sonde sont explorées. Enfin, dans un deuxième temps, l'adaptation du protocole aux nanonets de ZnO est présentée.

V.1.5.1 Mise au point du protocole GOPS sur substrat plan

Avant dépôt de la couche de silane, le substrat est hydroxylé dans les mêmes conditions que pour l'APTES (paragraphe V.1.2). Les mécanismes de dépôt et de la réticulation du GOPS sont identiques à ceux présentés pour le protocole APTES, ils ne seront ainsi pas développés de nouveau dans cette étude.

2. les résultats présentés dans cette section ont été publiés (Thomas DEMES et al. 2019).

V.1.5.1.1 Silanisation

La littérature présente deux familles de protocoles pour la fonctionnalisation de surface par GOPS qui est un silane couramment employé pour l'immobilisation de molécules : la silanisation (i) en phase liquide et (ii) en phase gazeuse. La silanisation en phase liquide se base sur une immersion de l'échantillon dans une solution de GOPS soit pur (LAZGHAB et al. 2010), soit dilué par un solvant tel que le toluène (AL OTHMAN et al. 2009;McCORMICK et al. 2017) ou l'éthanol (OGDEN et al. 2008;HERMANSON 2013). La silanisation en phase gazeuse utilise quant à elle le GOPS pur évaporé sous vide (KARAKOY et al. 2014;MUNIEF et al. 2018).

V.1.5.1.2 Protocoles

Afin de réduire le nombre de conditions expérimentales étudiées, nous nous sommes limités aux protocoles n'utilisant pas de composés toxiques. Nous avons donc étudié trois protocoles, représentés sur la figure V.8 : (i) silanisation en phase liquide par utilisation d'éthanol, (ii) silanisation en phase vapeur par réduction de pression et (iii) silanisation en phase vapeur par augmentation de température.

- *Silanisation en phase liquide* (Figure V.8.a) : Ce protocole est inspiré de HERMANSON 2013, qui consiste à immerger l'échantillon pendant 6 h dans une solution de 2 %vol de GOPS dilué dans un mélange d'eau/éthanol (5/95 %vol), chauffée à 37 °C et agitée à 50 rpm. Afin d'assurer la réticulation des silanes, l'échantillon est ensuite recuit pendant 1 h à 135 °C sous air et enfin rincé par éthanol.
- *Silanisation en phase vapeur par réduction de pression* (Figure V.8.b) : Le protocole de réduction de pression a été développé par KARAKOY et al. 2014. Expérimentalement, l'échantillon est placé pendant 1 h à température ambiante dans un dessiccateur sous vide primaire au-dessus d'une coupelle contenant 1 mL de GOPS. L'échantillon est ensuite recuit sous air pendant 1 h à 135 °C et enfin rincé par éthanol.
- *Silanisation en phase vapeur par augmentation de température* (Figure V.8.c) : Cette silanisation est un procédé non reporté dans la littérature qui est directement adapté du protocole APTES (détaillé dans la section III.1.2). Les échantillons sont placés à côté d'une coupelle contenant 150 μ L de GOPS dans une boîte en téflon scellée sous azote (<5 %RH). L'ensemble est ensuite placé sous étuve à différentes températures, 100 et 130 °C, pendant 1 h. L'échantillon est ensuite rincé par éthanol et séché par argon puis recuit pendant 1 h à 135 °C sous air.

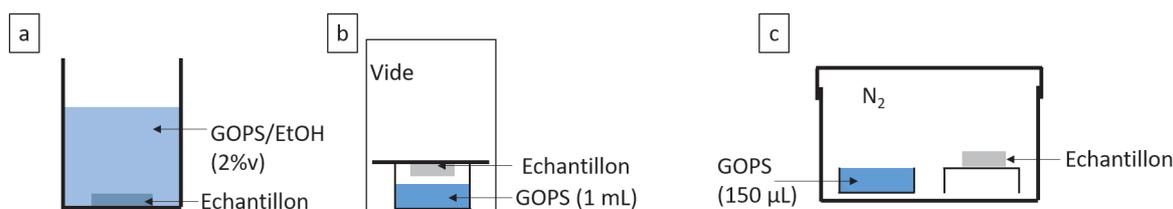


FIGURE V.8: Représentation schématique des différents protocoles de silanisation :
a) silanisation en phase liquide, b) silanisation en phase vapeur par pression et
c) silanisation en phase vapeur par température

V.1.5.1.2.1 Etude de la couche de GOPS

Pour chacun des protocoles, l'étude de la fonctionnalisation de surface par le GOPS a été effectuée par mesure d'angle de contact de gouttes d'eau de $1,7 \mu\text{L}$. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V.9. Pour comparaison, cette figure montre également les valeurs d'angle de contact avant et après plasma ainsi que pour un échantillon de référence. Ce dernier a été soumis à toute la procédure de silanisation sans exposition au GOPS. L'angle de contact obtenu est le même que pour la surface initiale : 25° . Tout écart à cette valeur montre donc une modification de la surface de l'échantillon. Dans le cas des échantillons exposés au silane, l'angle de contact augmente jusqu'à atteindre une valeur entre 43° et 58° , ce qui d'après la littérature (TSUKRUK et al. 1999; LIBERTINO et al. 2013) est la signature d'une surface silanisée au GOPS. Par ailleurs, toujours selon la littérature, les angles de contact les plus élevés correspondent à des couches de silanes plus denses. Ainsi, d'après nos résultats expérimentaux, les couches les plus denses sont obtenues par silanisation en phase vapeur avec élévation de température (Figure V.9.a). Enfin, l'étude de l'évolution de l'angle de contact en fonction du temps présentée sur la figure V.9.b ne montre pas de variation significative ce qui indique la stabilité de la couche de GOPS formée sur 10 jours³.

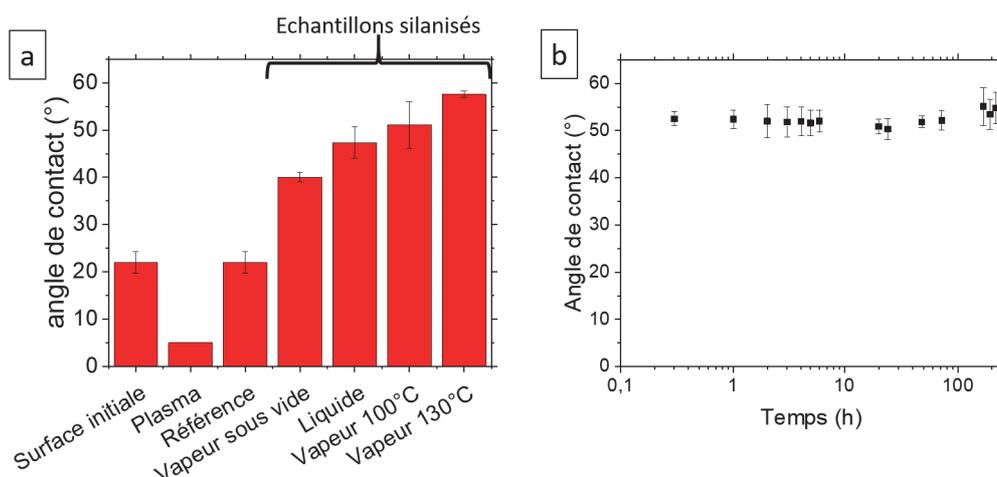


FIGURE V.9: Mesures d'angle de contact de l'eau sur les surfaces a) avant et après silanisation pour les différents protocoles et comparé à une mesure de référence et b) Stabilité de la mesure d'angle de contact sur un échantillon silanisé par voie vapeur à 100°C . La référence a subi l'ensemble des étapes de silanisation par voie vapeur à 100°C sans exposition au silane.

Les substrats silanisés ont également été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflectance totale atténuée (ATR-FTIR). Un spectre de transmittance typique d'un échantillon silanisé en phase liquide et en phase vapeur à 100°C est présenté sur la figure V.10. Les pics caractéristiques des liaisons covalentes présentes dans le GOPS sont observés. En particulier, le pic à 880cm^{-1} qui est typique des liaisons C-O-C des groupes époxyde ainsi que les pics aux environs de 1450cm^{-1} et 2900cm^{-1} , caractéristiques des liaisons C-H dans les groupes CH_2 sont observés. Les pics à 1100cm^{-1} et 1220cm^{-1} sont attribués à une combinaison des vibrations des liaisons C-O-C de l'éther, Si-O-Si et Si- CH_2 . La présence d'un pic à 800cm^{-1} correspond aux

3. Cette étude de vieillissement a été réalisée au LMGP dans le cadre du stage d'A. Calais.

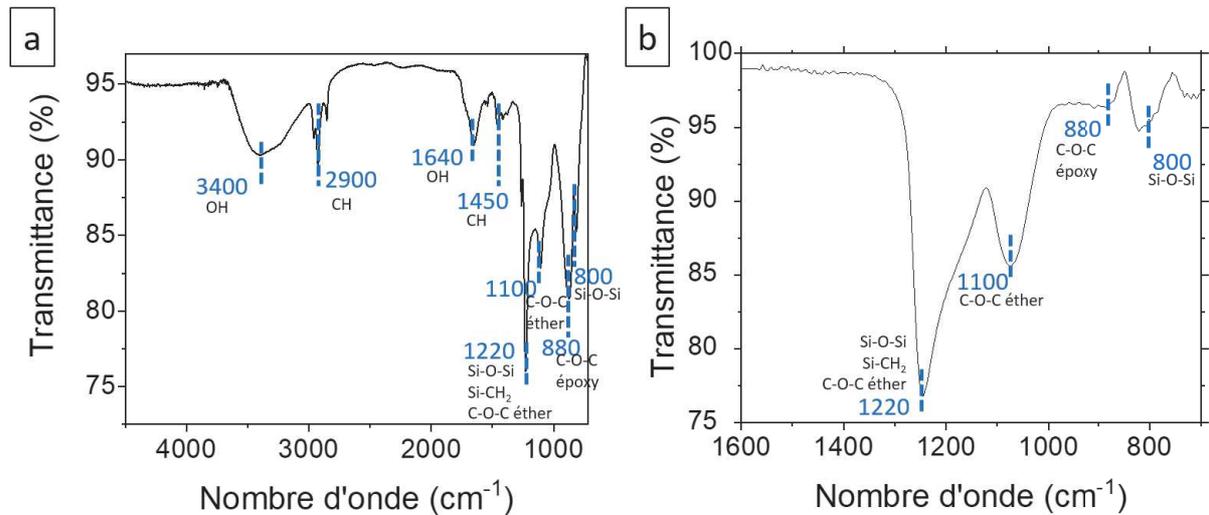


FIGURE V.10: Spectres de transmittance obtenu sur un échantillon de silicium silanisé a) par voie liquide et b) par voie vapeur à 100 °C.

liaisons Si-O-Si qui peuvent provenir de la réticulation des molécules de GOPS et du SiO₂ du substrat. Enfin, les pics à 1640 cm⁻¹ et 3400 cm⁻¹ montrent les liaisons -OH (GONZÁLEZ-GONZÁLEZ et al. 2012;BRICHE et al. 2008).

La présence du GOPS en surface des échantillons est donc confirmée par ces deux méthodes et notamment, un angle de contact compris entre 43 ° et 58 ° mais aussi la présence du pic de transmittance à 880 cm⁻¹, caractéristique du cycle époxyde.

V.1.5.1.2.2 Efficacité des différents protocoles de silanisation GOPS par étude du signal de fluorescence

La confirmation directe du bon greffage des ADN sonde est difficile à caractériser, c'est pourquoi elle est généralement validée par une étape d'hybridation avec des brins cibles fluorescents complémentaires ou par le greffage de brins sondes fluorescents. Ces derniers n'étant pas disponibles pendant ce travail, nous reportons la confirmation à la détection de fluorescence des brins d'ADN hybridés.

Pour cette étude, le protocole de greffage de Thermoscientific issu de la littérature a été utilisé et sera décrit plus loin dans ce chapitre (YUMPU.COM 2019). Toutefois, afin de permettre les comparaisons et s'affranchir des éventuels problèmes de reproductibilité, il est indispensable de réaliser les étapes de greffage et d'hybridation simultanément sur tous les échantillons silanisés. Une comparaison de l'intensité de fluorescence donne alors l'information sur le meilleur protocole.

Les images d'épi-fluorescence des bords de gouttes d'ADN sonde obtenues après hybridation pour les différents protocoles de silanisation sont présentées sur la figure V.11 avec celles d'un échantillon non silanisé (Figure V.11.a) et d'un échantillon non exposé à aux brins sondes (Figure V.11.b), ces derniers faisant office de référence. L'absence de fluorescence dans le cas de la référence est attendue et démontre un rinçage efficace permettant l'élimination de des brins d'ADN adsorbés en surface (Figure V.11.b). Différentes intensités de fluorescence sont obtenues selon le protocole de silanisation (Figure V.11.c-f). Par comparaison de ces valeurs, la valeur la plus intense est atteinte pour le protocole à 100 °C (V.11.e) montrant l'efficacité supérieure de ce protocole de dépôt. Des valeurs

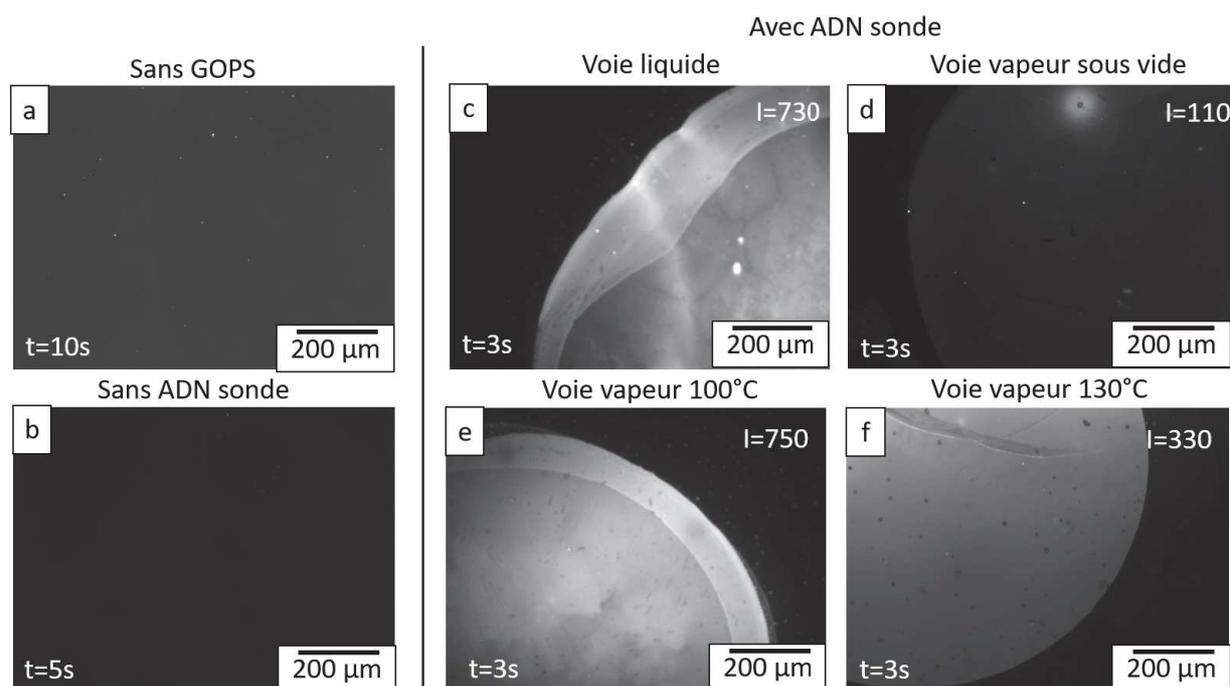


FIGURE V.11: Micrographes de fluorescence obtenues après hybridation ainsi que l'intensité de fluorescence extraite pour des substrats a) sans GOPS, b) sans ADN sonde et avec ADN sonde pour différentes silanisation : c) voie liquide, d) voie vapeur sous vide, e) voie vapeur sous enceinte scellée à 100 °C et f) voie vapeur à 130 °C. Le temps d'exposition est de 3 s en présence d'ADN sonde et 5 ou 10 s sans.

d'intensité similaires ont été obtenues pour le dépôt en phase liquide (V.11.c). Cependant, ce protocole est plus long que le dépôt en phase vapeur (7 h contre 2 h) et nécessite l'usage de solvants organiques supplémentaires. Par conséquent, le dépôt de silane par élévation de température à 100 °C a été retenu pour la mise en place de la silanisation GOPS dans la formation de biocapteur à ADN.

Par ailleurs, l'évolution de l'intensité de fluorescence en fonction de l'angle de contact présente une information supplémentaire pour choisir le protocole de silanisation (Figure V.12). En effet, pour un angle de contact inférieur à 40 ° ou supérieur à 60 ° le signal de fluorescence est très faible ce qui indique le non dépôt du GOPS. Au contraire entre ces deux valeurs, le dépôt est garanti avec un meilleur signal entre 45 et 52 °.

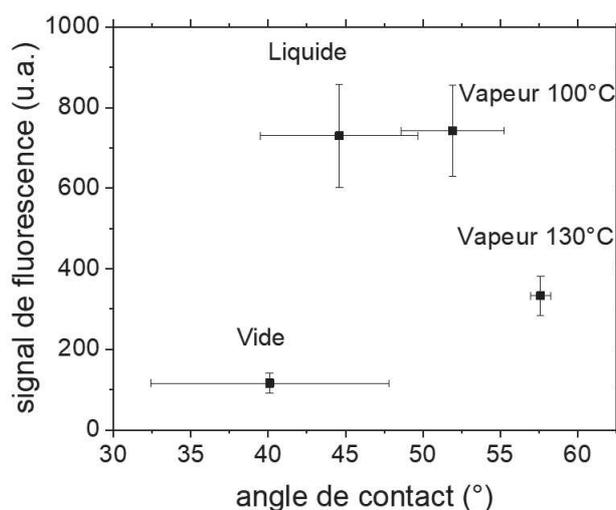


FIGURE V.12: Evolution de l'intensité de fluorescence en fonction l'angle de contact mesuré pour les différents protocoles de silanisation.

V.1.5.1.3 Mise au point du protocole de greffage de l'ADN sonde

Au cours de l'étude de la silanisation et notamment sa validation par fluorescence, nous avons remarqué l'existence d'un problème de reproductibilité dans le greffage d'ADN. Bien que n'en ayant pas la preuve, nous supposons un problème dans l'ouverture des cycles époxydes qui précède le greffage d'ADN. En effet, nous avons initialement compté sur la réactivité de l'amine pour favoriser la réaction de greffage. Toutefois, une non ouverture des cycles ou une réticulation latérale est envisageable, c'est pourquoi plusieurs protocoles de greffage de l'ADN sonde ont été testés.

V.1.5.1.3.1 Protocoles

Dans le but d'obtenir une ouverture contrôlée du cycle époxyde, plusieurs conditions de greffage ont été testées à partir de conditions utilisées avec l'APTES et de protocoles trouvés dans la littérature. Ainsi, trois processus de greffage d'ADN ont été étudiés, référencés par A, B et C. Pour ces trois protocoles, les brins sondes sont dilués à une concentration $10 \mu\text{M}$ dans le tampon de greffage basique (pH 8,5) dont la préparation est détaillée en annexe. Des gouttes de $1 \mu\text{L}$ de cette solution sont ensuite déposées sur tous les substrats. Pour des raisons de durée de l'ensemble du protocole de fabrication des biocapteurs à ADN, l'étape de greffage de l'ADN sonde est répartie sur une nuit.

- *Protocole A* : L'échantillon avec les gouttes d'ADN sonde est placé dans une boîte humide pendant toute la nuit à température ambiante. Le séchage des gouttes est ensuite réalisé sous conditions ambiantes. Les brins non attachés par liaisons covalentes et les sels formés lors du séchage sont enfin lavés par un rinçage sous EDI pendant 5 min à 30 rpm.
- *Protocole B* : Afin de déterminer si la température de la boîte humide est un paramètre important, ce protocole reprend les étapes du protocole A, c'est-à-dire une mise sous boîte humide pendant une nuit avant de laisser sécher les gouttes d'ADN sonde sous conditions ambiantes. Cependant, la température de la boîte

humide est maintenue à 60 °C. Les brins non attachés par liaisons covalentes et les sels formés lors du séchage sont enfin lavés par un rinçage sous EDI pendant 5 min à 30 rpm.

- *Protocole C* : Ce protocole de greffage de l'ADN sonde est repris d'un protocole de ThermoScientific (YUMPU.COM 2019). Après dépôt des gouttes d'ADN sonde, ces dernières sont séchées pendant 1 h sous conditions ambiantes puis placées pendant 30 min à 60 °C dans une boîte humide et enfin de nouveau séchées pendant une nuit sous conditions ambiantes. Les brins non attachés par liaisons covalentes et les sels formés lors du séchage sont enfin lavés par un rinçage sous EDI pendant 5 min à 30 rpm.

V.1.5.1.3.2 Etude du greffage de l'ADN sonde par fluorescence

Les conditions d'hybridation ont été choisies conformément aux études précédentes (P. SERRE et al. 2013; FRADETAL et al. 2016). La figure V.13 présente ainsi les images de fluorescence des substrats après hybridation pour les différentes conditions de greffage développées dans le paragraphe précédent. Le protocole A ne permet pas de conclure à un greffage uniforme des ADN sonde mais plutôt à des agrégats fluorescents. Par comparaison avec le protocole B, on peut déduire que la température de la boîte humide est primordiale pour un bon greffage. En effet, la température de 60 °C permet d'obtenir une intensité de fluorescence acceptable et quasiment uniforme. En observant les différences entre les protocoles B et C, le séchage d'une heure en conditions ambiantes avant la mise en boîte humide semble être nécessaire pour optimiser le signal de fluorescence. Deux comportements de la goutte d'ADN sonde ont été observés lors de cette étape, soit une réduction de sa surface avec un angle de contact constant, soit une diminution de l'angle de contact pour une surface de goutte constante (Figure V.14). Le deuxième cas permet de rapprocher l'ADN sonde de la surface du capteur tout en conservant une goutte homogène ce qui n'est pas le cas lors du séchage par angle contact constant (DUGAS et al. 2005). Bien que nous n'ayons pas de preuve formelle, le séchage par surface de goutte constante semble être le plus performant.

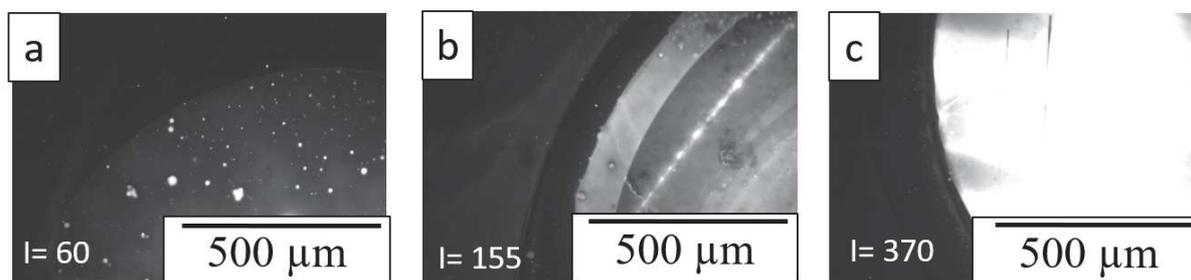


FIGURE V.13: Micrographes de fluorescence obtenus pour une exposition de 10 s pour les différents protocoles de greffages d'ADN : a) Protocole A, b) Protocole B et c) Protocole C. Les valeurs des intensités de fluorescence normalisées par rapport au temps d'exposition sont indiquées pour chaque micrographie. Pour cause de saturation du signal, l'intensité de fluorescence a été mesurée à partir d'une exposition de 3 s pour le protocole de Thermo-Scientific.



FIGURE V.14: Représentation schématique du séchage de la goutte d'ADN sonde par surface constante.

Ainsi, le protocole de greffage le plus efficace est sans aucun doute le protocole C issu de la littérature, cependant, ses conditions d'utilisation ne permettent pas de garantir sa reproductibilité. En effet, le séchage et l'aplatissement de la goutte reposent sur des conditions ambiantes qui ne sont donc pas contrôlées. Afin d'obtenir une reproductibilité des résultats une étude plus approfondie sur les conditions nécessaires pour obtenir un séchage de goutte en surface constante est à prévoir.

V.1.5.1.3.3 Influence du blocage des cycles époxydes

Le blocage des cycles époxydes est une méthode régulièrement utilisée pour optimiser le signal de fluorescence et limiter l'adsorption des brins cibles en surface de l'échantillon. Cette étape se place après greffage des brins sondes et avant l'étape d'hybridation. Son principe est de faire réagir les cycles époxydes encore présents à la surface du substrat afin de réduire l'adsorption d'ADN cible en surface du substrat. Pour ce faire, une solution est préparée à partir de 50 mM d'éthanolamine, de 0,1 M de Tampon Tris à pH 9 et de 0,1 %vol de Sodium Dodécyl Sulfate. L'échantillon est alors immergé dans cette solution pendant 30 min puis rincé dans de l'EDI.

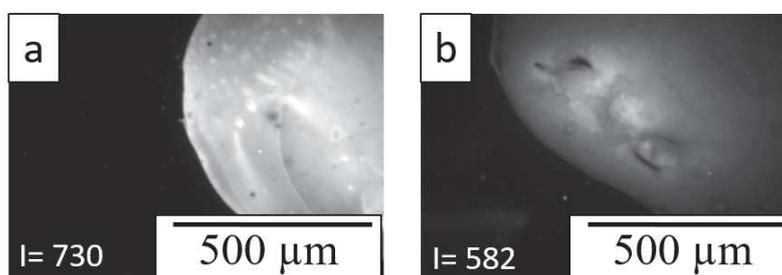


FIGURE V.15: Micrographes de fluorescence obtenus après hybridation sur substrats silanisés en phase liquide a) sans blocage des cycles époxydes après greffage et b) avec blocage des cycles époxydes après greffage. La durée d'exposition est de 3 s. Le protocole de greffage utilisé est le protocole C.

La figure V.15 présente les micrographes de fluorescence pour un échantillon sans blocage et un échantillon avec blocage des époxydes pour un greffage de l'ADN sonde par le protocole C. Contrairement à la réponse attendue, soit une diminution de la fluorescence des zones non hybridées après blocage des cycles époxydes, l'intensité de fluorescence en zone non hybridée est la même indépendamment du blocage des cycles époxydes. Ce blocage n'étant pas efficace dans les conditions testées, nous avons donc choisi de ne pas utiliser cette étape de blocage pour optimiser le processus.

V.1.5.1.4 Influence d'une exposition aux UV

Le problème supposé de la reproductibilité de notre protocole est lié à l'ouverture des cycles époxydes, or une manière courante de les ouvrir est de les exposer à des rayons UV. Dans cette étude, nous avons utilisé un rayonnement UV d'une longueur d'onde de 365 nm. Pour utiliser les UV lors du protocole de greffage de brins d'ADN sonde, deux positionnements sont alors possibles dans la filière de fabrication des capteurs : avant ou après dépôt de gouttes de la solution d'ADN sonde. Dans un premier temps, nous avons choisi de nous assurer de minimiser le temps entre l'ouverture des cycles et leur réaction avec les brins d'ADN sonde. La goutte d'ADN a donc été exposée aux UV pendant une durée variable allant de 10 min à 40 min. La figure V.16 présente les micrographes de fluorescence après hybridation de ces échantillons ainsi que d'un échantillon référence qui n'est pas passé aux UV. L'échantillon exposé pendant 10 minutes sort du lot sur deux points, son intensité de fluorescence qui est la plus haute observée sur le protocole GOPS et la non uniformité du signal. En effet, pour toutes les autres durées, l'ensemble de la goutte est quasiment uniforme en niveau de gris. Ce phénomène provient probablement de la déviation des rayons UV lors de la traversée de la goutte. Ainsi certaines zones ont sans doute été plus exposées que les autres. La haute intensité de fluorescence quant à elle tend à nous laisser penser que l'ouverture de l'époxyde et sa réaction immédiate avec l'ADN sonde est efficace.

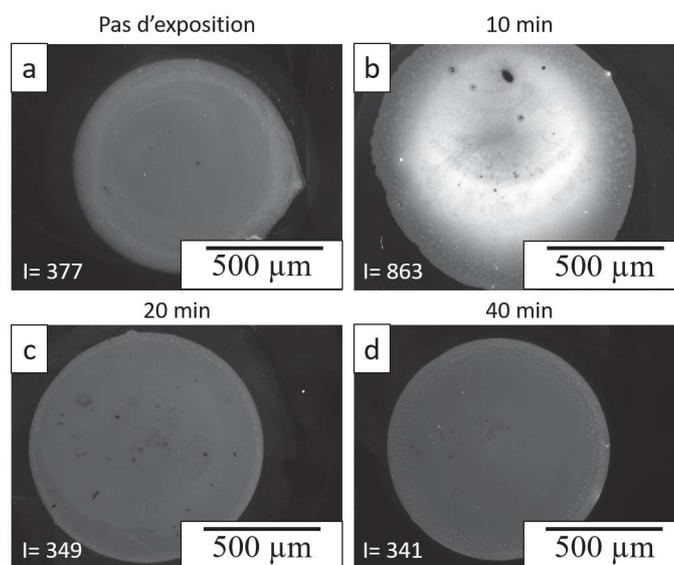


FIGURE V.16: Micrographes de fluorescence obtenus pour une exposition de 3 s après hybridation pour différents temps d'exposition aux UV après dépôt de gouttes d'ADN sonde : a) sans exposition, b) 10 minutes, c) 20 minutes et d) 40 minutes.

Une interrogation liée à la mise en place de ce processus concerne le maintien de l'intégrité des brins sondes exposés aux UV. Par observation des résultats, il est en effet possible de remarquer que l'intensité de fluorescence diminue lorsque le temps d'exposition augmente pour une durée supérieure à 10 minutes. Ce phénomène semble alors montrer que l'effet des UV n'est pas négligeable, le seul moyen de s'assurer de l'intégrité de l'ADN sonde est alors de placer l'exposition aux UV avant le dépôt de la goutte d'ADN.

Ainsi, la figure V.17 présente les résultats issus de ce positionnement pour différentes durées d'exposition. Contrairement à la tendance remarquée précédemment, ici l'intensité de fluorescence augmente avec la durée d'exposition. Cependant, le délai entre l'exposition aux UV et le dépôt de l'ADN sonde ne permet pas de s'assurer de la bonne réactivité de surface lors de l'arrivée des amines terminant l'ADN.

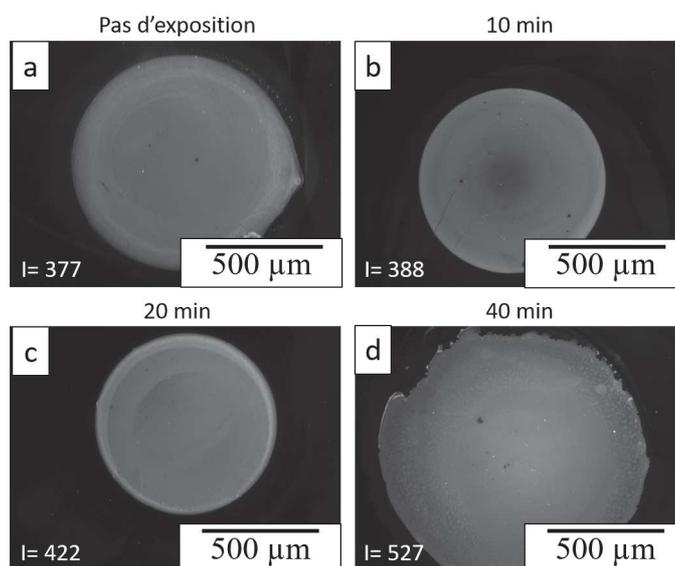


FIGURE V.17: Micrographes de fluorescence obtenus pour une exposition de 3 s après hybridation pour différents temps d'exposition aux UV avant dépôt de gouttes d'ADN sonde : a) sans exposition, b) 10 minutes, c) 20 minutes et d) 40 minutes. Le temps d'exposition est de 3 s.

En conclusion, quelques pistes peuvent se dégager de la comparaison des deux positionnements de l'exposition aux UV. La figure V.18 présente l'évolution de l'intensité normalisée de fluorescence en fonction de la durée d'exposition aux UV pour les deux voies étudiées dans ce travail. Il apparaît alors clairement que deux zones sont à privilégier pour la poursuite de cette étude :

- Les temps courts avec exposition de l'ADN aux UV, tout en ayant conscience de la dégradation potentielle de l'ADN ce qui peut amener à la non reproductibilité du procédé de fonctionnalisation du capteur.
- Les temps supérieurs à 40 minutes pour les expositions de la surface seule avant dépôt des gouttes d'ADN sonde.

Ainsi, une voie d'optimisation est ouverte avec l'utilisation des UV mais cette étape additionnelle n'est pas encore finalisée pour la fabrication reproductible de capteurs.

Ces études complémentaires ont donc montré des pistes intéressantes à poursuivre afin d'optimiser le protocole GOPS de formation des biocapteurs à ADN. Cependant, par manque de temps, nous avons choisi de laisser ces études aux simples hypothèses émises et de passer directement à l'adaptation du protocole en l'état sur les nanonets de ZnO.

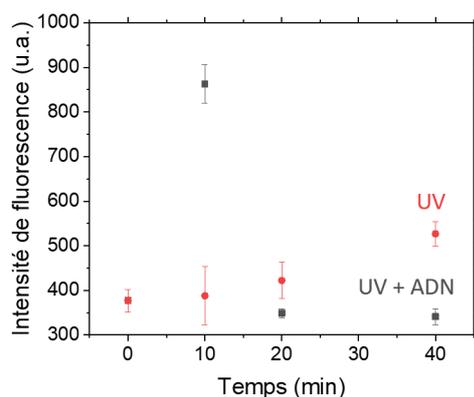


FIGURE V.18: Evolution de l'intensité de fluorescence mesurée après hybridation pour différents temps d'exposition aux UV avant et après dépôt de gouttes d'ADN sonde.

V.1.5.2 Adaptation aux nanonets de ZnO

La dernière étape du travail sur le protocole GOPS concerne son adaptation de sorte à le rendre compatible avec les nanonets de ZnO c'est-à-dire que l'ensemble des étapes de fonctionnalisation préserve l'intégrité du nanonet. Grâce à une gamme de produits chimiques utilisés plus réduite pour ce silane comparé à l'APTES, aucune dissolution ne devrait être observée sur les nanonet de ZnO. Cependant, le greffage de l'ADN avec un tampon basique comporte une phase de 1 h en boîte humide à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ qui n'est pas présente lors de la silanisation par APTES. Nous avons déjà pu observer la dégradation des nanofils de ZnO par interaction avec l'humidité de l'air. Or le nanonet de ZnO est dans cette étape soumis à une solution basique dans des conditions très humides, il convient donc de vérifier le maintien de son intégrité. Un nanonet d'une densité de $15 \cdot 10^8\text{ NF}\cdot\text{cm}^{-2}$ a donc été silanisé puis soumis aux conditions de greffage de l'ADN sonde. Ainsi deux gouttes d'ADN sonde diluées dans le tampon de greffage basique (pH 8,5) de 150 mM et de 5 mM ont été déposées sur le nanonet. La figure V.19 présente le résultat obtenu après greffage. Pour les deux concentrations de tampon phosphate, une dissolution du nanonet est observée, elle est totale pour 150 mM et partielle pour 5 mM. Ces conditions de greffage ne sont donc pas adaptées aux nanonets de ZnO.

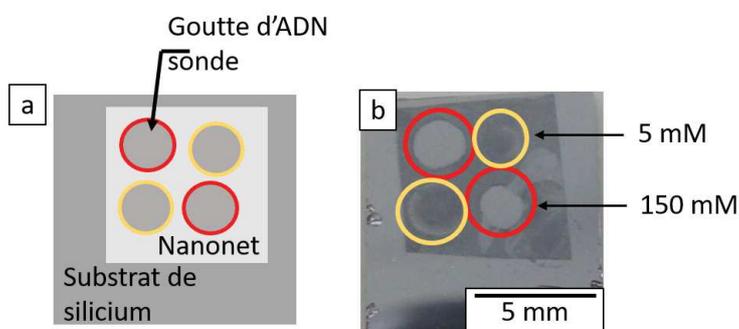


FIGURE V.19: a) Représentation schématisée de l'échantillon avec emplacement des gouttes d'ADN sonde déposées : tampon à 150 mM pour les cercles rouges et 5 mM pour les cercles jaunes et b) image optique de l'échantillon avec observation de la dissolution du nanonet par le tampon de 150 mM (cercles rouges) et de 5 mM (cercles jaunes).

Pour approfondir cette étude, deux autres concentrations de tampon de greffage basique ont été utilisées, 0,5 mM et 0,1 mM. Tout d'abord, une observation MEB du nanonet pour la concentration de 0,5 mM a montré la préservation du nanonet (Figure V.20). Cependant, après hybridation, quasiment aucune fluorescence n'est détectée pour la concentration de 0,5 mM ou 0,1 mM, ce qui indique que le greffage des brins d'ADN sonde n'est pas optimal. Cette observation n'est pas surprenante car les espèces phosphates permettent de réguler le pH de la solution même lors de son évaporation. Hors pour une concentration d'espèces phosphates trop faible, le tampon ne peut plus réguler le pH qui est alors libre de varier et n'est alors plus optimal pour le greffage des brins d'ADN sonde.

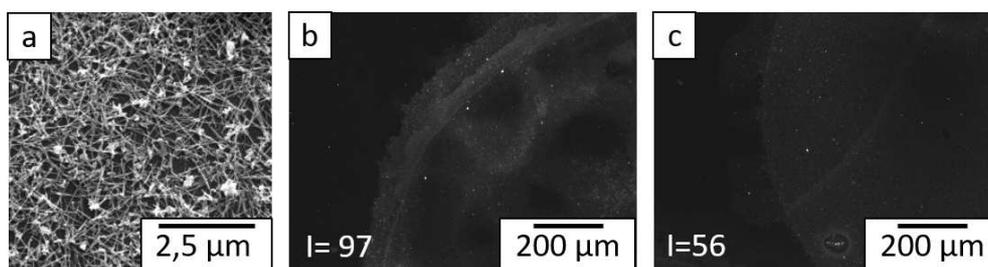


FIGURE V.20: a) Image MEB de nanonet de ZnO après greffage d'ADN sonde pour une concentration en espèces phosphates de 0,5 mM, b) micrographe de fluorescence correspondant et c) micrographe de fluorescence pour une concentration en espèces phosphates de 0,1 mM.

A partir des résultats obtenus, il n'existe pas de concentration du tampon basique qui permette un greffage des brins sondes sur nanonet de ZnO sans compromettre son intégrité morphologique. Ainsi, nous avons choisi d'utiliser un tampon de greffage neutre (pH=7,4) aux concentrations de 5 mM, 1 mM et 0,5 mM. Tout d'abord, l'intégrité du nanonet a été vérifiée par étude morphologique et les images MEB en résultant sont présentées sur la figure V.21. Nous pouvons alors voir que dès la concentration de 5 mM, le nanonet est partiellement dissous (Figure V.21.a) avec une attaque préférentielle au niveau des jonctions entre nanofils. Au contraire, les concentrations de 1 mM, et a fortiori celle de 0,5 mM, garantissent l'intégrité du nanonet (Figure V.21.b). Afin de savoir, si ces conditions sont suffisantes pour permettre le greffage de l'ADN sonde, ces échantillons ont été soumis à l'étape d'hybridation.

La figure V.22 présente les micrographes de fluorescence pour les échantillons greffés avec un tampon de concentration 1 mM et 0,5 mM. La première observation porte sur la validation du greffage par l'obtention de fluorescence. Toutefois, deux points sont à noter. D'une part, l'intensité de fluorescence est plus importante pour une concentration en espèces phosphates plus faible. Ceci peut provenir d'une fragilisation du nanonet par le tampon phosphate qui n'est cependant pas observée au MEB (Figure V.21.b). D'autre part, dans les deux cas, la fluorescence sur la goutte n'est pas uniforme. Des cercles non fluorescents sont observés avec une intensité de fluorescence plus élevée sur leur bord. Il est à noter que lors de la mise en boîte humide après séchage, la goutte d'ADN sonde s'était scindée en gouttelettes expliquant sans aucun doute ces cercles observés sur les micrographes de fluorescence.

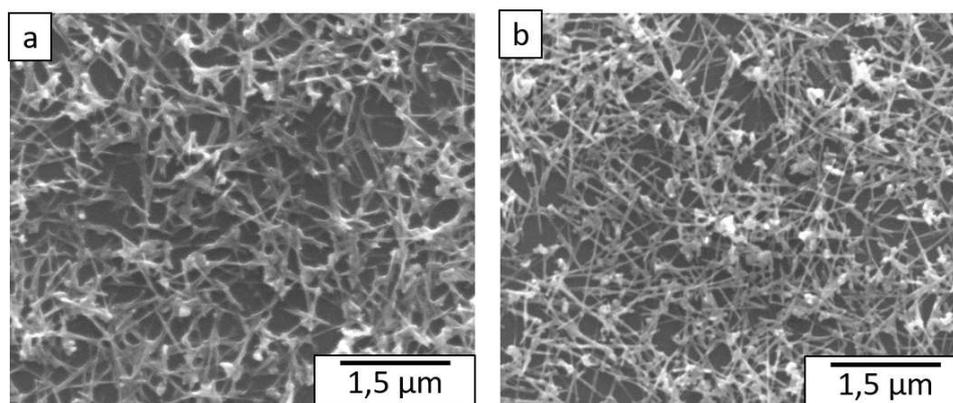


FIGURE V.21: a) Images MEB de nanonets de ZnO après greffage d'ADN sonde par un tampon neutre pour une concentration en espèces phosphates de a) 5 mM et b) 1 mM.

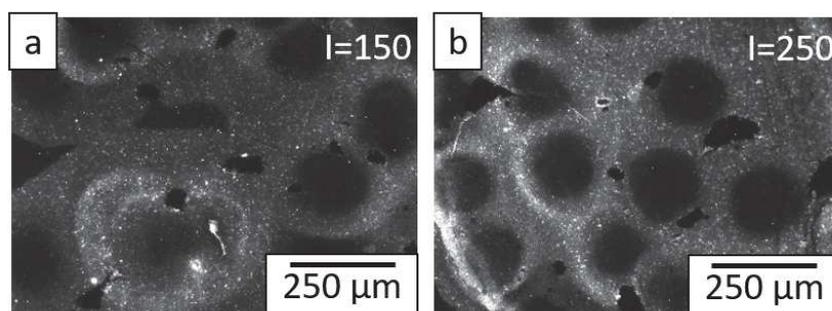


FIGURE V.22: Micrographes de fluorescence obtenus après hybridation de l'ADN sonde par l'ADN cibles complémentaires : pour un tampon de greffage neutre et de concentration a) 1 mM et b) 0,5 mM. Les échantillons ont été exposés pendant 3 s et l'intensité du signal de fluorescence normalisé est noté pour chacun.

En conclusion, le protocole GOPS est en voie d'adaptation sur les nanonets de ZnO et il montre de très bonnes performances au niveau du signal de fluorescence. De plus, ce processus est un gain de temps sans utilisation de solvant chimique. Cependant, une optimisation est encore nécessaire pour obtenir des résultats reproductibles.

V.1.6 Caractéristiques des biocapteurs optiques à ADN

En raison de l'avancée des travaux sur les deux protocoles de fonctionnalisation, nous avons choisi d'étudier les biocapteurs APTES à ADN. En effet, seule la fonctionnalisation APTES est actuellement homogène et reproductible sur NN de ZnO. Toutefois, cette même fonctionnalisation ne garantit pas la préservation des dispositifs électriques à NN. Par conséquent, afin de garantir la fiabilité des résultats expérimentaux, seuls les biocapteurs optiques peuvent être étudiés. Ainsi, dans cette partie, nous étudions tout d'abord le rôle joué par la densité du NN de ZnO sur la réponse du biocapteur optique. Puis, pour la densité optimale, nous présentons la sensibilité et la sélectivité du biocapteur optique à ADN.

La densité du NN joue un rôle majeur dans la réponse du biocapteur, en effet, la surface spécifique du réseau est directement liée à la densité, ce qui influencera nécessairement l'intensité de fluorescence. Ainsi, pour cette étude, des NNs de ZnO de densités différentes [$3,3 \cdot 10^8 \text{ NF.cm}^{-2}$; $9,6 \cdot 10^8 \text{ NF.cm}^{-2}$; $15 \cdot 10^8 \text{ NF.cm}^{-2}$] ont été élaborés par fil-

tration, transférés sur substrat de silicium puis fonctionnalisés par le protocole APTES. Après hybridation avec une solution de brins cibles de concentration $2 \mu\text{M}$, les biocapteurs ont été caractérisés par microscopie à fluorescence.

Les intensités de fluorescence mesurées en fonction de la densité de nanofils pour chaque biocapteur sont reportées sur la figure V.23. Une première observation porte sur l'intensité de fluorescence qui augmente avec le taux de recouvrement. Un taux de recouvrement plus élevé indique une augmentation de la surface fonctionnalisable et potentiellement du nombre d'ADN sonde greffés. Par ailleurs, cette augmentation suit une loi quadratique qui indique que la majorité de la fluorescence observée provient des jonctions entre nanofils comme cela a déjà été remarqué sur nanonets de silicium (P. SERRE et al. 2015). Les jonctions présentent le double de la hauteur d'un nanofil simple ce qui éloigne les fluorophores du substrat ($\approx 44 \text{ nm}$ au lieu de 22) permettant ainsi de se rapprocher du pic d'interférence constructives (situé à 73 nm du substrat) comme cela est illustré sur la figure de l'annexe 3 (Optimisation du signal de fluorescence). En conclusion, afin de maximiser l'intensité du signal de fluorescence, les densités de nanonets les plus fortes sont les plus adaptées pour l'étude des paramètres de biocapteur.

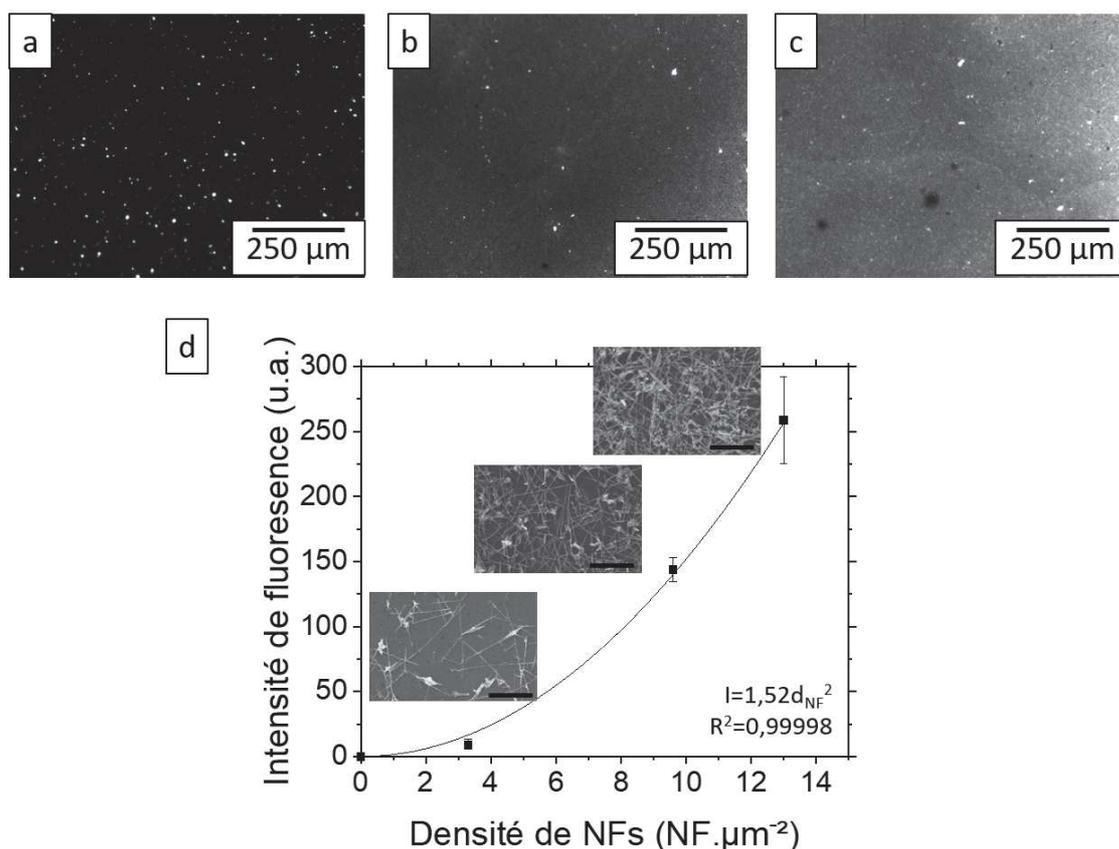


FIGURE V.23: Micrographes de fluorescence pour une exposition de 3s pour des nanonets de densité : a) $3,3 \cdot 10^8 \text{ NF.cm}^{-2}$, b) $9,6 \cdot 10^8 \text{ NF.cm}^{-2}$ et c) $15 \cdot 10^8 \text{ NF.cm}^{-2}$. d) Valeurs de fluorescence normalisées obtenues pour différentes densités de nanofils pour une concentration de la solution d'ADN cible de $2 \mu\text{M}$ et une exposition de 3 s et images MEB des nanonets correspondants. La barre d'échelle représente $1,5 \mu\text{m}$.

Ainsi, pour la suite de ce travail, nous avons choisi la densité la plus élevée, $15 \cdot 10^8 \text{ NF.cm}^{-2}$, pour l'étude de la sensibilité et de la sélectivité.

V.1.6.1 Sensibilité

Afin de déterminer la sensibilité de notre capteur, nous avons fait varier la concentration d'ADN cible de 1 nM à 2000 nM. La figure V.24.a présente les intensités de fluorescence moyenne en fonction de la concentration de la solution d'ADN cible. Pour les concentrations entre 1 nM et 350 nM, les intensités de fluorescence correspondantes ne sont pas significatives, il n'est donc pas possible de détecter ces très faibles concentrations avec notre biocapteur. Par contre, pour les concentrations supérieures à 350 nM le signal de fluorescence augmente bien avec la concentration d'ADN cible. Cette augmentation est très intéressante car elle présente une linéarité en échelle log-log. Ainsi pour toutes les concentrations comprises entre 350 nM et 2 μ M, un tout petit changement de concentration entraîne un changement significatif de l'intensité de fluorescence ce qui est une caractéristique très appréciée pour la détection de molécules.

L'étude de la sensibilité du biocapteur a ainsi permis de mettre en évidence la valeur du seuil de détection du capteur basé sur des nanonets de ZnO de densité 15.10^8 NF.cm⁻², qui est d'environ 350 nM. Ce capteur ne permet donc la détection d'ADN cible que pour des concentrations supérieures à 350 nM avec une très bonne détection d'un changement de concentration. Afin de détecter des concentrations inférieures, il serait nécessaire d'augmenter la densité du nanonet, comme cela a déjà été montré pour les nanonets de Si. En effet, pour un taux de recouvrement de 16 % la limite de détection est de 10 nM, tandis qu'elle passe à 1 nM pour un taux de recouvrement de 90 % (P. SERRE et al. 2015).

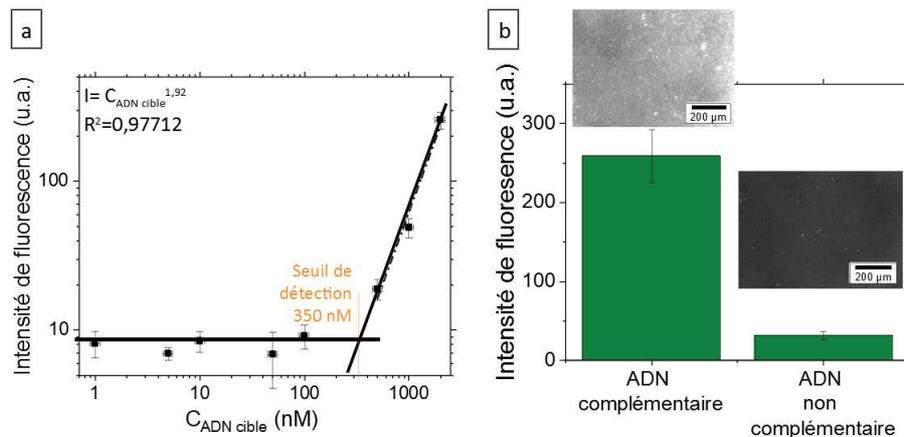


FIGURE V.24: *Caractéristiques d'un biocapteur à base de nanonet de ZnO de densité 15.10^8 NFs.cm⁻² a) Sensibilité du capteur en fonction de la concentration d'ADN cible et b) Sélectivité pour une concentration d'ADN cible de 2 μ m : Valeurs de l'intensité de fluorescence obtenues pour une hybridation avec de l'ADN cible complémentaire et de l'ADN cible non complémentaire et micrographes de fluorescence correspondant.*

V.1.6.2 Sélectivité

Par ailleurs, nous avons aussi étudié la sélectivité du capteur à base de nanonet de densité 15.10^8 NF.cm⁻². Dans ce cas, deux échantillons ont été préparés avec les mêmes conditions de greffage. Cependant, lors de l'étape d'hybridation, deux séquences d'ADN cible ont été utilisées : une complémentaire et une non complémentaire à l'ADN sonde telles que présentées dans le tableau V.1. Afin de mieux observer le contraste de fluorescence, nous avons choisi une concentration de 2 μ m pour les solutions d'ADN cibles.

Les micrographes de fluorescence ainsi que les intensités de fluorescence normalisées correspondantes sont reportés sur la figure V.24.b. L'importante différence d'intensité entre les deux séquences prouve que le capteur est bien sélectif. Le signal provenant de l'ADN cible non complémentaire est attribué à de l'ADN adsorbé et non hybridé en surface du capteur ne représente que 11 % du signal obtenu pour l'ADN cible complémentaire ce qui indique aussi la bonne hybridation des brins d'ADN par ce protocole.

Ainsi, cette étude prouve à nouveau le bon fonctionnement du protocole APTES développé pour le ZnO. De plus, la bonne sélectivité du capteur a été démontrée avec une adsorption des brins d'ADN cibles en surface de 11 % pour un taux de recouvrement de 60 % cohérente en comparaison avec les études menées sur nanonets de silicium pour lesquelles le taux d'adsorption d'ADN cible varie de 3 % à 55 % pour un taux de recouvrement correspondant de 27 % et 90 %.

V.1.7 Conclusions sur les biocapteurs optiques à ADN

La fabrication et la caractérisation de biocapteurs à ADN basés sur des nanonets de ZnO ont été détaillées dans ce chapitre. Elles ont été développées sur deux protocoles de fonctionnalisation différents présentant tous les deux des avantages et des inconvénients.

D'une part, le protocole APTES est un protocole très bien maîtrisé dans le laboratoire qui a déjà été adapté aux nanonets de ZnO dans la thèse de T. Demes (Thomas DEMES 2017). La poursuite de cette étude nous a amené à fabriquer des biocapteurs optiques que nous avons pu caractériser. Nous avons ainsi démontré une influence notable de la densité du nanonet. Par ailleurs, nous avons aussi pu mesurer la sensibilité et la sélectivité associées à un nanonet de densité $15.10^8 \text{ NF.cm}^{-2}$. Cette étude a mis en évidence un seuil de détection d'environ 350 nM et un taux d'adsorption des brins d'ADN cible de 11 %. Cependant, ce protocole demande au minimum 10 heures pour la fabrication d'un biocapteur, nécessite l'usage de plusieurs composés toxiques et ne garantit pas l'intégrité de dispositifs électriques ce qui constituent ses principaux inconvénients.

D'autre part, le protocole GOPS a été mis au point au cours de ce travail, il bénéficie d'un temps de fabrication de 6 heures au minimum. De plus il n'utilise pas de produits toxiques. En outre, son étude a permis de démontrer de très bonnes intensités de signal de fluorescence, dépassant même celles de l'APTES. Malgré tout, sa mise au point a aussi mis en évidence un problème de reproductibilité dont l'origine est l'ouverture des cycles époxydes qui n'a pas encore pu être résolue à ce jour.

V.2 Capteur électrique à acétone

La deuxième étude préliminaire à la formation de capteur porte sur la détection électrique de l'acétone. La détection de cette molécule par nanonets de ZnO n'a jamais été effectuée auparavant au laboratoire ni ailleurs, la faisabilité d'un tel capteur se base donc uniquement sur la littérature portant sur les couches minces (MUTHUKRISHNAN et al. 2016), les nanoparticules (BIAN et al. 2016) et les nanofils (BEHERA et al. 2015) de ZnO. Le point important de la détection d'acétone, ou de la détection de gaz en général, est l'interaction entre la surface du matériau sensible et les molécules à détecter. De ce fait, il est nécessaire d'avoir un matériau sensible avec une surface développée très importante, ce qui est le cas des nanonets. Ainsi, dans cette section nous abordons les études préliminaires pour la réalisation de capteurs électriques d'acétone sur la base de dispositifs simplifiés présentés dans le chapitre 3 (Partie III.1.1, p.51) en décrivant tout d'abord les différents

dispositifs étudiés. Les conditions d'exposition à l'acétone sont ensuite explicitées. Enfin, les réponses des dispositifs à l'acétone à température ambiante sont étudiées.

V.2.1 Choix expérimentaux

V.2.1.1 Dispositifs

Nous avons fait le choix de n'exploiter que les dispositifs issus de l'intégration rapide sur une seule densité, c'est-à-dire issus de l'intégration d'un nanonet de densité $9,6 \cdot 10^8 \text{ NF} \cdot \text{cm}^{-2}$ par masque d'évaporation, représentés sur la figure V.25.a et V.25.b, pour permettre une évaluation rapide des résultats. Cependant, dans le but de faire les meilleurs choix pour une application plus complète, tous les matériaux de passivation, préalablement étudiés lors des caractérisations électriques, ont été testés à l'exposition d'acétone. Ainsi, la réponse de dispositifs non passivés et passivés par Al_2O_3 , SnO_2 et AZO a été mesurée, leur morphologie est présentée sur la figure V.25.(c-f). Nous nous limiterons ici aux dispositifs de $50 \mu\text{m}$ étudiés en configuration résistor, avec la face arrière mise à la masse et la configuration transistor, avec une tension appliquée en face arrière.

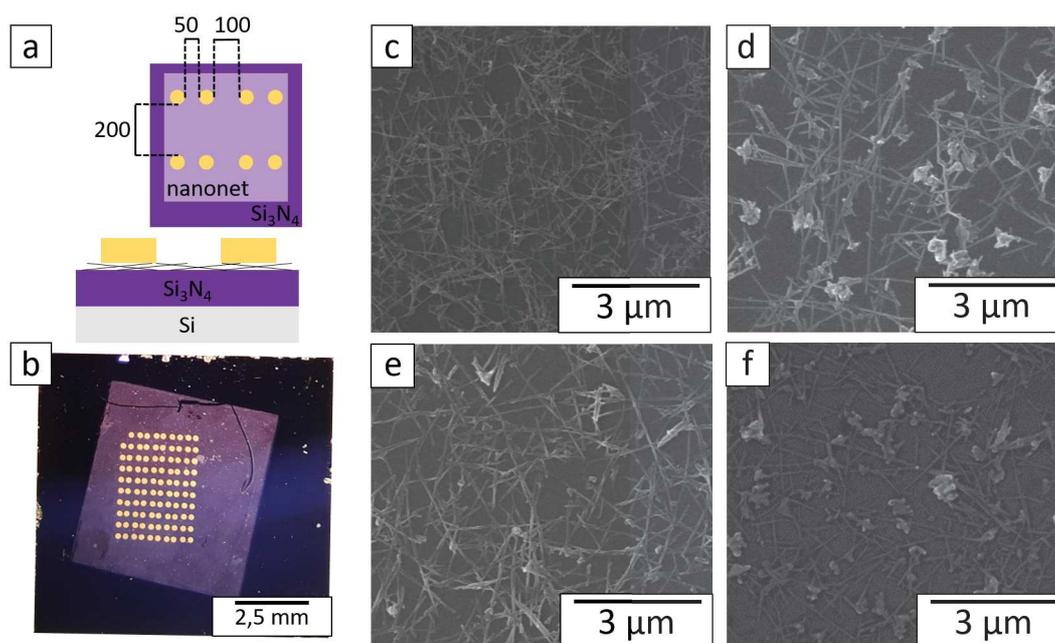


FIGURE V.25: a) Représentation schématique des dispositifs utilisés pour la détection d'acétone, b) image optique d'une puce portant 176 dispositifs et images MEB de nanonet c) non passivé et passivés par d) Al_2O_3 , e) SnO_2 et f) AZO.

V.2.1.2 Exposition à l'acétone

Le but de cette étude est de démontrer la faisabilité de la détection d'acétone par notre matériau. La concentration d'acétone détectée n'étant pas le point important à ce moment de l'étude, nous avons fait le choix de saturer la surface du nanonet avec de l'acétone. Pour ce faire, nous avons fait bouillir de l'acétone dans un bécher sur une plaque chauffante dans une sorbonne ventilée. Nous avons ensuite placé l'échantillon au-dessus des vapeurs d'acétone comme présenté sur la figure V.26. Afin de s'assurer de la bonne saturation de

la surface, l'échantillon est maintenu pendant 2 minutes dans cette position. Par ailleurs, il est important de noter que l'exposition à l'acétone et la mesure électrique ne sont pas réalisées dans le même bâtiment, il existe donc un délai d'environ 3 minutes entre la fin de l'exposition à l'acétone et la première mesure de courant.

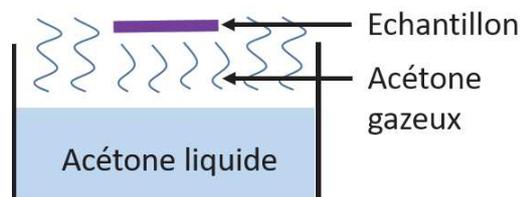


FIGURE V.26: Schéma représentatif de l'exposition à l'acétone.

V.2.2 Etude de la réponse des nanonets de ZnO

L'objectif de cette étude est d'observer les effets de l'exposition à l'acétone sur l'intensité du courant d'un dispositif électrique à base de nanonet de ZnO. La figure V.27 présente ainsi l'évolution de l'intensité du courant de drain pour une tension de drain de 5 V après exposition à l'acétone d'un dispositif à base de nanonet sans passivation. Selon les études de littérature développées dans le chapitre I (partie I.2.2.2 p.18), les gaz réducteurs tels que l'acétone en interaction avec un semi-conducteur de type n comme l'oxyde de zinc ont pour effet d'abaisser sa résistance électrique. Cet effet est bien visible par l'augmentation de l'intensité du courant passant dans le nanonet après exposition à l'acétone. De plus, l'influence de l'acétone est temporaire puisque le courant revient à sa valeur initiale environ 20 minutes après l'exposition. Ce premier résultat démontre donc la faisabilité de fabriquer un capteur à acétone réversible. Cependant, nous avons précédemment démontré que l'oxyde de zinc seul sous la forme de nanonet n'est pas stable dans l'air. Il est donc nécessaire de déposer une couche de passivation en surface du nanonet pour obtenir des capteurs stables et donc d'étudier l'effet de cette couche de passivation sur l'interaction avec l'acétone.

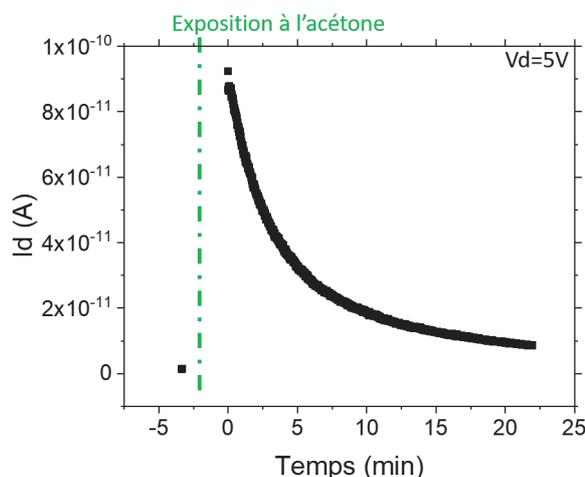


FIGURE V.27: Evolution de l'intensité du courant passant dans un dispositif de longueur de canal $49 \mu\text{m}$ après exposition à l'acétone pour une tension de drain de 5 V.

V.2.2.1 Influence de la couche de passivation

Lors du recouvrement du nanonet par une couche de passivation, le matériau sensible à l'acétone n'est plus le nanonet mais la couche de passivation elle-même. Ainsi la détection ne sera possible que si la couche passivante est sensible à l'acétone et que le transfert d'information se produit bien vers le nanonet. Nous avons vu au chapitre I (partie I.2.2.2 p.18) que seul un matériau conducteur ou semi-conducteur est en mesure de détecter un gaz par modification de ses propriétés électriques. Des trois matériaux de passivation étudiés, seuls AZO et SnO₂ sont semi-conducteurs tandis que Al₂O₃ est isolant. Par conséquent, les dispositifs passivés à l'alumine ne devraient pas être sensibles à l'acétone. La figure V.28 présente l'évolution du rapport de l'intensité du courant après exposition à l'acétone avec sa valeur avant exposition pour les trois types de passivation. Comme attendu, les dispositifs passivés à l'alumine ne voient pas leur propriétés électriques influencées par l'exposition à l'acétone, tandis que ceux passivés par AZO et SnO₂ voient leur résistance diminuer de plus d'un ordre de grandeur, permettant ainsi la détection de l'acétone.

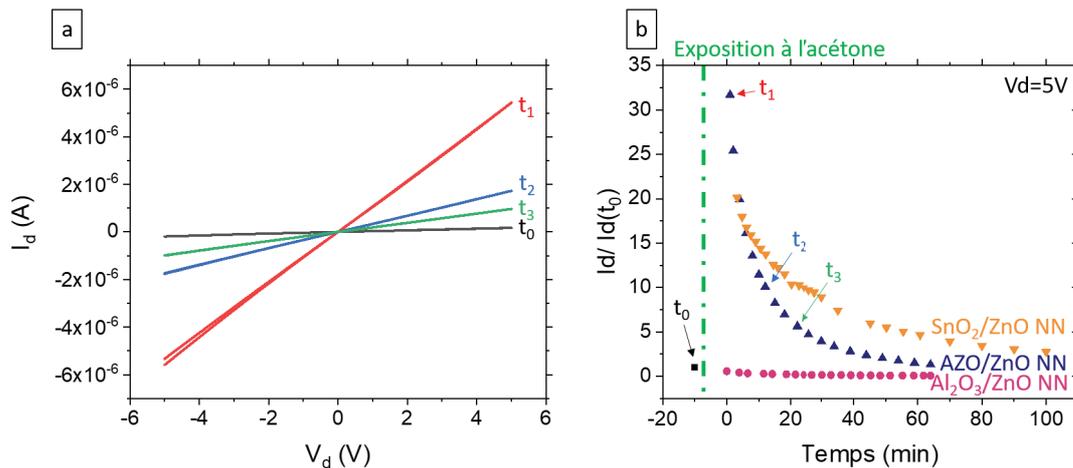


FIGURE V.28: a) Caractéristiques I_d - V_d avant (t_0) et après exposition à l'acétone (t_1 , t_2 et t_3) d'un dispositif passivé par AZO de longueur de canal $L=79,5 \mu\text{m}$ et b) Evolution du rapport d'intensité du courant passant après exposition à l'acétone de différents dispositifs passivés AZO ($L=79 \mu\text{m}$), SnO₂ ($L=48 \mu\text{m}$) et Al₂O₃ ($L=46,2 \mu\text{m}$) étudiés pour une tension de drain de 5 V. Les points indiqués par des flèches correspondent aux données extraites des caractéristiques I_d - V_d du dispositif passivé par AZO.

Par ailleurs, deux différences notables peuvent être observées lors de la comparaison de la réponse des matériaux de passivation. En effet, la sensibilité d'AZO semble être plus élevée que celle du SnO₂ avec en outre un temps de régénération du capteur moins important. Une origine potentielle à ce phénomène est que AZO seul est quasiment autant conducteur que le nanonet recouvert d'AZO, comme nous avons pu l'observer dans le chapitre 3 (partie III.1.4.3, p.65). De ce fait, l'information de la détection, soit une augmentation de la concentration des porteurs de charges et une diminution de la résistance, peut être directement transférée du matériau sensible aux électrodes sans passer par le nanonet. Cette tendance permet alors au dispositif passivé par AZO de répondre plus vivement à l'acétone et de retourner plus vite à son état initial.

V.2.2.2 Influence de l'exposition à l'acétone sur les paramètres transistors

Au vu des résultats obtenus, notamment des réponses similaires entre les dispositifs passivés par AZO et SnO₂ à l'exposition à l'acétone, nous avons choisi de n'observer les effets de l'exposition à l'acétone sur les transistors qu'avec les dispositifs passivés par AZO. La figure V.29 présente ainsi les évolutions des rapports des valeurs du courant à l'état On (Figure V.29.a) et de la tension de seuil (Figure V.29.b) avant et après exposition à l'acétone.

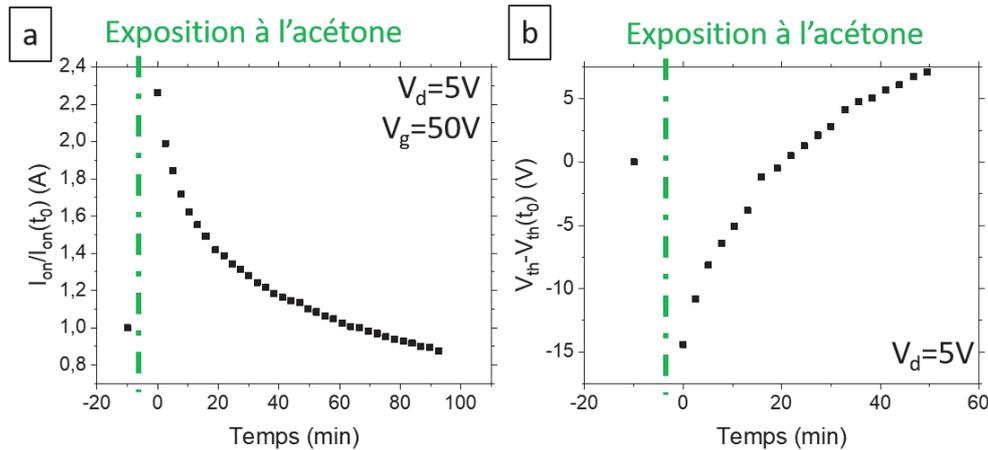


FIGURE V.29: Evolution des paramètres transistors après exposition à l'acétone pour un dispositif passivé par AZO de longueur de canal de 77 μm et une tension de drain de 5 V : a) Courant à l'état On et b) tension de seuil.

Tout d'abord, l'influence de l'acétone sur le courant à l'état On est très amoindrie par rapport à l'effet sur le courant de drain. Ce phénomène peut s'expliquer simplement en considérant les conditions de mesure des dispositifs comme illustré sur la figure V.30. En effet, en comparant les intensités de courant avant et après exposition à l'acétone, pour les conditions de polarisation choisies ($V_d=5$ V et $V_g=0$ V), la variation de I_d est combinée à celle de V_{th} ce qui entraîne un effet plus important de l'acétone que pour une simple variation de I_{On} .

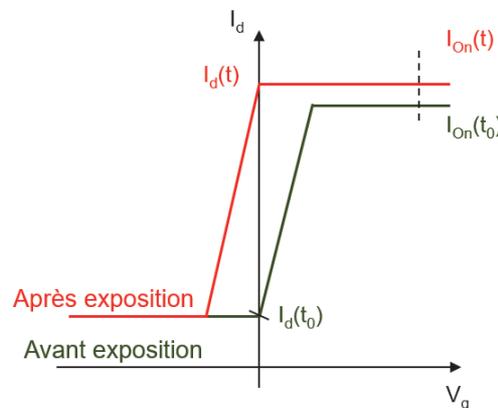


FIGURE V.30: Représentation schématique de la caractéristique de transfert d'un dispositif avant et après exposition à l'acétone.

V.2.3 Conclusion sur les biocapteurs électriques à acétone

Ces premières études de détection d'acétone par des dispositifs à base de nanonets de ZnO ont démontré leur sensibilité et leur intérêt. Ainsi, il est possible de détecter l'acétone en saturation à la surface du matériau sensible à température ambiante et sous atmosphère sèche. Toutefois, avec une étude en saturation, nous sommes loin des conditions réelles de mesure pour un capteur. Cependant, plusieurs points ont pu être observés avec l'aide des différents types de passivation disponibles. Tout d'abord, malgré une amélioration importante des propriétés électriques des nanonets, la passivation par alumine n'est pas compatible avec la détection d'acétone. Au contraire, AZO et SnO₂ ont montré leur capacité à s'adapter à ce type d'application. De plus, en configuration résistor, l'effet de l'acétone est plus important. Cependant, en configuration transistor, il est possible de décorrélérer la variation de I_{On} avec celle de la tension de seuil. L'origine physique de la variation est alors potentiellement plus facile à déterminer.

V.3 Conclusions

Ces études préliminaires ont démontré la versatilité de l'utilisation des nanonets de ZnO qui peuvent sans problème détecter des molécules chimiques ou biologiques par des méthodes différentes telles que la fluorescence ou la détection électrique.

D'une part, les biocapteurs optiques à ADN à base de nanonets de ZnO sont prometteurs avec des performances acceptables sans optimisation. De plus, la réponse du capteur peut être adaptée par la modification de la densité du nanonet ou encore par une passivation qui est le point le plus prometteur à étudier pour la suite de ce travail. De nouvelles études peuvent aussi aborder le passage à une détection électrique sans marqueur de fluorescence.

D'autre part, la détection d'acétone est possible avec les dispositifs à nanonets et leur stabilité est assurée par le dépôt d'une couche de passivation sensible au gaz. Ainsi, nous avons pu montrer que la passivation par Al₂O₃ bien que totalement adaptée aux simples applications électriques ne peut pas être employée pour la détection de gaz. Les dispositifs potentiels pour une telle application sont ceux passivés par AZO et SnO₂ avec dans un premier temps une réponse plus performante d'AZO, au niveau de sa sensibilité et de sa vitesse de régénération.

Chapitre VI

Capteur à acétone

Collaboration avec AMS-UK et CEA-LETI

Sommaire

VI.1 Composition de l'haleine	130
VI.2 Formation des capteurs	132
VI.2.1 Microplaques chauffantes AMS-UK	132
VI.2.2 Intégration des nanonets	133
VI.3 Etudes préliminaires	136
VI.3.1 Compatibilité du procédé d'intégration	136
VI.3.2 Réponse à l'acétone	139
VI.3.3 Rôle des paramètres morphologiques des NNs de ZnO	141
VI.3.4 Conclusion	149
VI.4 Etude des capteurs optimisés	149
VI.4.1 Influence de la température	150
VI.4.2 Détection multiple	156
VI.5 Conclusion	169

Dans le cadre du projet européen Nanonets2Sense, nous avons eu la chance de collaborer avec la start-up Cambridge CMOS Sensor, devenue ensuite AMS Sensors UK Limited (notée AMS-UK pour simplifier dans la suite du chapitre), pour la réalisation de capteur de gaz. L'objectif est la détection de l'acétone dans l'haleine lorsque l'organisme consomme ses réserves lipidiques par manque de sucre et synthétise des corps cétoniques, ce qui est le cas par exemple des diabétiques en crise. Pour ce travail, AMS-UK a apporté non seulement ses substrats innovants, des microplaques chauffantes permettant un chauffage localisé du matériau sensible, mais aussi son expertise et sa capacité à mener les tests de caractérisation en atmosphère gazeuse contrôlée. De notre côté, l'objectif était de fournir un matériau nouveau, le NN de ZnO, et de l'optimiser en vue de la détection d'acétone. Par ailleurs, grâce à notre collaboration avec le CEA-LETI, nous avons pu enrichir la gamme de matériau de passivation étudiés. Les résultats présentés dans ce chapitre sont donc le fruit d'une collaboration fructueuse entre recherche académique et recherche industrielle. N'ayant jamais étudié auparavant la détection de gaz avec les NN, il a été nécessaire durant les trois années de thèse de démontrer la faisabilité d'une telle mesure lors d'étude préliminaires présentées dans le paragraphe V.2, de rendre nos technologies compatibles avec les microplaques chauffantes, d'optimiser les matériaux et de mener les tests de détection.

VI.1 Composition de l'haleine

L'haleine expirée par un être humain présente une composition complexe qui évolue en fonction des comportements, comme le tabagisme ou la consommation d'alcool, mais aussi de la physiologie, par exemple le suivi d'un régime particulier ou l'hypoglycémie chez un patient diabétique. Ainsi en suivant la composition de l'haleine, ou au minimum la teneur en un élément donné, il est possible de suivre l'état de santé d'un patient, ou comme dans le cas des alcotests, sa consommation d'alcool. Dans le cadre du projet, nous souhaitons suivre le taux d'acétone, marqueur potentiel d'une hypoglycémie dans le cadre du diabète. La difficulté principale associée à ces capteurs de gaz réside dans leur sélectivité, c'est-à-dire leur capacité à être sensible uniquement au gaz cible.

Le tableau VI.1 présente une vue d'ensemble des principaux gaz présents dans l'air expiré par un humain, leurs concentrations typiques ainsi que des valeurs plafonds qui peuvent être atteintes lors de conditions particulières. Les choix des concentrations de chaque gaz des études de ce chapitre ont été réalisés à partir de ces données.

TABLEAU VI.1: *Composition de l'haleine*

<i>Gaz</i>	<i>Concentration normale</i>	<i>Concentration maximum</i>	<i>Remarques</i>	<i>Plage de concentration intéressante à tester</i>	<i>Référence</i>
<i>Acétone</i>	400 ppb	> 20 ppm	La concentration en acétone peut augmenter au-delà de 20 ppm en cas d'hypoglycémie	0,5-30 ppm test 0.5-10 (masse)	[AMANN et al. 2014]
<i>Ethanol</i>	100-200 ppb	50 ppm	La concentraion en éthanol peut augmenter au delà de 50 ppm après consommation d'alcool	1-5 ppm test 5 ppm(masse)	[RIGHETTONI et al. 2012; DI NATALE et al. 2014]
<i>Oxyde nitrique (NO)</i>	20 ppb	> 50 ppb	Une grande concentration de NO peut indiquer une inflammation des voies respiratoires. NO réagit très rapidement avec O ₂ pour former NO ₂	50 ppb (NO ₂) test 0,1 ppm(masse)	[RIGHETTONI et al. 2012; DI NATALE et al. 2014]
<i>Dihydrogène</i>	<16 ppm	40 ppm	La concentration maximum de H ₂ dans l'haleine permet de déterminer la surcroissance de la flore intestinale et l'intolérance aux carbohydrates ou au lactose	5-20 ppm test 20 ppm(masse)	[GHOSHAL 2011]
<i>Monoxyde de carbone (CO)</i>	0-4 ppm	30 ppm	Une concentration atteignant 30 ppm peut indiquer un individu fumeur ou une intoxication au CO	10-30 ppm	[MATHEW et al. 2015; GARDNER et al. 2016]
<i>Méthane (CH₄)</i>	2-5 ppm	20 ppm	Une augmentation de la concentration de CH ₄ peut être due au métabolisme des carbohydrates par la flore intestinale	10-20 ppm test 30 ppm	[GHOSHAL 2011; MATHEW et al. 2015; GARDNER et al. 2016]
<i>Ammoniac</i>	10 ppb	1 ppm	Une concentration supérieure à 1 ppm peut indiquer une défaillance du foie		[DI NATALE et al. 2014]
<i>Eau (%RH)</i>	90-95			50-90	[FERRUS et al. 1980]
<i>CO₂ (%)</i>	4-5				[DHAMI et al. 2003]
<i>O₂ (%)</i>	13-16				[DHAMI et al. 2003]
<i>N₂ (%)</i>	74				[DHAMI et al. 2003]

VI.2 Formation des capteurs

Dans cette partie, nous présentons tout d'abord les microplaques chauffantes développées par AMS-UK, puis nous abordons les stratégies mises en place pour intégrer les NN à la surface de ces microplaques chauffantes et leur mise en boîtier pour l'étude de la détection de gaz. En effet, il est important de rappeler que AMS-UK produit les plaques chauffantes par milliers sur des plaquettes de 150 mm, tandis que nous travaillons au niveau du laboratoire avec des surfaces de l'ordre du cm^2 .

VI.2.1 Microplaques chauffantes AMS-UK

Tous les capteurs d'acétone produits pour cette étude sont basés sur des dispositifs MEMS industriels fabriqués par AMS-UK qui sont formés de micro-plaques chauffantes de $800 \mu\text{m}$ de côté et composées de trois éléments comme présenté sur la figure VI.1.a et VI.1.b : (i) les électrodes interdigitées (IDA) sur lesquelles le matériau sensible doit être déposé, (ii) une membrane permettant le confinement de la chaleur et une localisation de la zone de chauffage au niveau du matériau sensible et (iii) les contacts déportés permettant d'alimenter la plaque chauffante et de suivre la résistance électrique du matériau sensible. Le principe de fonctionnement de ce MEMS repose sur deux circuits électriques. Le premier circuit permet d'alimenter la microplaque chauffante située sous les électrodes interdigitées. Afin de localiser le chauffage et diminuer les pertes thermiques, la face arrière du substrat est gravée jusqu'à l'obtention d'une membrane qui est un très mauvais conducteur thermique. Le deuxième circuit permet la mesure du courant entre les électrodes interdigitées. La distance inter-électrode est de $10 \mu\text{m}$ sur une surface active de $0,13 \text{ mm}^2$ (soit $200 \mu\text{m}$ de diamètre). Ce type de dispositif est fabriqué selon des procédés décrits par SANTRA et al. 2015 et ils sont utilisés dans ce travail sur une gamme de température allant de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ à $370 \text{ }^\circ\text{C}$. Par ailleurs, après intégration du nanonet, les microplaques chauffantes sont mises dans un boîtier To-46, présenté sur la figure VI.1.c qui permet ensuite de mener les tests de détection de gaz.

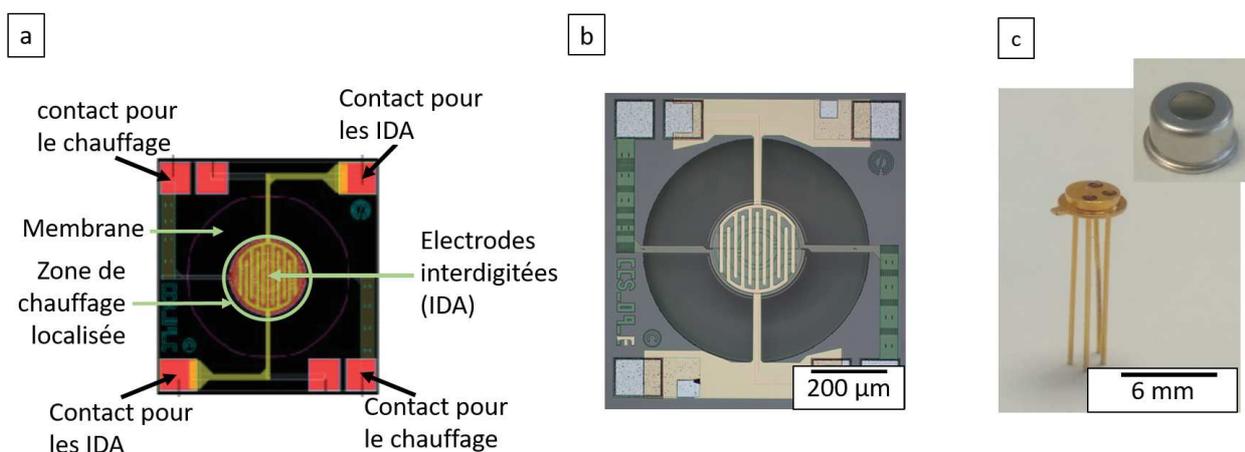


FIGURE VI.1: a) Représentation schématique d'une plaque chauffante, b) image optique correspondante et c) image optique du boîtier To-46 utilisé lors des tests de détection de gaz.

Pour ce travail, les microplaques chauffantes nous ont été livrées sous deux formats : les puces (Figure VI.2.a) et les dispositifs mis en boîtiers ouverts (Figure VI.2.b). Une puce est une petite partie d'une plaquette de 150 mm de diamètre et est composée de cent microplaques chauffantes pour une surface d'environ 1 cm^2 . Le deuxième format est un boîtier ouvert contenant une microplaque chauffante unique avec report des électrodes sur l'extérieur du boîtier. Ce format dit de dispositif mis en boîtier ouvert présente une longueur d'environ 2 mm pour une largeur et une épaisseur de 1 mm.

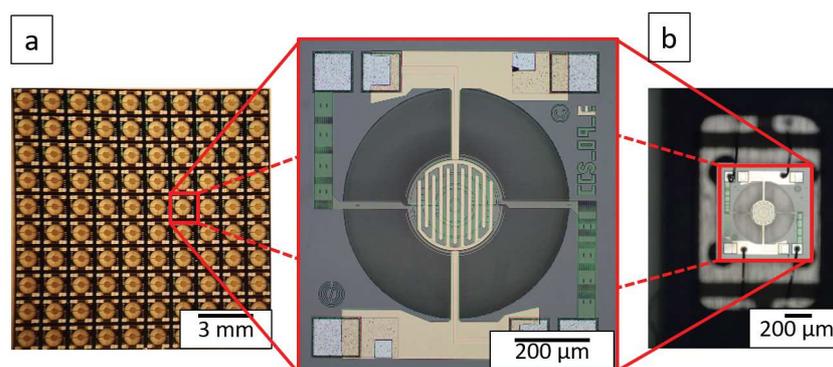


FIGURE VI.2: Images optiques des microplaques chauffantes présentées sous le format a) d'une puce de 1 cm^2 et b) d'un dispositif mis en boîtier ouvert.

VI.2.2 Intégration des nanonets

Au vu des particularités des deux formats utilisés dans ce travail, une première étude a porté sur la bonne intégration du nanonet sur chacun d'entre eux. Pour ce faire, la filière de formation des capteurs basée sur chaque type de substrat est tout d'abord détaillée avant d'explicitier les conditions de transfert du nanonet.

VI.2.2.1 Dispositifs mis en boîtiers ouverts

Afin de replacer l'étape de transfert dans la fabrication du capteur à partir de dispositifs mis en boîtiers ouverts, la figure VI.3 détaille tout d'abord l'ensemble de la filière de fabrication des dispositifs mis en boîtiers ouverts à base de nanonets de ZnO ainsi que le temps nécessaire à chacune des étapes. Ainsi, une première étape réalisée par AMS consiste à préparer les dispositifs puis à les envoyer à notre équipe. Les nanonets sont ensuite transférés de leur membrane de filtration à la microplaque chauffante. L'ensemble est renvoyé à AMS pour poursuivre la procédure de mise en boîtier To-46 (Figure VI.1.c). Enfin, les capteurs ainsi formés sont caractérisés par AMS-UK sur leur banc de test de gaz. La filière complète prend alors environ 4 mois en comptant l'exploitation des résultats.

Bien que leur petite taille rende le transfert du NN très difficile, nous avons fait le choix de commencer à travailler avec les substrats mis en boîtiers ouverts afin d'obtenir rapidement, après 3 mois environ, des résultats. Nous verrons en effet que la filière mise en place pour les puces prend plus de temps. Cela constitue la boucle de test rapide dans le but de valider la faisabilité de ce concept.

Ainsi, pour la première étude, les nanonets de ZnO ont été transférés sur la face ouverte d'un dispositif mis en boîtier ouvert selon l'enchaînement d'étapes présenté sur la figure VI.4. Toute la difficulté réside ici dans le dépôt de filtre de quelques mm^2 dans

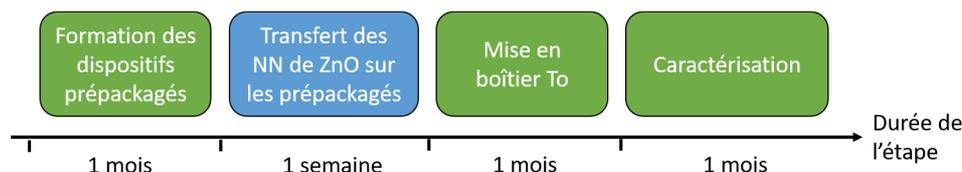


FIGURE VI.3: Représentation schématique de la filière d'intégration pour un dispositif mis en boîtier ouvert. Les étapes en vert sont les étapes réalisées par AMS et celle en bleu est réalisée au laboratoire.

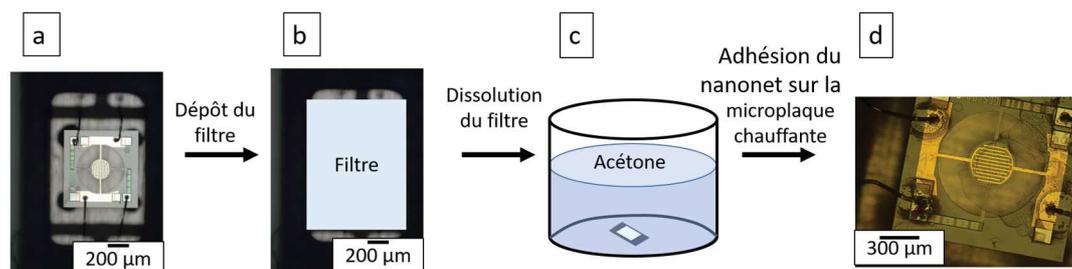


FIGURE VI.4: Représentation schématique du processus de transfert de nanonets sur des dispositifs mis en boîtiers ouverts.

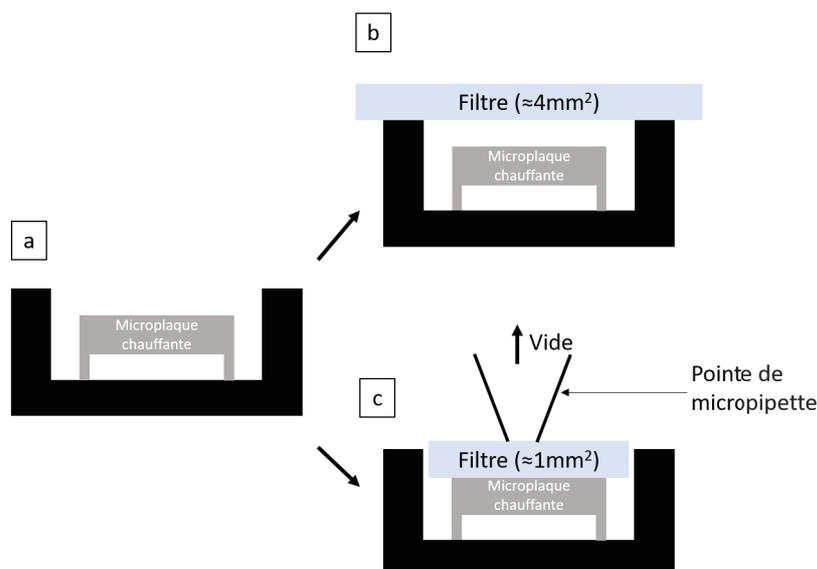


FIGURE VI.5: Représentation schématique d'un dispositif mis en boîtier ouvert vu de côté a) avant dépôt du filtre et après dépôt du filtre b) avec une pince et c) à l'aide d'une pointe de micropipette.

l'ouverture du substrat mis en boîtier ouvert. Ainsi, la figure VI.5 illustre plus particulièrement ce procédé de dépôt du nanonets sur ce type de substrat. Deux procédés ont été testés. Tout d'abord le simple dépôt du nanonets sur le dispositif au moyen d'une précelle (Figure VI.5.b). Afin d'assurer une bonne manipulation, les morceaux de filtre sont au minimum de 4mm^2 . Cependant, la taille du filtre est alors supérieure à la taille de l'ouverture du dispositif mis en boîtier ouvert et il est impossible de déposer le nanonets au contact de la microplaque chauffante. Dans ce cas, le filtre n'adhère pas au substrat et lors de sa dissolution, les NFs se dispersent dans l'acétone. La deuxième méthode dévelop-

pée commence alors par la découpe d'un morceau de filtre d'environ 1 mm^2 , c'est-à-dire à une dimension inférieure à l'ouverture du dispositif mis en boîtier ouvert. Une pièce individuelle est ensuite manipulée à l'aide d'une pipette connectée à une pompe à vide pour la transférer sur la microplaque chauffante (Figure VI.5.c). Enfin, l'ensemble (filtre et dispositif mis en boîtier ouvert) est immergé dans de l'acétone pendant 35 minutes dans le but de dissoudre la membrane en nitrocellulose. Contrairement au protocole de transfert présenté en II.2.2, ce processus est coûteux en temps, en plus de demander une manipulation prudente. Il n'est évidemment pas compatible avec le cahier des charges d'un processus industriel mais il a permis une première étude de faisabilité du détecteur de gaz.

VI.2.2.2 Puces

Les puces sont des substrats de 1 cm^2 découpés spécifiquement pour ce travail à partir de plaquettes de 150 mm avant d'être envoyés au laboratoire. La figure VI.6 présente la filière de fabrication des capteurs de gaz à NN à partir de puces ainsi que le temps nécessaire à chaque étape. Après la découpe des puces, le nanonet est transféré sur ce substrat par la méthode présentée au chapitre II (Paragraphe II.3.1, p.40) et rappelée dans le paragraphe suivant. Vient ensuite une étape optionnelle de passivation du NN réalisée au laboratoire LMGP ou au CEA-LETI. Les substrats sont renvoyés à AMS qui sous-traite la découpe des microplaques chauffantes à une entreprise spécialisée. AMS les met dans le même type de boîtier que les dispositifs mis en boîtiers ouverts (To-46). Enfin, les dispositifs sont caractérisés sous gaz. L'ensemble de ces étapes demande environ 6 mois.

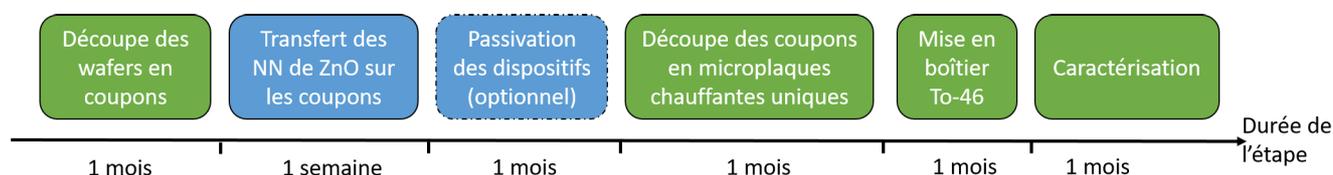


FIGURE VI.6: Représentation schématique de la filière d'intégration sur une puce. Les étapes en vert sont les étapes réalisées par AMS en Angleterre ou en Allemagne et celles en bleu sont réalisées dans le laboratoire LMGP ou au CEA-LETI.

La figure VI.7 rappelle les points clés de la deuxième approche d'intégration. Cette méthode est adaptée à un environnement industriel car les nanonets sont transférés directement sur les substrats issus de la chaîne de production. Pour simplifier notre travail au laboratoire et limiter la consommation des nanofils, le choix a été fait d'utiliser des puces de 1 cm^2 mais chaque étape serait transposable à l'échelle d'un substrat de 150 mm de diamètre.

Dans notre cas, les plaquettes industrielles sont découpées en puces de 1 cm^2 (Figure VI.7.a : environ 100 microplaques chauffantes sur chaque puce) qui ont été directement employées comme substrat pour le transfert des nanonets. Expérimentalement, une surface d'environ $0,75 \text{ cm}^2$ de nanonets sur membrane de filtration est découpée et transférée sur la puce (Figure VI.7.b). Ce dernier est ensuite immergé dans l'acétone pendant 35 min pour dissoudre le filtre en nitrocellulose et laisser le réseau de nanofils sur les microplaques chauffantes.

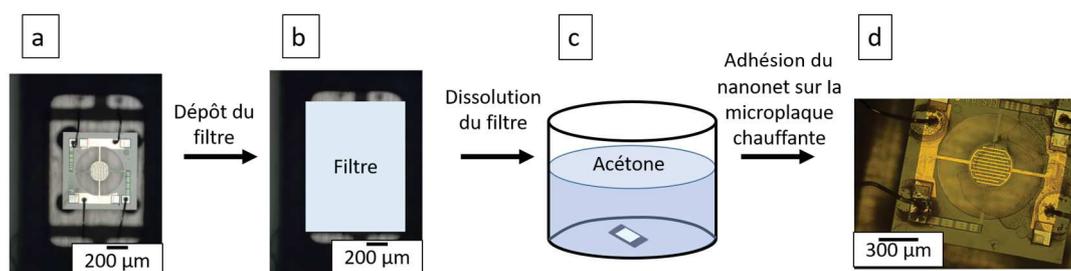


FIGURE VI.7: Schéma représentatif du transfert du nanonet sur des puces.

VI.3 Etudes préliminaires¹

Les études préliminaires présentées ici nous ont permis de valider étape par étape les éléments nécessaires à la mise en place de l'étude plus approfondie du capteur. Ainsi, dans un premier temps, nous avons vérifié que la filière maintient l'intégrité mécanique et électrique du MEMS. Puis nous avons testé, par la boucle rapide, la réponse à l'acétone en faible concentration et sous atmosphère sèche. Enfin, sur les puces, nous avons étudié la stabilité des différents matériaux sensibles, NN de ZnO et ZnO passivés par AZO et SnO₂ tout en nous intéressant au rôle joué par la température de chauffe et l'humidité. Pour toutes les mesures, la microplaque chauffante fonctionne en régime continu afin d'obtenir la température souhaitée par la relation entre la température et la tension appliquée (Annexe I, p.197). Enfin, pour un semi-conducteur de type n, la réponse, S , à un gaz est déterminée par le rapport R_a/R_g pour un gaz réducteur et R_g/R_a pour un gaz oxydant. R_a et R_g sont respectivement les valeurs de résistance mesurées en présence d'air ou de gaz. La mesure a été faite par AMS-UK dans leur banc de test.

VI.3.1 Compatibilité du procédé d'intégration

Avant de pouvoir initier des études plus approfondies de détection de gaz par les dispositifs, plusieurs points sont à vérifier après transfert des nanonets sur les microplaques chauffantes au niveau de la compatibilité mécanique mais aussi électrique entre les deux éléments.

VI.3.1.1 Compatibilité mécanique

Au début de cette collaboration avec AMS-UK, le principal questionnement concernait la compatibilité du dispositif MEMS avec la méthode de transfert et notamment sa résistance lors de l'immersion dans un bain d'acétone puis lors du séchage sous flux d'azote. Nous craignons la rupture de la membrane. La figure VI.8 présente les images MEB d'une membrane après application du protocole de transfert du nanonet (Figure VI.7) pour une zone avec (Figure VI.8.b) et sans (Figure VI.8.a) nanonet. La membrane est bien distincte du reste du dispositif notamment en raison du contraste dû à un effet de charge. Cet effet n'est d'ailleurs plus visible en présence des nanonets qui sont conducteurs et évacuent les charges mais la membrane reste tout de même visible. L'intégrité de la membrane après dépôt du nanonet est ainsi démontrée.

1. Une partie des résultats issus de cette étude a été publiée (Fanny MORISOT et al. 2019)

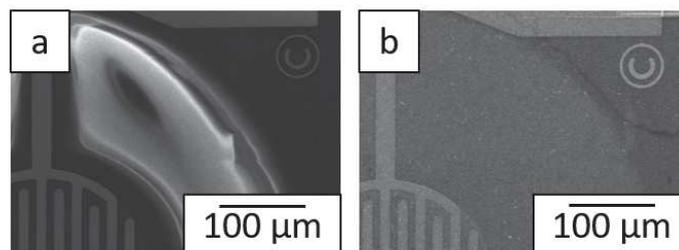


FIGURE VI.8: Images MEB d'un dispositif MEMS après application du protocole de transfert du nanonet a) sur une zone sans nanonet et b) sur une zone avec nanonet.

Une deuxième interrogation portait sur l'adhésion des nanofils à la surface du MEMS. En effet, les nanofils sont déposés directement sur les électrodes, il était alors légitime de se demander si le NN restait suspendu au-dessus du MEMS ou s'il se courbait de sorte à épouser la topologie de la surface. Par étude au MEB de la surface et de la tranche d'une découpe FIB d'un échantillon, il est possible de conclure que le nanonet est bien en contact avec la surface du MEMS, comme cela est illustré sur la figure VI.9.

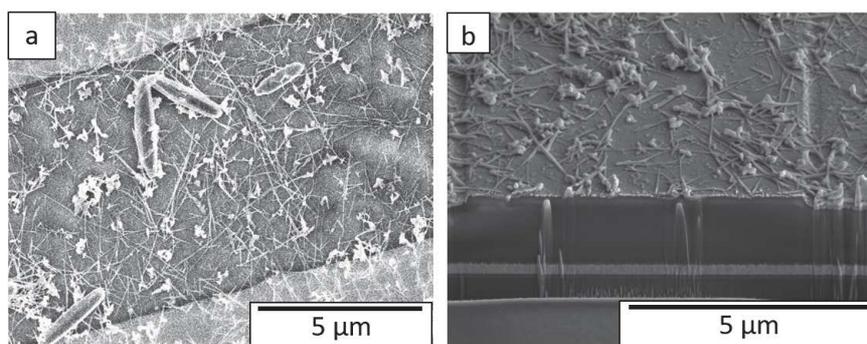


FIGURE VI.9: Images MEB de nanonet déposé sur micro-plaque chauffante a) vue de dessus et b) vue de côté sur la tranche d'une découpe par sonde ionique focalisée.²

Enfin, la dernière étude de compatibilité mécanique avait pour objectif de s'assurer que la présence du NN en surface du MEMS ne modifiait en rien le processus de découpe laser nécessaire à l'individualisation des microplaques chauffantes préalable à leur mise en boîtier. Le risque potentiel associé à la présence du NN tient à la texturation de la surface par les NFs sur le tracé de découpe. En effet, le faisceau laser pourrait subir une déviation empêchant la bonne réalisation de la découpe. Afin de vérifier que tel n'est pas le cas, les échantillons ont été observés au microscope optique avant et après découpe laser et les images issues de cette étude sont présentées en figure VI.10. Par comparaison entre les deux états, on peut observer que les micro-plaques chauffantes ne sont pas détériorées. De plus, les profils de découpe sont bien nets ce qui démontre l'influence minimale de la présence du nanonet lors de la séparation des microplaques chauffantes.

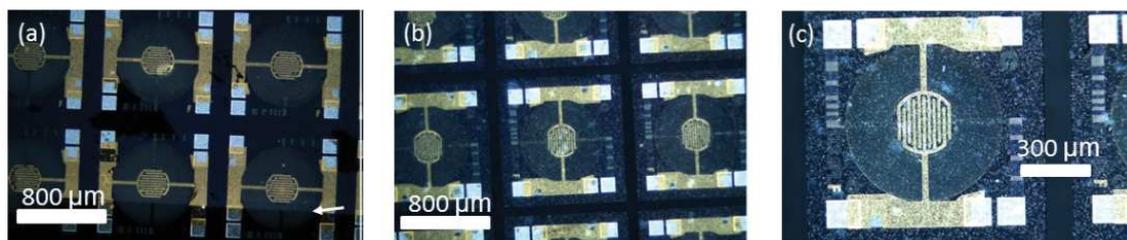


FIGURE VI.10: Images optiques de puces après transfert du nanonet et a) avant séparation des plaques chauffantes par découpe laser et b) après séparation avec c) un zoom sur une microplaque chauffante. La flèche sur la figure a présente la limite du nanonet.²

VI.3.1.2 Compatibilité électrique ²

Le dernier point de compatibilité à vérifier concerne le fonctionnement des dispositifs formés par le NN déposé sur les électrodes ainsi que celui des microplaques chauffantes en présence du NN. En effet, deux éléments importants sont à prendre en compte : (i) les électrodes de contact se trouvent sous la nanonet et (ii) le nanonet est déposé sur toute la surface du MEMS. Jusqu'à présent, lors de la fabrication de dispositifs à NN, l'électrode est déposée en surface du NN de sorte à ce que le métal enrobe les NFs, garantissant ainsi une bonne injection des charges des électrodes dans le nanonet. Dans le cas présent, l'électrode se trouve sous le nanonet et l'injection des charges peut se faire uniquement à l'interface NF/métal, ce qui au mieux augmente la résistance de contact et au pire, empêche le passage du courant et constitue le premier risque. Le second risque est l'apparition d'un court-circuit au niveau des contacts de la microplaque chauffante qui se trouvent eux aussi en surface du MEMS sous le NN. Ainsi, il serait possible que le courant circule par le NN au lieu de passer dans la résistance de chauffe empêchant alors le contrôle de la température. Dans un premier temps, une étude expérimentale a permis de vérifier le bon fonctionnement du circuit de chauffage après transfert du nanonet.

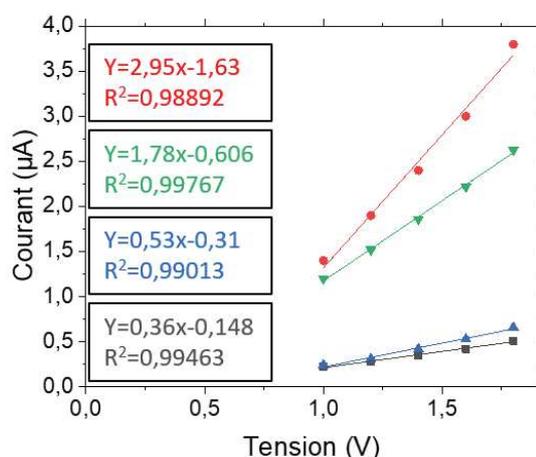


FIGURE VI.11: Mesures courant-tension de quatre dispositifs après intégration de NN de ZnO à une température de 470 °C.

2. Etude réalisée par C. Zuliani et J. Luque à AMS-UK.

Dans un deuxième temps, les dispositifs en surface des MEMS ont été testés électriquement. Ces dispositifs sont en fait dix résistances de distance inter-électrode de $10 \mu\text{m}$ et de largeur $200 \mu\text{m}$ en parallèle. Les caractéristiques courant-tension, réalisée chez AMS-UK, pour une température de $470 \text{ }^\circ\text{C}$ appliquée grâce à la microplaque chauffante, sont présentées sur la figure VI.11. Quatre dispositifs ont ainsi été testés. On observe une forte dispersion du courant qui peut être due à la difficulté de transférer le nanonet sur les substrats mis en boîtiers ouverts. Malgré tout, les caractéristiques sont bien linéaires et la résistance équivalente est de l'ordre du $\text{M}\Omega$. A titre de comparaison les dispositifs pour une longueur de canal de $100 \mu\text{m}$ au lieu de $10 \mu\text{m}$ avec le contact par-dessus présentent le même ordre de grandeur de résistance. Ainsi, pour une distance inter-électrode équivalente, la résistance des NNs transféré sur les MEMS est plus importante. Ce phénomène provient probablement d'un mauvais contact entre les électrodes et les nanofils à cause du métal de l'électrode, l'or, qui ne permet pas d'avoir un contact ohmique avec l'oxyde de zinc mais aussi de la morphologie du dispositif avec la prise de contact du nanonet par en-dessous.

En conclusion, l'ajout de nanonets en surface du MEMS ne nuit pas au fonctionnement de la microplaque chauffante et bien que le contact soit pris par dessous, les dispositifs fonctionnent de manière satisfaisante.

VI.3.2 Réponse à l'acétone

Les premiers tests de réponse à l'acétone ont été effectués sur les dispositifs mis en boîtiers ouverts selon la séquence détaillée dans le tableau VI.2 après transfert d'un nanonet de densité $9,6 \cdot 10^8 \text{ NF}\cdot\text{cm}^{-2}$. En raison de la complexité du transfert du NN dans l'ouverture du boîtier, le taux de réussite est très faible et seulement un dispositif sur 16 s'est avéré fonctionnel. Ainsi, la figure VI.12.a présente l'évolution de la résistance de ce chemirésistor fonctionnel pendant un recuit à une température de $370 \text{ }^\circ\text{C}$ (soit $1,6 \text{ V}$) sur la microplaque chauffante en présence d'air sec. Cette évolution de résistance sans changement d'atmosphère est définie comme étant la ligne de base de notre dispositif. La résistance augmente tout d'abord significativement après mise en route du microchauffage, un maximum est atteint après 15 min avant qu'elle ne redescende doucement, sans stabilisation.

TABLEAU VI.2: Séquence de gaz utilisée pour la mesure de dispositifs mis en boîtiers ouverts. Tout le test a été réalisé pour une température de chauffe localisée de $370 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nom	Gaz	Concentration (ppm(masse))	Humidité (%RH)	Nb injection	Durée de l'exposition (min)
Recuit	Air	-	0	-	130
Cycle 1	Air	-	0	-	60
	Acétone/Air	1,5/-	0	$(1/1) \times 3$	15/15
Cycle 2	Air	-	0	-	60
	Acétone/Air	1,5/-	0	$(1/1) \times 4$	15/15

Les mécanismes sous-jacents de ce comportement sont en cours d'exploration. Toutefois, nous supposons que plusieurs phénomènes concurrents sont à considérer. Premièrement, la conductivité de ZnO est due aux lacunes d'oxygènes présentes dans le matériau

et l'exposition du nanonet à l'air à haute température entraîne une réaction entre l'oxygène et les lacunes d'oxygène, ces dernières voient alors leur concentration diminuer dans le matériau. Ceci a pour conséquence de modifier le dopage n du NN de ZnO, ce qui fait varier la résistance, et notamment la fait augmenter par diminution des lacunes d'oxygène. Deuxièmement, le frittage des NFs de ZnO au niveau des jonctions se produit à partir de 350 °C (TERNON et al. 2015 ; DEMES et al. 2016). Le frittage des jonctions se traduit par l'apparition d'un cou transformant l'assemblée de NFs en un matériau polycristallin. Par ailleurs, plus la durée de recuit est importante, plus la taille de cou est grande et meilleur est le transfert de charges entre nanofils (Paragraphe III.1.4.2.2, p.59). Ainsi, la conséquence principale du frittage est une diminution de la résistance électrique du nanonet, d'autant plus grande que le recuit est long. Ceci peut donc expliquer la diminution lente de la résistance dans le temps. Par ailleurs, il ne faut pas négliger la faible stabilité des nanonets de ZnO qui a été abordée dans le paragraphe II.3.3 p.43 et qui pourrait être aggravée à plus haute température.

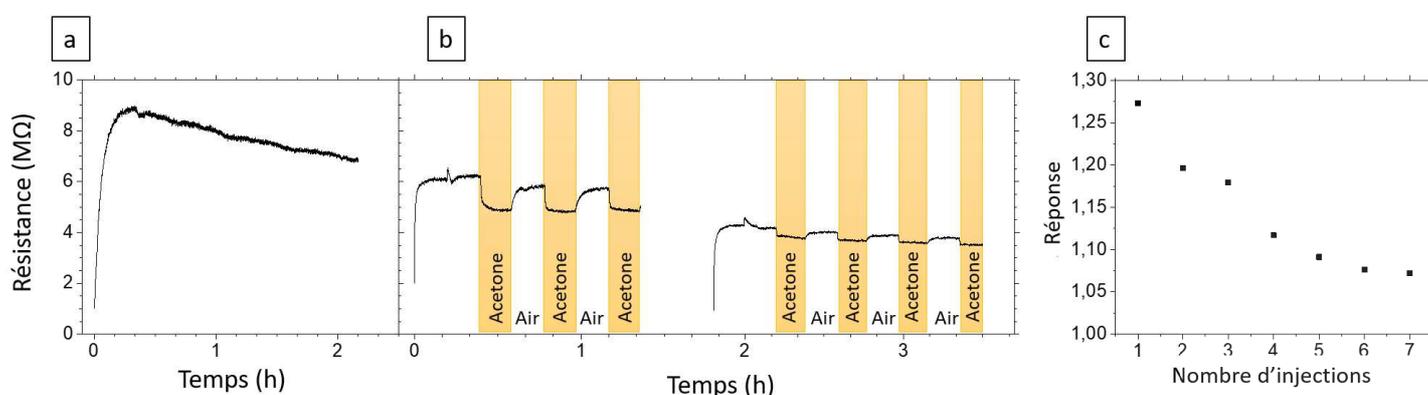


FIGURE VI.12: Réponse en courant d'un dispositif à NN de ZnO maintenu à 370 °C et soumis à deux cycles d'exposition à 1,5 ppm(masse) d'acétone. La premier cycle comporte 3 injections d'acétone et le second quatre. Entre les deux cycles un retour à la température ambiante est imposé. Chaque injection est maintenue pendant 15 min.

L'évolution de la ligne de base étant connue, l'aptitude des nanonets à détecter l'acétone a été testée. La caractérisation sous gaz est réalisée à l'aide d'un banc de test développé et fabriqué par AMS-UK (SANTRA et al. 2015) après une mise en boîtier To-46. La réponse des résistors à base de nanonets de ZnO face à des cycles d'exposition à 1,5 ppm(masse) d'acétone alterné avec de l'air sec est étudiée. Cette concentration en acétone a été choisie pour l'application de l'analyse de l'haleine, qui est le but du projet européen, et en lien avec les exigences relatives à la limite de détection. En effet, les niveaux de concentration d'acétone pour un individu en bonne santé dans une période hors jeûne sont inférieures à 1,5 ppm(masse) (RYDOSZ 2018).

La figure VI.12.b montre la réponse du chemirésistor fonctionnel à l'acétone sur deux cycles d'exposition pour une température de chauffe de 370 °C, un retour à la température ambiante sépare ces deux cycles. Les deux cycles sont respectivement composés de 3 et 4 expositions à 1,5 ppm(masse) d'acétone séparées par des purges d'air. Sur cette figure, à chaque injection d'acétone, une baisse de la résistance est observée, comme cela est attendu pour un semi-conducteur de type n exposé à un gaz réducteur. Puis lors de l'exposition à l'air, la résistance augmente à nouveau. Par conséquent, les NNs de ZnO sont bien sensibles à l'acétone, même à faible concentration. Toutefois, à chaque injection

d'acétone, la variation de résistance, et donc la réponse, diminue, comme cela est présenté sur la figure VI.12.c. Cette dégradation est probablement liée à la combinaison des trois phénomènes décrits précédemment : variation de la concentration de lacunes d'oxygène, frittage des jonctions et dégradation de ZnO.

VI.3.3 Rôle des paramètres morphologiques des NNs de ZnO

La faisabilité de la détection d'acétone ayant été démontrée par la boucle rapide, il a été possible de lancer des études, plus chronophages et coûteuses, sur puces. L'objectif étant alors de déterminer les meilleurs paramètres morphologiques du NN en termes de passivation ou de densité et d'obtenir des premières informations concernant la reproductibilité. Ainsi, un premier lot a permis pour une densité donnée de comparer le NN de ZnO au NN de ZnO passivé AZO. Un deuxième lot a ensuite été choisi pour étudier le rôle de la densité et de la passivation par deux types de SnO₂.

VI.3.3.1 NN de ZnO versus NN de ZnO/AZO

Pour cette étude et comme présenté dans le tableau VI.3, quatre puces ont été réalisées en transférant sur chacun un NN de même densité issu du même filtre. Deux puces sont passivées avec de l'AZO après transfert du nanonet (AZO NN3 et AZO NN4) tandis que les deux autres puces (ZnO NN1 et ZNO NN2) sont laissés tels quels. Les dispositifs ont ensuite été découpés et mis en boîtiers To-46 afin d'effectuer les mesures de détection de gaz. La séquence expérimentale est présentée dans le tableau VI.4.

TABLEAU VI.3: *Récapitulatif des différents dispositifs étudiés pour cette étude. Les paramètres de dépôt d'AZO sont présentés dans le tableau II.1 p.44.*

Référence	Densité (NFs.cm ⁻²)	Épaisseur d'oxyde (nm)	Nb dispositifs mis en boîtier
ZnO NN1	9,6.10 ⁸	-	2
ZnO NN2	9,6.10 ⁸	-	2
AZO NN3	9,6.10 ⁸	11	2
AZO NN4	9,6.10 ⁸	11	2

La figure VI.13.a présente les caractéristiques typiques obtenues, lors de la partie "recuit" de la séquence de gaz, avec et sans passivation AZO. Sur cette figure, l'observation la plus notable concerne l'allure de la résistance à 370 °C qui est très différente des deux autres températures. En effet, pour un recuit à 200 °C et 300 °C, la résistance augmente d'abord rapidement puis ralentit ensuite sa croissance qui tend à se stabiliser après 15 heures dans le cas du recuit à 300 °C. Une fois encore, on suppose ici que cette augmentation de résistance est liée à la baisse de la concentration en lacunes d'oxygène dans le nanonet par réaction l'air. Lors du recuit à 370 °C, la résistance augmente puis décroît, comme observé sur la figure VI.12, avant de se stabiliser après 15 heures de recuit. Comme expliqué auparavant, ce comportement découle probablement de la compétition entre recombinaison des lacunes d'oxygène et le frittage des jonctions, un équilibre étant atteint aux temps très longs (>15 h). Le même comportement est observé indépendamment de la passivation des chemirésistors. Toutefois, les NNs passivés à l'AZO présentent une résistance inférieure. Cette différence a pour origine le fort dopage n de l'AZO qui présente

une conductivité supérieure à celle du ZnO (MORISOT et al. 2019) comme présenté au chapitre III (Paragraphe III.1.4.3.2 p.66).

TABLEAU VI.4: Séquence de gaz utilisée pour la mesure de dispositifs passivés par AZO.

Nom	Température (°C)	Gaz	Concentration (ppm(masse))	Humidité (%RH)	Nb injection	Durée de l'exposition (min)
Recuit	230	Air	-	0	-	1500
	300					
	370					
Acétone sec	230	Air	-	0	-	40
		Acétone/Air	1,5/-	0	(1/1)×4	10/10
	300	Air	-	0	-	40
		Acétone/Air	1,5/-	0	(1/1)×4	10/10
	370	Air	-	0	-	40
		Acétone/Air	1,5/-	0	(1/1)×4	10/10
Recuit humide	370	Air	-	0	-	60

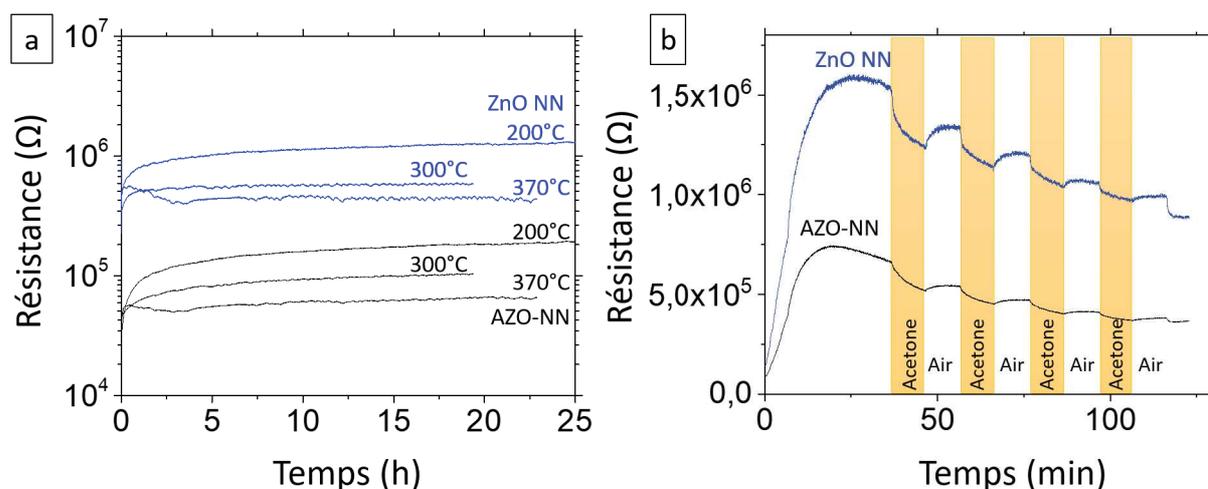


FIGURE VI.13: Réponse en courant de dispositifs ZnO et passivés AZO soumis à a) différentes températures de recuits et b) cinq cycles d'exposition à 1,5 ppm(masse) d'acétone à 370 °C.

La figure VI.13.b présente les caractéristiques typiques de la partie "acétone sec" à 370 °C pour des nanonets avec et sans passivation AZO. Les températures 200 °C et 300 °C ne sont pas présentées car aucune réponse à l'acétone n'a pu être observée. La ligne de base de la résistance suit clairement le même comportement que lors du recuit, augmentation puis décroissance. Comme pour les dispositifs mis en boîtiers ouverts (Figure VI.12), l'exposition à l'acétone s'accompagne d'une chute de la résistance qui recouvre sa valeur lors de l'arrêt de l'exposition. La figure VI.14 présente la réponse à l'acétone (R_a/R_g) des 8 dispositifs étudiés pour chaque injection à l'acétone. A la première injection, les NNs de ZnO sont légèrement plus sensibles (1,2-1,3) que les nanonets passivés à l'AZO (1,1-1,2) à l'exception d'un dispositif qui se comporte très différemment des

autres et que l'on ne considérera pas dans l'analyse. Ainsi, la forte conductivité de l'AZO est probablement à l'origine de cette réponse à l'acétone moindre. Toutefois, à chaque nouvelle injection d'acétone, les NNs de ZnO voient leur réponse décroître tandis que ceux passivés présentent une réponse stable. Ces résultats suggèrent donc que la passivation est une technique intéressante pour la stabilisation de la réponse des dispositifs lors de la détection d'acétone.

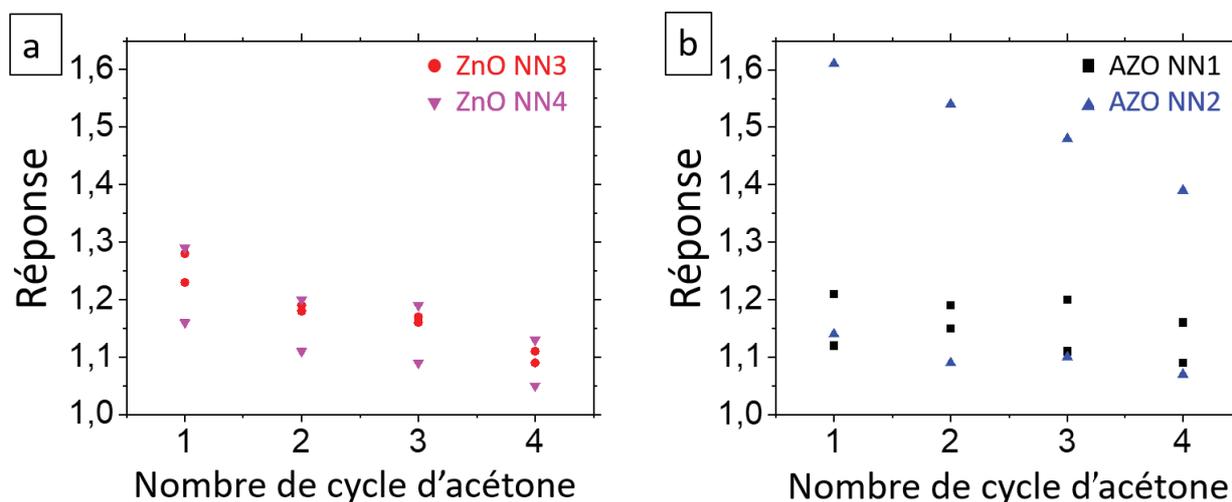


FIGURE VI.14: Réponse de dispositifs ZnO lors d'exposition à 1,5 ppm(masse) d'acétone a) non passivés et b) passivés AZO.

Suite à l'étude à sec, le cycle d'injection sous humidité à 50 % a été initié (Tableau VI.2). Malheureusement, indépendamment de la passivation des nanonets, la résistance est très rapidement devenue trop grande pour permettre une mesure, ce qui signifie que l'humidité couplée à une élévation de température a rapidement dissous les NFs de ZnO comme cela a déjà été observé dans nos précédentes études (Chapitre 2 paragraphe II.3.3.1 et II.3.3.2 p.43-44).

VI.3.3.2 NNs de ZnO versus NNs de ZnO/SnO₂

La passivation AZO n'étant pas satisfaisante nous nous sommes intéressés à la passivation SnO₂ qui présente une meilleure résistance dans le temps face aux interactions avec l'atmosphère (Paragraphe III.1.4.3.3 p.67). Deux types de SnO₂ ont été étudiés, SnO₂(B) peu dopé et SnO₂(C) non dopé (cf tableau VI.5 et paragraphe II.3.3.1 p.43). En parallèle, l'effet de la densité du NN a été exploré. Ainsi, 4 puces ont été préparées, sur chacune d'entre elles 4 dispositifs ont été prélevés et mis en boîtier To-46 pour analyse comme synthétisé dans le tableau VI.5. Une fois encore, les couches de passivations ont pu être déposées par collaboration avec le CEA-LETI³.

La séquence expérimentale utilisée pour l'étude de la réponse est présentée dans le tableau VI.6, elle représente un cycle d'exposition. Un total de 17 cycles a été effectué. La température de test de détection d'acétone a cette fois été fixée à 370 °C, seule température ayant permis la détection d'acétone par les dispositifs sans passivation ou passivés par AZO.

3. Les couches de passivations ont été déposées par T. Maïndron et C. Montemont.

TABLEAU VI.5: Récapitulatif des différents dispositifs étudiés passivés par SnO_2 .

Référence	Densité (NFs.cm^{-2})	Oxydant (ALD)	Épaisseur d'oxyde (nm)	Nb dispositifs mis en boîtier
B_{low}	5.10^8	H_2O_2	6	4
C_{high}	$9,6.10^8$	H_2O	6	4
C_{low}	5.10^8	H_2O	6	4
<i>bare</i>	5.10^8	-	-	4

TABLEAU VI.6: Séquence de gaz utilisée pour la mesure d'échantillons passivés par SnO_2 et non passivés. Chaque injection de gaz a été répétée cinq fois pour chaque humidité testée (0 et 50 %RH) puis purgée avec de l'air. Un cycle contient donc 10 injections d'acétone séparées en cinq injections sous atmosphère sèche et cinq sous atmosphère humide. Tout le test a été réalisé pour une température de chauffe de 370 °C. L'expérience compte 17 cycles identiques, soit une durée totale de 90 h de mesure en continu.

Nom	Gaz	Concentration (ppm(masse))	Humidité (%RH)	Nb in- jection	Durée de l'exposition (min)	
Cycle	Partie sèche	Air	-	0	-	60
		Acétone/Air	2/-	0	(1/1)×5	15/15
	Partie humide	Air	-	50	-	60
		Acétone/Air	2/-	50	(1/1)×5	15/15

La figure VI.15 présente ainsi l'évolution typique de la résistance de chaque type de dispositif en fonction du temps suivant la séquence de gaz développée précédemment et répétée sur 17 cycles. Tout d'abord, une augmentation de la réponse sous atmosphère sèche après la première exposition sous 50 %RH est observée uniquement pour les dispositifs passivés indépendamment du type de SnO_2 ou de la densité du nanonet. Le phénomène est probablement lié à une action irréversible de l'humidité sur la surface de la couche de passivation comme la formation de groupement hydroxyle (C. O. PARK et al. 2003).

Afin de permettre une exploitation plus fine des données, nous nous sommes intéressés à deux cas particuliers. Tout d'abord, nous avons regardé l'évolution de la réponse de chacun des dispositifs pour les 5 injections sous atmosphère sèche (Figure VI.16) et sous atmosphère humide (Figure VI.17) du douzième cycle. Un zoom sur le douzième cycle du B_{low} est présenté sur la figure VI.15. Puis, nous avons étudié l'évolution de la réponse de chacun des dispositifs lors de la première injection d'acétone sur les 17 cycles pour l'atmosphère sèche (Figure VI.18) et l'atmosphère humide (Figure VI.19). Nous allons détailler ces résultats par la suite.

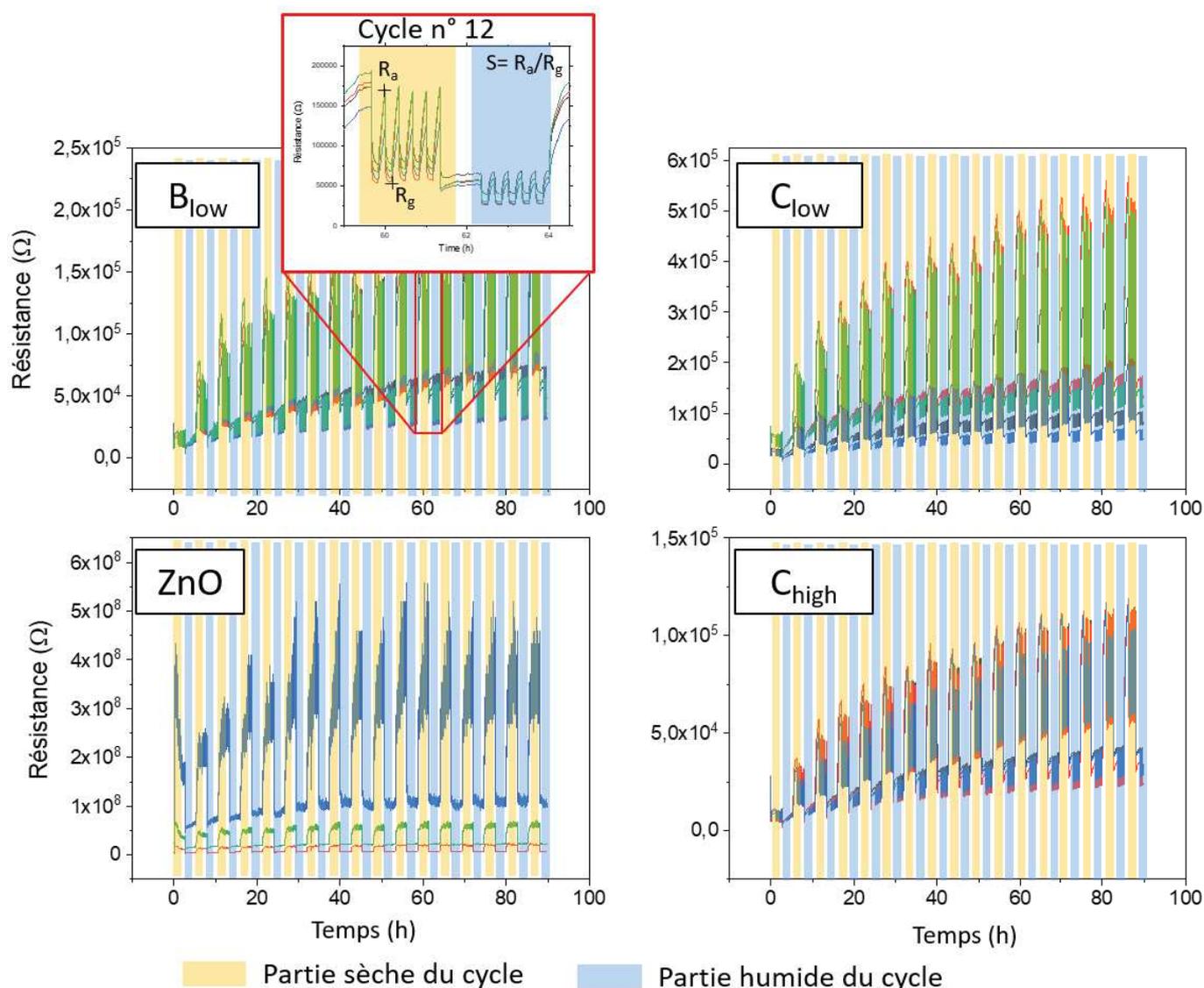


FIGURE VI.15: Evolution de la résistance pour toute la durée de l'étude de l'influence des cycles d'exposition à 2 ppm(masse) d'acétone sur les différents dispositifs étudiés a) B_{low}, b) C_{low}, c) bare et d) C_{high}.

VI.3.3.2.1 Etude de la réponse des dispositifs sur le douzième cycle d'exposition

Ainsi, la figure VI.16 présente l'évolution de la réponse sous atmosphère sèche pour cinq injections successives à 2 ppm(masse) d'acétone pour tous les dispositifs testés lors du douzième cycle d'exposition. Pour tous les dispositifs passivés, la réponse à la première injection à l'acétone de détection est toujours meilleure. Cette réponse décroît et se stabilise à partir de la troisième injection. Par ailleurs, la détection de la molécule est bien confirmée avec une réponse maximum atteinte (2,5-3,2) pour les dispositifs B_{low}. La réponse du dispositif non passivé est du même ordre de grandeur que lors de l'étude précédente (1,1-1,2).

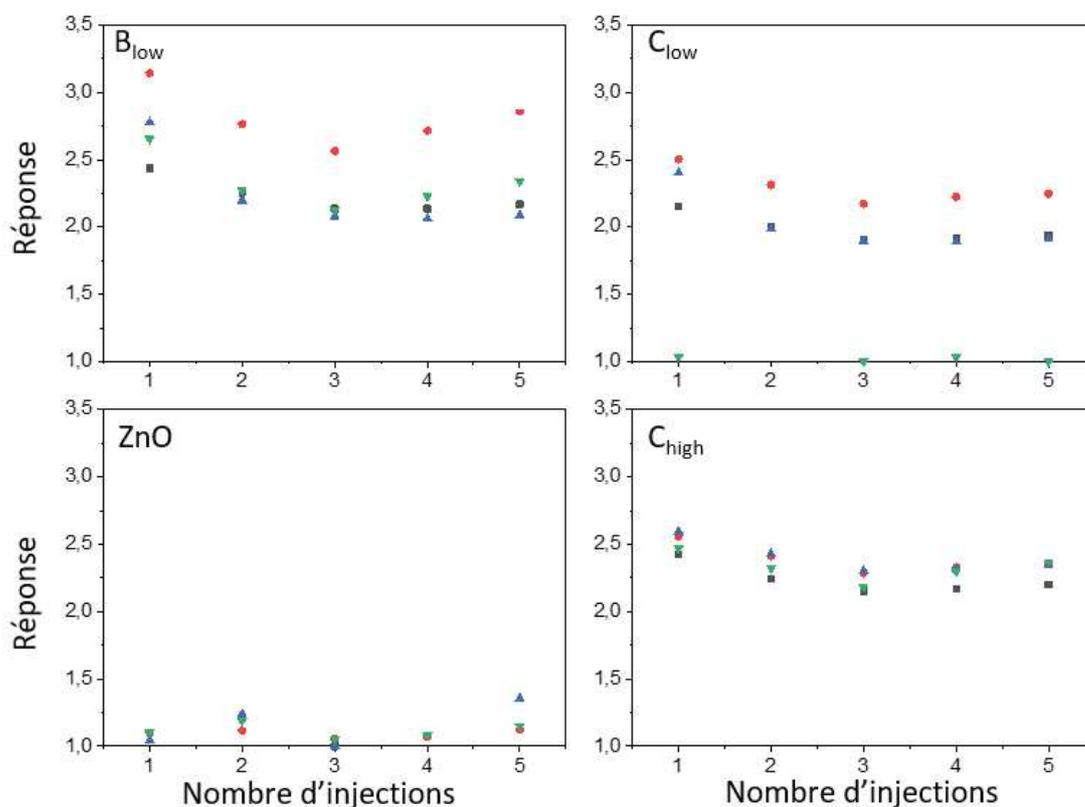


FIGURE VI.16: Evolution de la réponse en atmosphère sèche au fur et à mesure des injections sur le douzième cycle d'exposition à 2 ppm(masse) d'acétone pour les différents dispositifs étudiés a) B_{low} , b) C_{low} , c) ZnO et d) C_{high} .

De même, la figure VI.17 présente les réponses pour tous les types de dispositifs pour 5 injections successives à 2 ppm(masse) d'acétone sous 50 %RH lors du douzième cycle d'exposition. En comparaison avec la réponse sous atmosphère sèche, deux points importants ressortent. D'une part, la réponse est plus faible sous atmosphère humide. Cette différence peut être due à une adsorption d'eau à la surface du capteur qui forme alors une couche épaisse mais discontinue (BEN-DA YAN et al. 1987). La surface accessible pour les molécules d'acétone à détecter est alors réduite ce qui entraîne une réponse moins importante du capteur. D'autre part, la réponse du capteur est stable sur les cinq injections successives pour les dispositifs passivés. Pour les dispositifs non passivés, la réponse du capteur est très faible. Toutefois, il a été possible d'effectuer une mesure contrairement au paragraphe précédent (VI.3.3.1), probablement du fait d'une exposition à l'eau plus courte.

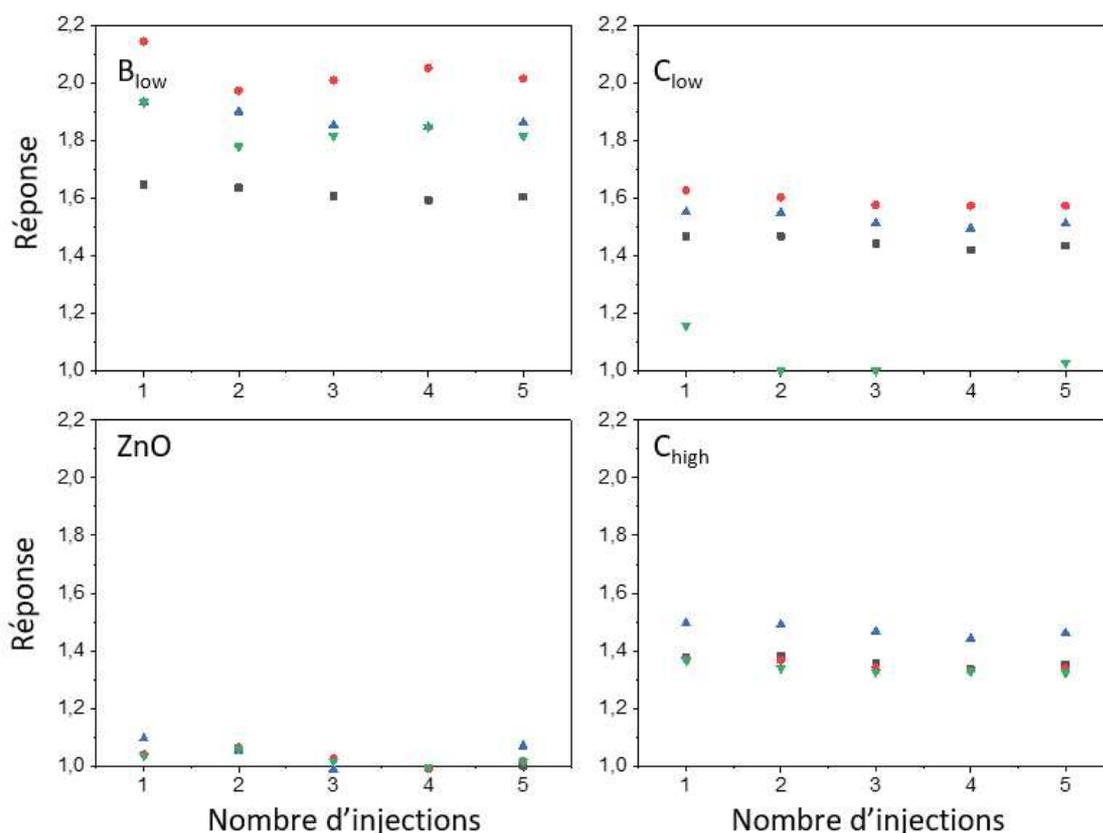


FIGURE VI.17: Evolution de la réponse pour 50 %RH au fur et à mesure des injections sur le douzième cycle d'exposition à 2 ppm(masse) d'acétone pour les différents dispositifs étudiés a) B_{low} , b) C_{low} , c) ZnO et d) C_{high} .

VI.3.3.2 Etude de la réponse des dispositifs à la première injection d'acétone sur l'ensemble des 17 cycles d'exposition

Intéressons-nous maintenant à l'évolution de la réponse lors de la première injection sur l'ensemble des 17 cycles pour l'atmosphère sèche (Figure VI.18) et l'atmosphère humide (Figure VI.19).

Comme on a pu remarquer sur un cycle d'exposition pour les dispositifs passivés, on observe qu'en présence d'humidité la réponse à l'acétone des dispositifs est fortement réduite mais beaucoup plus stable à partir du cinquième cycle. En effet, comme évoqué auparavant, il se produit probablement une modification irréversible de la surface du SnO_2 en présence d'humidité. Quatre cycles seraient donc nécessaires pour finaliser la transformation de la surface. Il a aussi pu être noté sur le douzième cycle que les dispositifs non passivés sont légèrement sensibles à l'acétone sous atmosphère sèche et plus du tout sensibles en présence d'humidité. Par ailleurs, indépendamment de l'atmosphère, le SnO_2 de type B, peu dopé, présente la meilleure réponse à l'acétone tandis que c'est la densité la moins élevée qui permet une meilleure détection pour une passivation donnée. Cependant, les mesures semblent plus homogènes lorsque la densité de NFs est la plus importante.

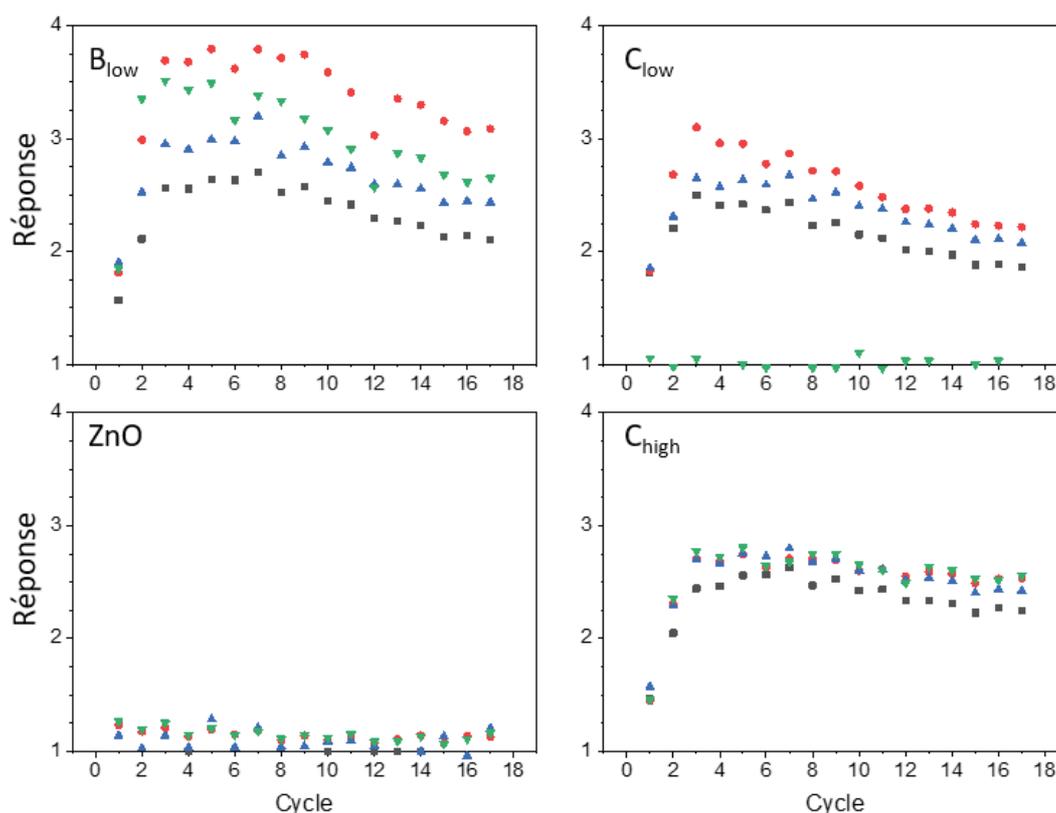


FIGURE VI.18: Evolution de la réponse en une atmosphère sèche à la première injection de 2 ppm(masse) d'acétone en fonction du nombre de cycle d'exposition pour les différents dispositifs étudiés a) B_{low} , b) C_{low} , c) ZnO et d) C_{high} .

En conclusion, nous avons observé l'influence d'expositions successives à 2 ppm(masse) d'acétone sur 17 cycles sur tous les dispositifs sous atmosphère sèche et à 50 %RH. Par comparaison entre les différentes passivations, la passivation B est plus sensible que la passivation C ce qui est probablement dû à sa conductivité plus élevée. Quant à la densité du nanonet, une densité plus importante augmente la reproductibilité de la réponse du capteur mais offre une réponse à l'acétone moindre. Ce résultat est surprenant car on s'attendait à ce qu'une surface développée plus grande, ce qui est le cas lorsque la densité du NN augmente, soit associée à une meilleure réponse. Toutefois, le contact électrique se faisant par le bas, il est possible que seuls les NFs inférieurs participent à la conduction tandis que les supérieurs adsorbent l'acétone, limitant ainsi la réponse électrique à l'acétone.

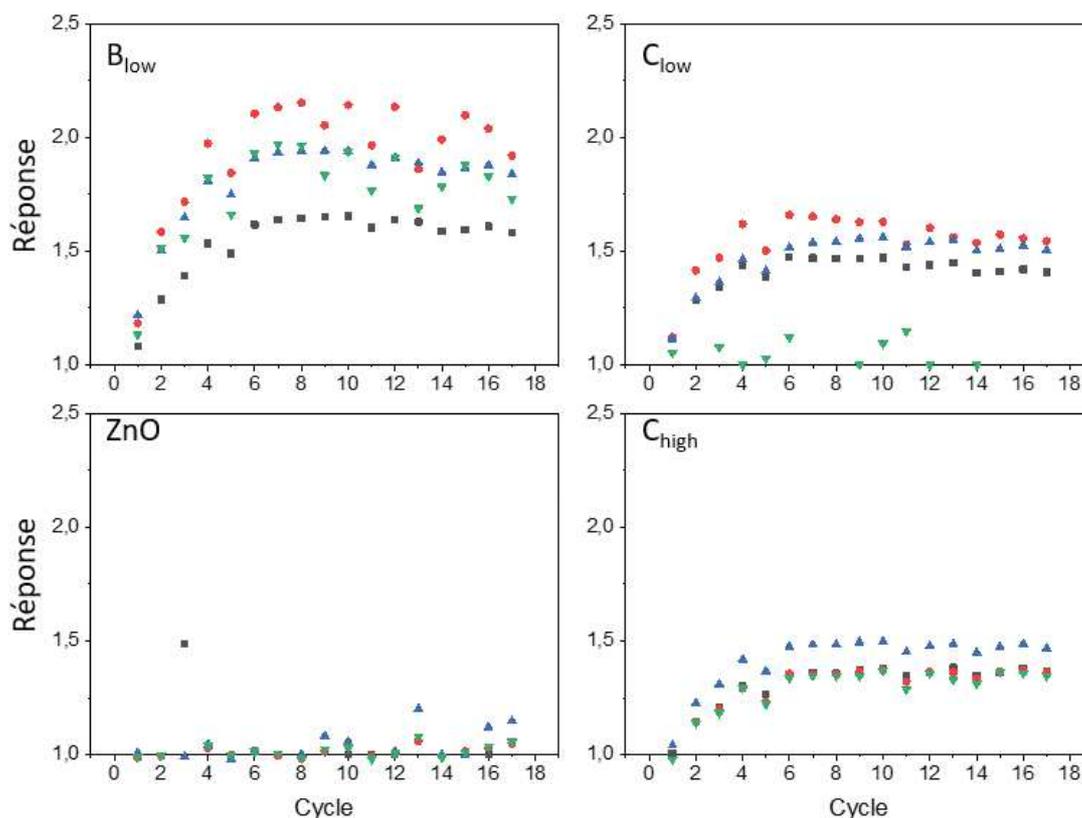


FIGURE VI.19: Evolution de la réponse pour 50 %RH à la première injection de 2 ppm(masse) d'acétone en fonction du nombre de cycle d'exposition pour les différents dispositifs étudiés a) B_{low} , b) C_{low} , c) ZnO et d) C_{high} .

VI.3.4 Conclusion

Les résultats comparatifs entre les nanonets de ZnO non passivés et passivés par AZO et SnO₂ ont mis en évidence une meilleure performance des dispositifs passivés par SnO₂ qui présentent par ailleurs les meilleures réponses de détection au niveau de la réponse et de la stabilité. La passivation AZO a mis en évidence une influence de la température sur la détection d'acétone mais l'intégrité des dispositifs n'est pas conservée lors du passage en atmosphère humide. La passivation SnO₂ a quant à elle montré une influence de la conductivité de la couche de passivation sur la détection d'acétone. Elle a de plus permis la détection sous atmosphère à 50 %RH sans impact notable sur l'intégrité du dispositif. Par contre, l'influence de la densité du nanonet sur la réponse du capteur n'est pas concluante. En effet, une plus grande densité permet une meilleure homogénéité mais une réponse moindre. Ainsi pour la suite du travail, nous nous concentrons sur la passivation SnO₂ et les deux densités.

VI.4 Etude des capteurs optimisés

Les études précédentes ont tout d'abord permis de déterminer la morphologie commune des NNs, notamment de la passivation SnO₂. Ensuite, elles ont permis d'optimiser les conditions de mesure. Particulièrement, elles ont mis en évidence l'importance de commencer par un cycle humide afin de stabiliser la surface de SnO₂. Ainsi, dans cette étude approfondie des capteurs optimisés, nous regarderons tout d'abord l'effet de la tempéra-

ture sur la réponse des dispositifs à 3 gaz à 50 %RH puis nous aborderons la réponse à 6 gaz présents dans l'haleine pour 3 taux d'humidité à 370 °C.

Afin d'approfondir le rôle de la morphologie, nous conservons les passivations SnO₂ B et C et les deux densités de NNs. De plus, à titre de comparaisons, des dispositifs fabriqués à partir de films de microparticules de SnO₂ recuits et non recuits sont étudiés, ainsi qu'un dispositif industriel. Le tableau VI.7 présente ainsi les dispositifs choisis pour cette étude.

TABLEAU VI.7: Récapitulatif des différents dispositifs étudiés.

Référence	Oxydant	Densité de nanofils (NFs.cm ⁻²)	Remarques	Nb de dispositifs
<i>B_{low}</i>	H ₂ O ₂	5.10 ⁸	NN passivé avec SnO ₂ peu dopé	4
<i>B_{high}</i>	H ₂ O ₂	9,6.10 ⁸	NN passivé avec SnO ₂ peu dopé	4
<i>C_{low}</i>	H ₂ O	5.10 ⁸	NN passivé avec SnO ₂ non dopé	4
<i>C_{high}</i>	H ₂ O	9,6.10 ⁸	NN passivé avec SnO ₂ non dopé	4
<i>SnO₂</i>	-	-	Microparticules de SnO ₂	4
<i>SnO₂ recuit</i>	-	-	Microparticules de SnO ₂ avec recuit après dépôt	4
<i>Industriel</i>	-	-	Dispositif prêt à être commercialisé	4

VI.4.1 Influence de la température

Dans un premier temps, l'influence de la température sur la détection de différents gaz est observée pour une atmosphère à 50 %RH. La séquence de gaz correspondante est détaillée dans le tableau VI.8. Trois températures de fonctionnement sur la plage de réponse linéaire de la microplaque chauffante ont été choisies : 230, 300 et 370 °C. Pour information, les mêmes échantillons ont été utilisés pour les trois tests en température.

TABLEAU VI.8: Séquence de gaz utilisée pour la mesure d'échantillons passivés par SnO_2 . Toutes les mesures ont été réalisées pour une humidité de 50 %RH avec une température de détection de 230, 300 et 370 °C. Chaque injection de gaz est séparée par une purge à l'air de 15 min.

<i>Nom</i>	<i>Nb cycle</i>	<i>T</i> (°C)	<i>Gaz</i>	<i>Concentration</i> (ppm(masse))	<i>Humidité</i> (%RH)	<i>Nb injection</i>	<i>Durée de l'exposition</i> (min)
<i>Cycle 230</i>	<i>3</i>	230	<i>Acétone/Air</i>	0,5	50	(1/1)	15/15
				1			
				2			
				5			
			10				
<i>Ethanol/Air</i>	5	50	(1/1)	15/15			
<i>NO₂/Air</i>	0,1	50	(1/1)	15/15			
<i>Cycle 300</i>	<i>3</i>	300	<i>Acétone/Air</i>	0,5	50	(1/1)	15/15
				1			
				2			
				5			
			10				
<i>Ethanol/Air</i>	5	50	(1/1)	15/15			
<i>NO₂/Air</i>	0,1	50	(1/1)	15/15			
<i>Cycle 370</i>	<i>9</i>	370	<i>Acétone/Air</i>	0,5	50	(1/1)	15/15
				1			
				2			
				5			
			10				
<i>Ethanol/Air</i>	5	50	(1/1)	15/15			
<i>NO₂/Air</i>	0,1	50	(1/1)	15/15			

La figure VI.20 présente l'évolution de la résistance en fonction du temps sur deux cycles d'exposition pour une température de fonctionnement de $230\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pour cette température deux gaz sont détectés, NO_2 et l'éthanol avec une réponse supérieure pour le dernier cycle d'exposition. Le temps de réponse au NO_2 est par ailleurs supérieur à 15 min car nous n'avons pas observé de stabilisation de la résistance pour toute la durée d'exposition. Le comportement du capteur, c'est-à-dire un long temps de stabilisation et une augmentation de résistance lors de l'exposition à NO_2 est caractéristique des oxydes métalliques de type n en interaction avec un gaz oxydant. La petite réponse observée pour l'éthanol est probablement due à une température de détection non optimisée pour ce composé organique. Une légère dérive de la résistance est observée au début du deuxième cycle avant de se stabiliser pour la majorité des dispositifs. Une solution simple à ce problème de dérive pourrait être l'introduction d'une étape de recuit avant utilisation du capteur.

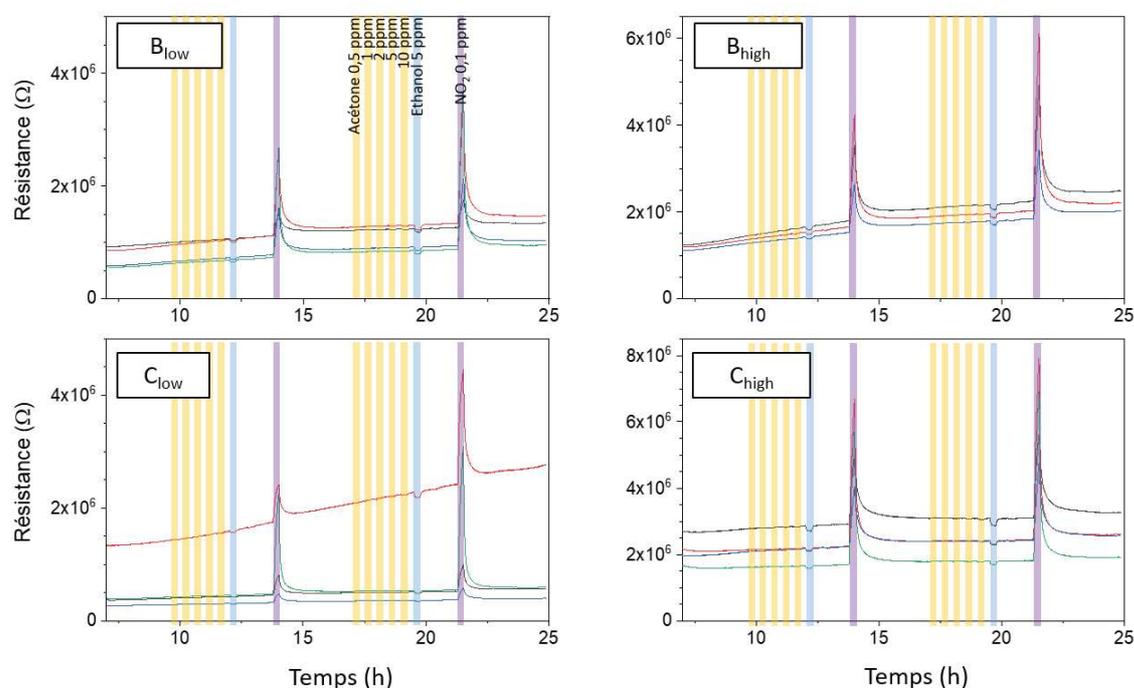


FIGURE VI.20: Evolution de la résistance au cours du test représentée sur les cycles 2 et 3 pour une température de détection de $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour les différents dispositifs.

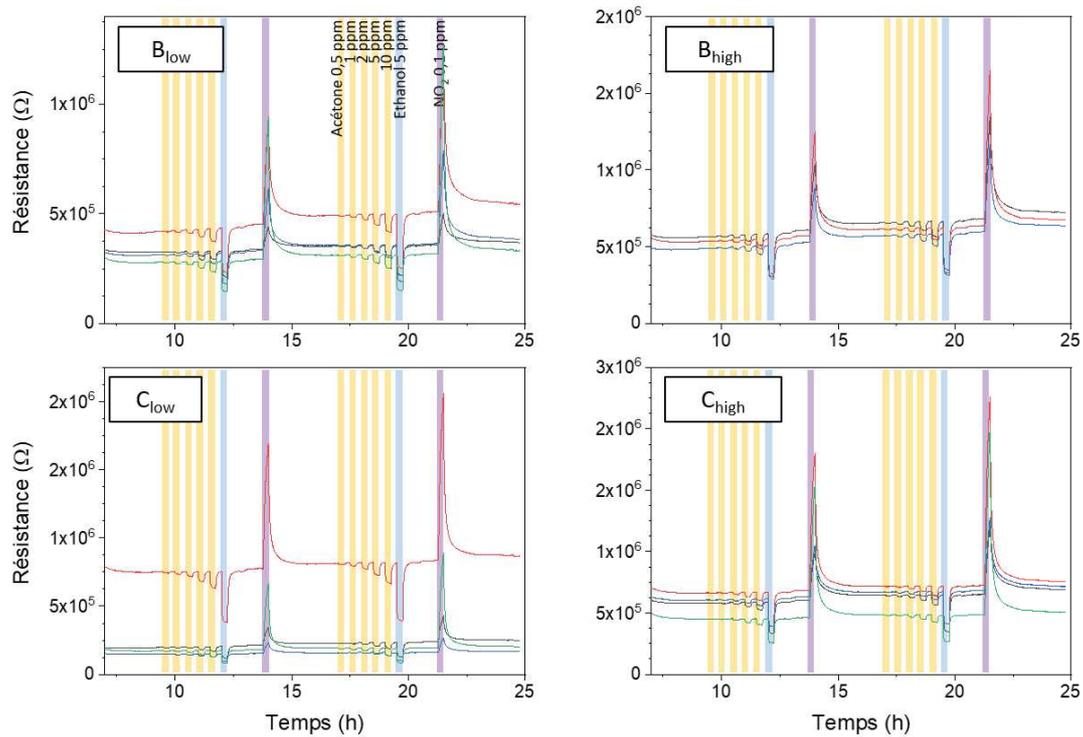


FIGURE VI.21: Evolution de la résistance au cours du test représentée sur les cycles 2 et 3 pour une température de détection de 300 °C pour les différents dispositifs.

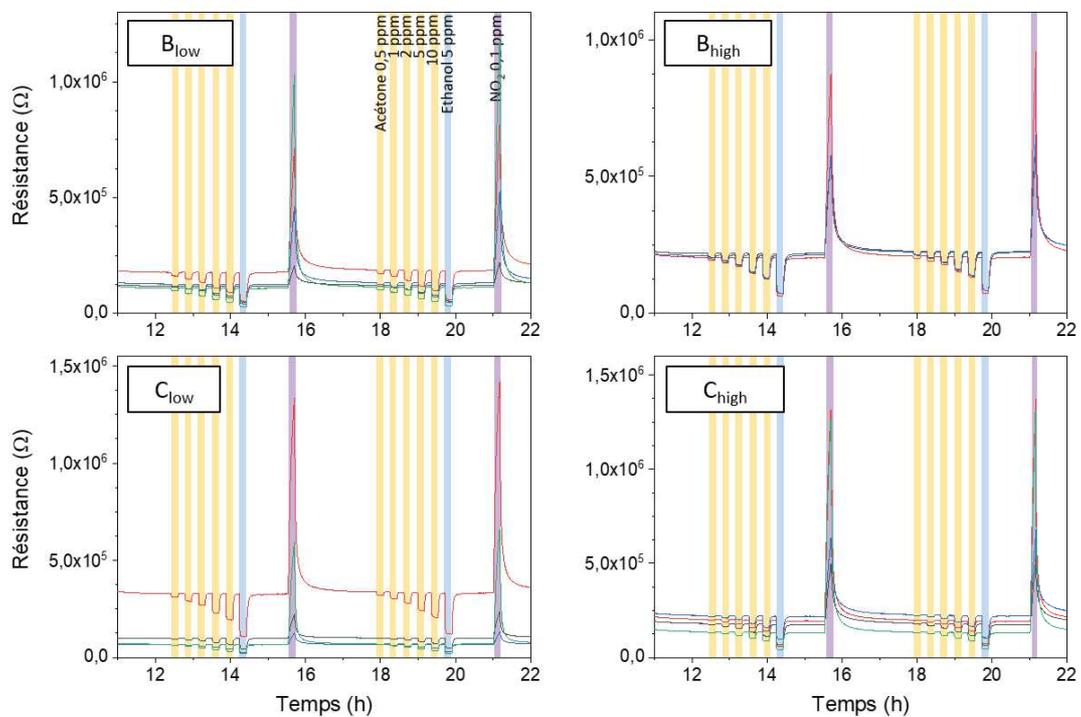


FIGURE VI.22: Evolution de la résistance au cours du test représentée sur les cycles 6 et 7 pour une température de détection de 370 °C pour les différents dispositifs.

La figure VI.21 présente ensuite la résistance en fonction du temps des dispositifs passivés par SnO_2 pour une température de fonctionnement de $300\text{ }^\circ\text{C}$. A cette température, le capteur est sensible à l'acétone et l'éthanol tout en présentant une augmentation de résistance lors de l'exposition à NO_2 qui a déjà été observée $230\text{ }^\circ\text{C}$. La ligne de base de la résistance ne dérive quasiment plus.

La figure VI.22 présente enfin l'évolution de la résistance dans le temps pour des dispositifs passivés par SnO_2 pour une température de fonctionnement de $370\text{ }^\circ\text{C}$. La réponse des capteurs à l'acétone et à l'éthanol est plus importante que pour celle obtenue à $300\text{ }^\circ\text{C}$ avec toujours une augmentation de la résistance lors de l'exposition à NO_2 . A $370\text{ }^\circ\text{C}$, la ligne de base est maintenant stabilisée.

La figure VI.23 présente l'évolution de la réponse en fonction de la concentration d'acétone pour tous les dispositifs passivés par SnO_2 lors du troisième cycle d'exposition à $300\text{ }^\circ\text{C}$ et du sixième cycle d'exposition à $370\text{ }^\circ\text{C}$. Pour une augmentation de température de 300 à $370\text{ }^\circ\text{C}$, la valeur de la réponse augmente entre 40% et 70% . Les comparaisons entre les différents types de dispositifs, notamment sur l'effet de la densité et du type de passivation sont particulièrement difficiles à réaliser au vu de la grande variabilité des dispositifs. Le type de passivation ne semble pas avoir d'influence particulière lors de cette étude.

L'étude de la réponse des dispositifs en fonction de la température démontre que seul NO_2 est détecté pour une température de fonctionnement de $230\text{ }^\circ\text{C}$ tandis que l'augmentation de température permet la détection de l'acétone et de l'éthanol. De plus, une température plus élevée permet d'obtenir de meilleures réponses à ces deux gaz. On constate que plus la concentration d'acétone augmente, plus la réponse est élevée. Toutefois, les dispositifs étant à la fois sensibles à l'acétone, à l'éthanol et au NO_2 , ils sont non spécifiques.

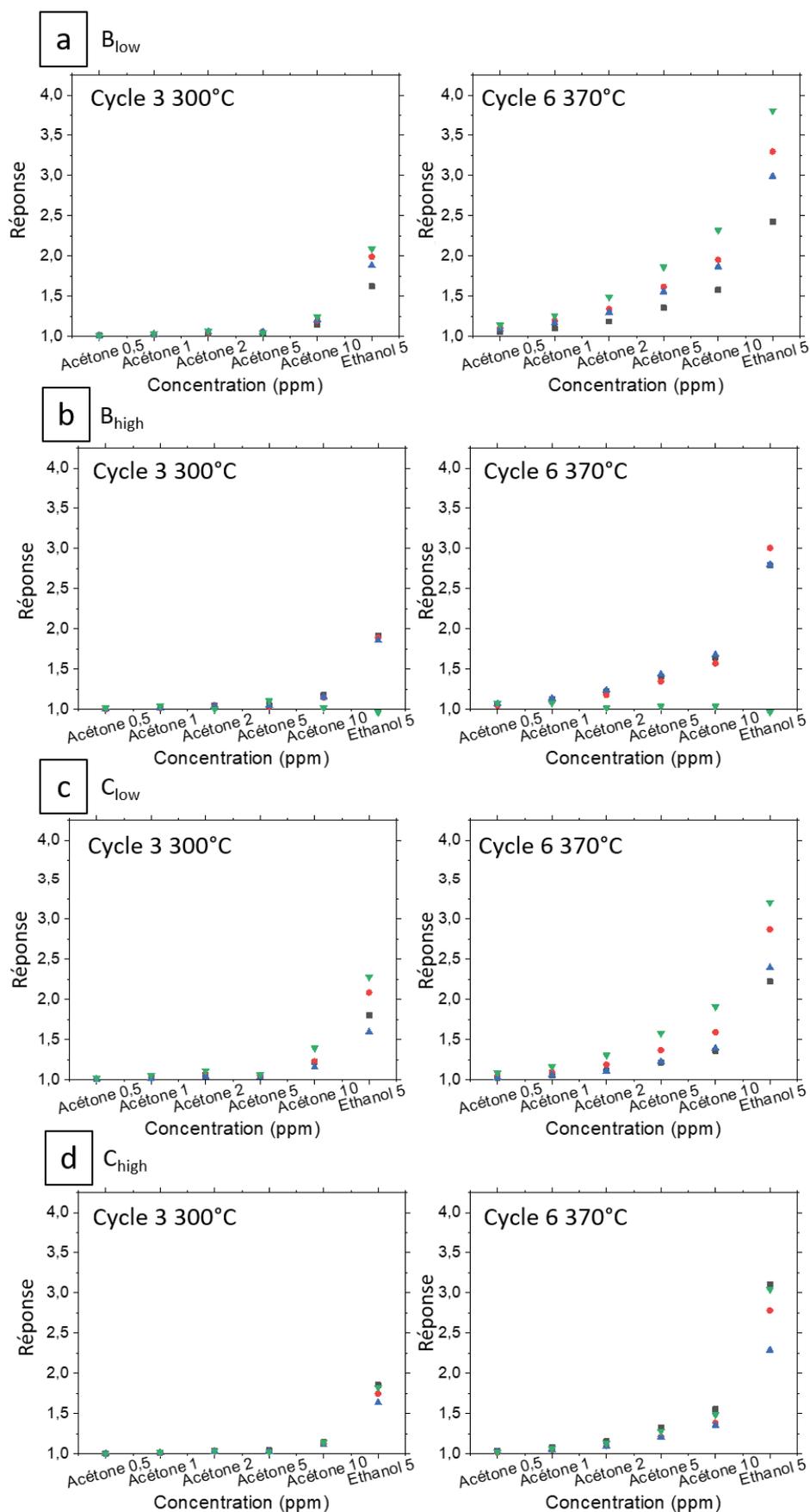


FIGURE VI.23: Evolution de la réponse sur deux cycles consécutifs en fonction de la concentration d'acétone pour tous les dispositifs mesurés : a) B_{low} , b) B_{high} , c) C_{low} et d) C_{high} .

VI.4.2 Détection multiple

Afin d'étudier la réponse des dispositifs aux différents gaz potentiellement présents dans l'haleine, une nouvelle séquence de gaz est étudiée à $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ et pour trois humidités différentes. Lors de cette séquence sont étudiés tous les dispositifs à NNs ainsi que ceux à microparticules.

La séquence de gaz est présentée dans le tableau VI.9. Chaque exposition à un gaz, d'une durée de 15 min, est séparée par un temps de purge à l'air équivalent. Dans l'étude préliminaire utilisant deux pourcentages d'humidité relative différents (partie VI.3.3.2 p.143), il a été observé que le premier cycle en présence d'humidité augmente la réponse des dispositifs. Pour observer l'influence de différents taux d'humidité sans avoir ce phénomène, nous avons donc choisi de commencer par un cycle à 50 %RH avant d'augmenter l'humidité à 80 %RH et enfin de reprendre les conditions sèches de détection. Un cycle est donc composé de l'exposition à cette séquence de gaz pour les trois pourcentages d'humidité relative choisis. Dans le but d'observer la stabilité des dispositifs dans le temps, ce cycle est répété 4 fois.

La figure VI.24 présente l'allure globale de la séquence de mesure tandis que la figure VI.25 présente un cycle.

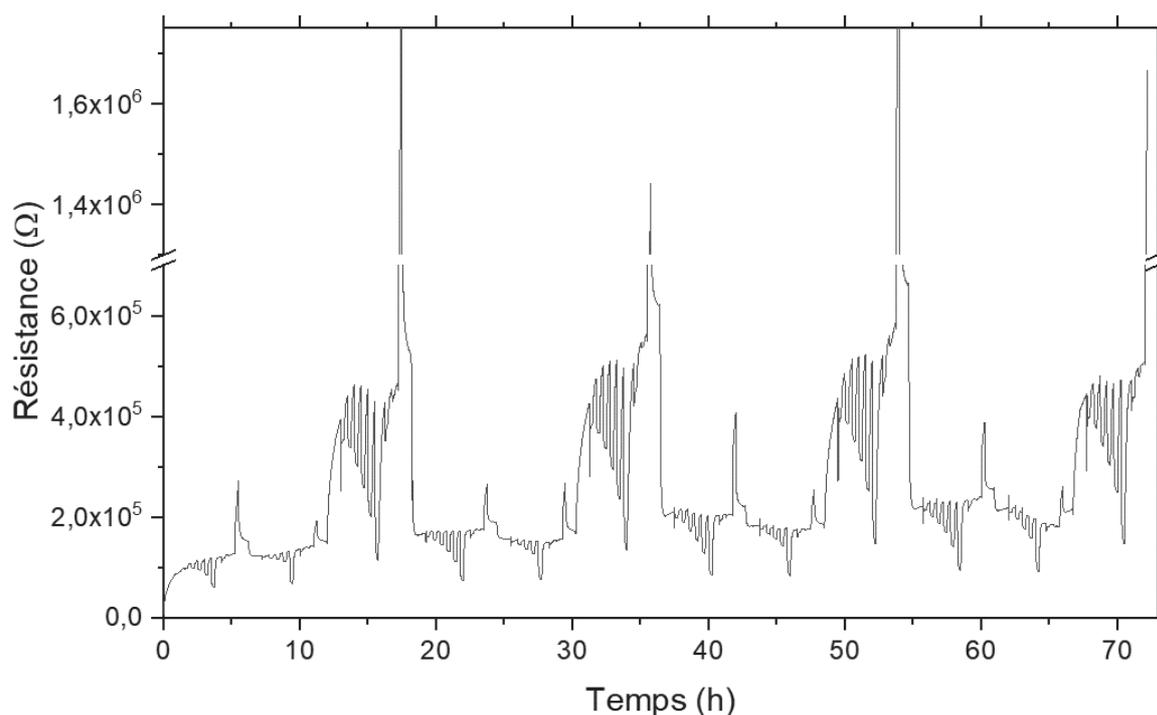


FIGURE VI.24: *Evolution de la résistance sur l'ensemble de l'étude de détection.*

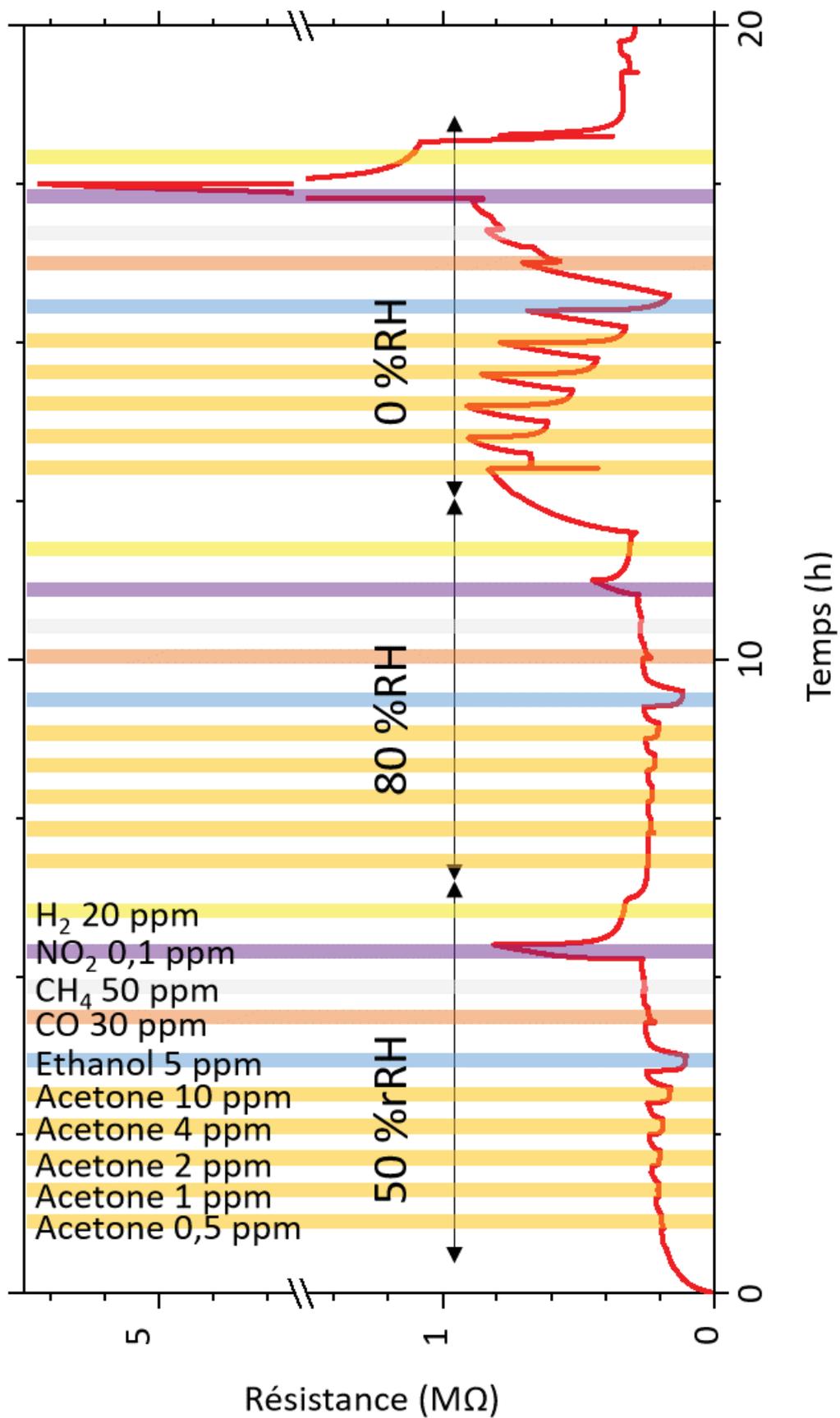


FIGURE VI.25: Evolution de la résistance sur un cycle de détection.

TABLEAU VI.9: Séquence de gaz relative à l'étude approfondie sur la détection multiple de gaz à une température de fonctionnement de 370 °C. Un cycle est composé de cette séquence pour trois humidités différentes : 0, 50 et 80 %RH. L'étude complète est composée de quatre cycles.

Nom	Nombre de cycle	Gaz	Concentration (ppm(masse))	Humidité (%RH)	Nb injection	Durée de l'exposition (min)
Cycle 50%	4	Acétone/Air	0,5	50	(1/1)	15/15
			1			
			2			
			5			
		10				
		Ethanol/Air	5	50	(1/1)	15/30
		CO/Air	30	50	(1/1)	15/15
CH ₄ /Air	50	50	(1/1)	15/15		
NO ₂ /Air	0,1	50	(1/1)	15/30		
H ₂ /Air	20	50	(1/1)	15/30		
Cycle 80%	4	Acétone/Air	0,5	80	(1/1)	15/15
			1			
			2			
			5			
		10				
		Ethanol/Air	5	80	(1/1)	15/30
		CO/Air	30	80	(1/1)	15/15
CH ₄ /Air	50	80	(1/1)	15/15		
NO ₂ /Air	0,1	80	(1/1)	15/30		
H ₂ /Air	20	80	(1/1)	15/30		
Cycle 0%	4	Acétone/Air	0,5	0	(1/1)	15/15
			1			
			2			
			5			
		10				
		Ethanol/Air	5	0	(1/1)	15/30
		CO/Air	30	0	(1/1)	15/15
CH ₄ /Air	50	0	(1/1)	15/15		
NO ₂ /Air	0,1	0	(1/1)	15/30		
H ₂ /Air	20	0	(1/1)	15/30		

VI.4.2.1 Réponse à l'acétone et influence de l'humidité

En absence d'humidité, les dispositifs à microparticules sont extrêmement sensibles en comparaison avec les dispositifs à NNs. Toutefois, dès l'introduction d'humidité, leur réponse chute significativement et atteint plus ou moins le niveau des NNs mais n'est alors plus dépendante de la concentration.

Par ailleurs, nous pouvons constater que la réponse en concentration des NNs diffère de celle des microparticules. En effet, les microparticules présentent une réponse linéaire en concentration (Figure VI.26, atmosphère sèche) tandis que les nanonets présentent une réponse logarithmique en concentration et ce indépendamment du taux d'humidité (Figure VI.26, Figure VI.27 et Figure VI.28). Ce type de réponse est particulièrement intéressant lorsqu'il s'agit de détecter de faibles concentrations, ce qui est donc un avantage des nanonets.

Enfin, nous pouvons constater que le seuil de détection de l'acétone par les nanonets augmente avec l'humidité. Par exemple, le SnO₂(C) détecte toute la gamme de concentration en atmosphère sèche, c'est-à-dire de 0,5 à 10 ppm(masse), à partir de 1 ppm(masse) à 50 %RH et à partir de 2 ppm(masse) pour 80 %RH. A titre de comparaison, le SnO₂(B) présente un seuil de détection inférieur de 1 ppm(masse) pour 80 %RH. Cette passivation permet de détecter l'acétone à partir de 0,5 ppm(masse) à 50 %RH et à partir de 1 ppm(masse) à 80 %RH.

Ainsi, les nanonets passivés par SnO₂(B) sont plus adaptés à la détection de l'acétone en faible concentration et sous un fort pourcentage d'humidité relative. Par ailleurs, la densité la plus faible semble à nouveau la plus performante en terme de réponse, bien que les différences restent minimales.

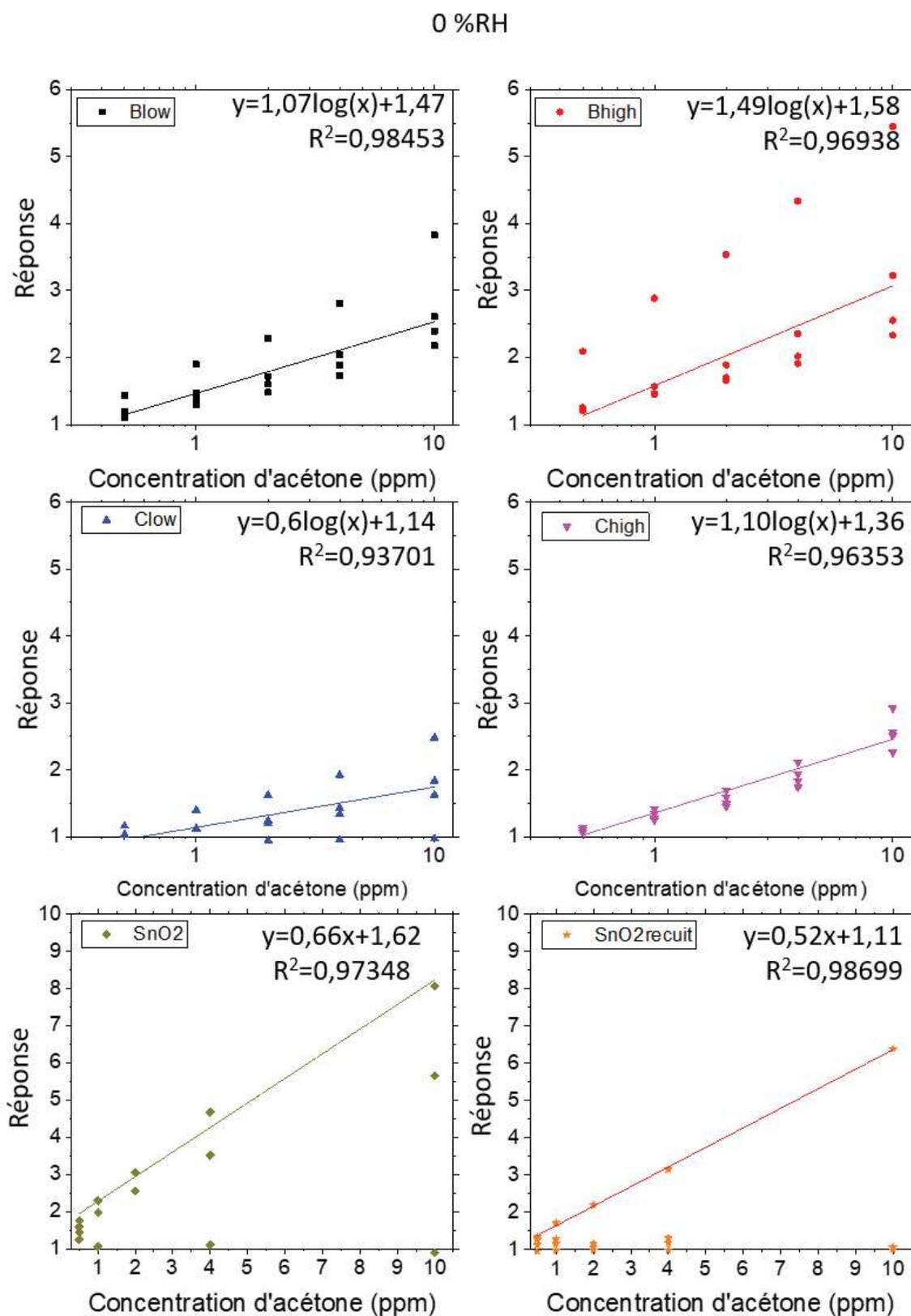


FIGURE VI.26: Evolution de la réponse des dispositifs en fonction de la concentration d'acétone en condition sèche et à 370 °C.

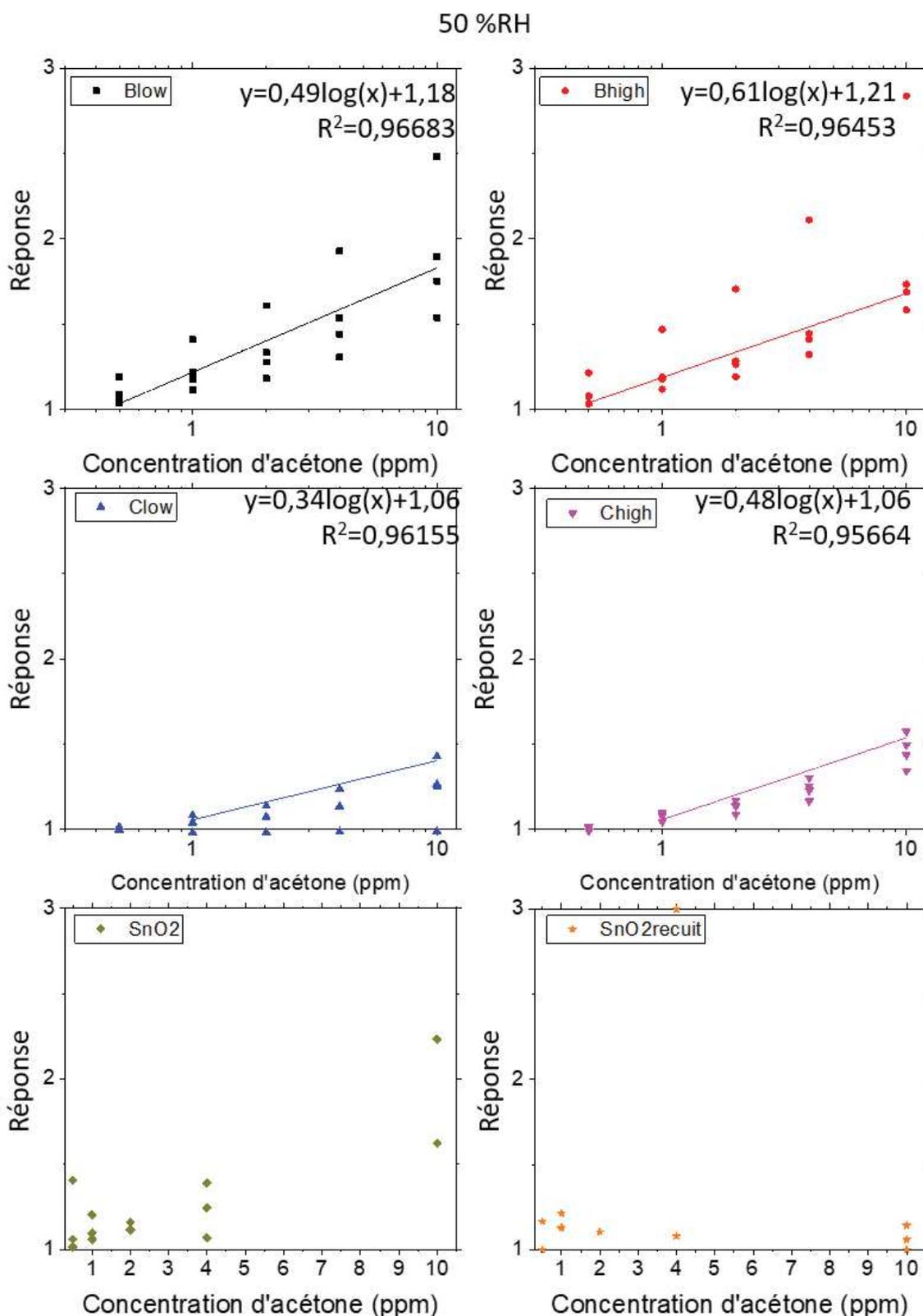


FIGURE VI.27: Evolution de la réponse des dispositifs en fonction de la concentration d'acétone à 50 %RH et à 370 °C.

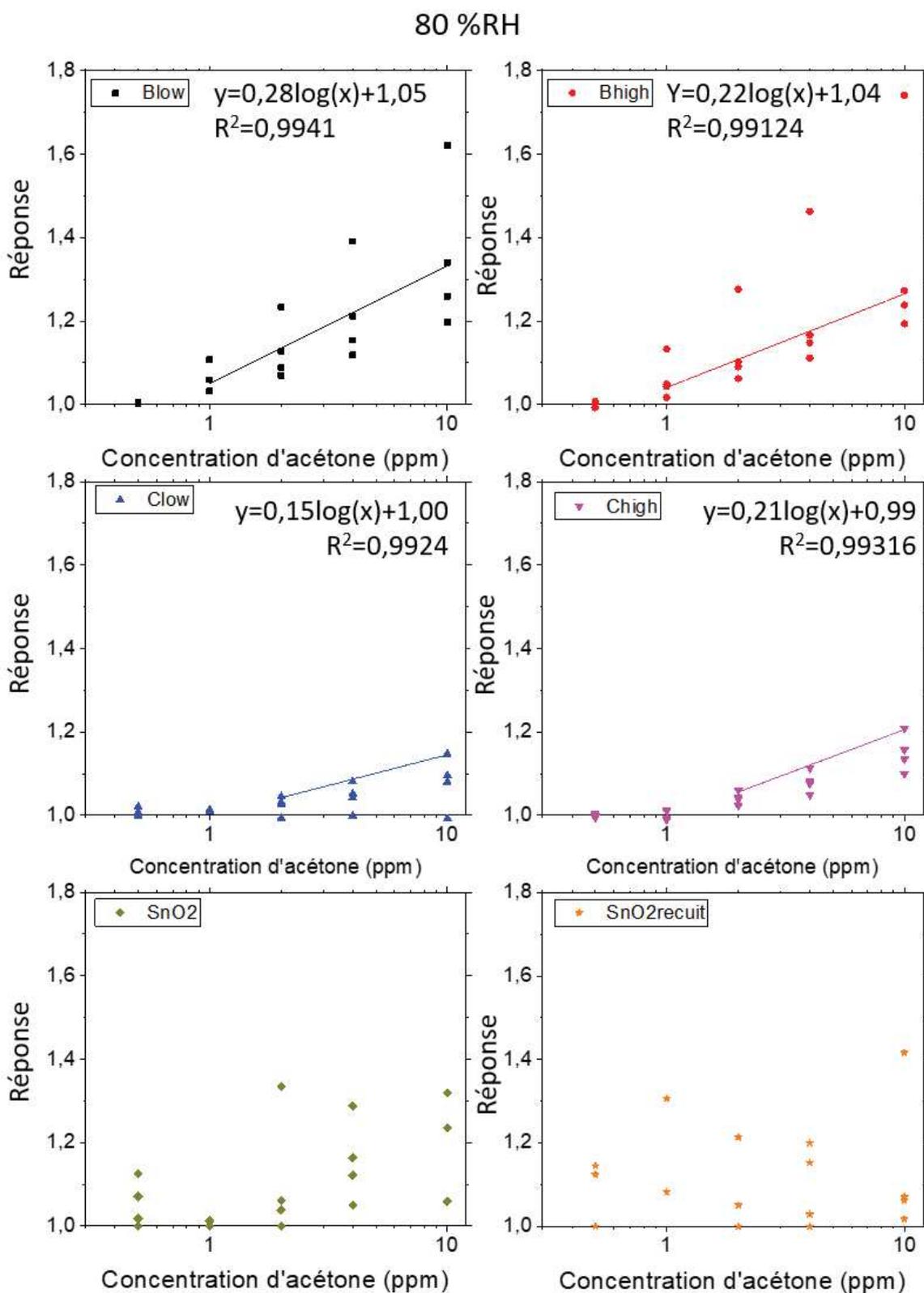


FIGURE VI.28: Evolution de la réponse des dispositifs en fonction de la concentration d'acétone à 80 %RH et à 370 °C.

VI.4.2.2 Stabilité

L'évolution de la réponse des dispositifs a été étudiée sur les quatre cycles d'exposition au gaz, soit une mise sous tension du dispositif d'environ 80 heures. La figure VI.29 présente ainsi l'évolution de la réponse (à 2, 4 et 10 ppm(masse) d'acétone, à 5 ppm(masse) d'éthanol, à 30 ppm(masse) de CO, à 50 ppm(masse) de CH₄, à 0,1 ppm(masse) de NO₂ et 10 ppm(masse) de H₂) pour chaque taux d'humidité (0, 50 et 80 %RH). Les données ont été étudiées pour tous les types de dispositifs et tous ont présenté les mêmes tendances, nous avons donc choisi de présenter cette étude sur un dispositif B_{low}. Dans un premier temps, sous atmosphère sèche, une légère diminution de la réponse est observée pour tous les gaz. La réponse au NO₂ varie de façon erratique car le temps de réponse est supérieur à la durée d'exposition de 15 min, ce qui implique que la valeur de réponse calculée ne peut être reproductible. A l'opposé, pour une mesure sous atmosphère humide, la réponse des dispositifs augmente avec le nombre de cycle. Les phénomènes régissant ces deux tendances sont probablement dus à des changements en surface des matériaux en raison de l'humidité mais ils ne sont pas connus pour le moment. En effet, lors de l'étude préliminaire (Figures VI.18 et VI.19) nous avons montré qu'il fallait 3 à 4 cycles pour stabiliser la valeur de la réponse.

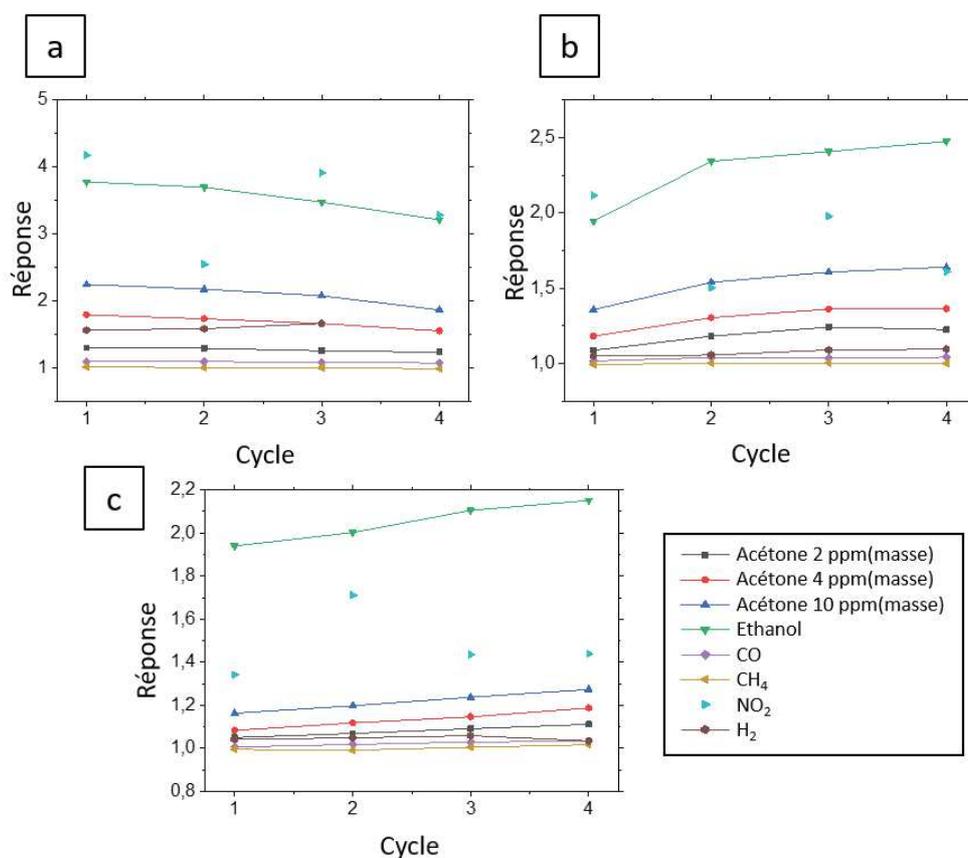


FIGURE VI.29: Evolution de la réponse d'un dispositif B_{low} en fonction du nombre de cycle d'exposition pour les différentes conditions d'humidité a) 0 %RH, b) 50 %RH, et c) 80 %RH.

VI.4.2.3 Sélectivité

Un paramètre majeur des capteurs à gaz est la mesure de sélectivité du dispositif, c'est-à-dire d'observer la réponse croisée des dispositifs à différents gaz. Les gaz choisis, ainsi que leur concentration d'exposition respective, pour cette étude ont été développés dans le tableau VI.9 et sont ceux présents dans l'haleine en même temps que l'acétone. Les figures VI.30 et VI.31 présentent les réponses mesurées pour ces différents gaz pour tous les dispositifs pour des pourcentages d'humidité relative de 50 et 80 %RH respectivement. Les données de réponse aux différents gaz sous atmosphère sèche, moins intéressantes car loin de la composition de l'haleine, sont détaillées en annexe K (Sélectivité des dispositifs passivés par SnO₂ en atmosphère sèche à 370 °C p.199).

Pour les deux humidités, nous observons une réponse cohérente des dispositifs à NN. En effet, ils détectent l'acétone, l'éthanol et le NO₂ avec une forte réponse à l'éthanol et NO₂. Par contre ils ne détectent pas CO, CH₄ et H₂. Ce résultat est cohérent avec tout ce que nous avons pu montrer jusqu'à présent. La majeure limitation de nos dispositifs est donc la non sélectivité entre éthanol et acétone. Il est à noter que les dispositifs à microparticules de SnO₂ ne détectent plus que NO₂, ils ne sont donc pas adaptés pour la détection d'acétone sous atmosphère humide.

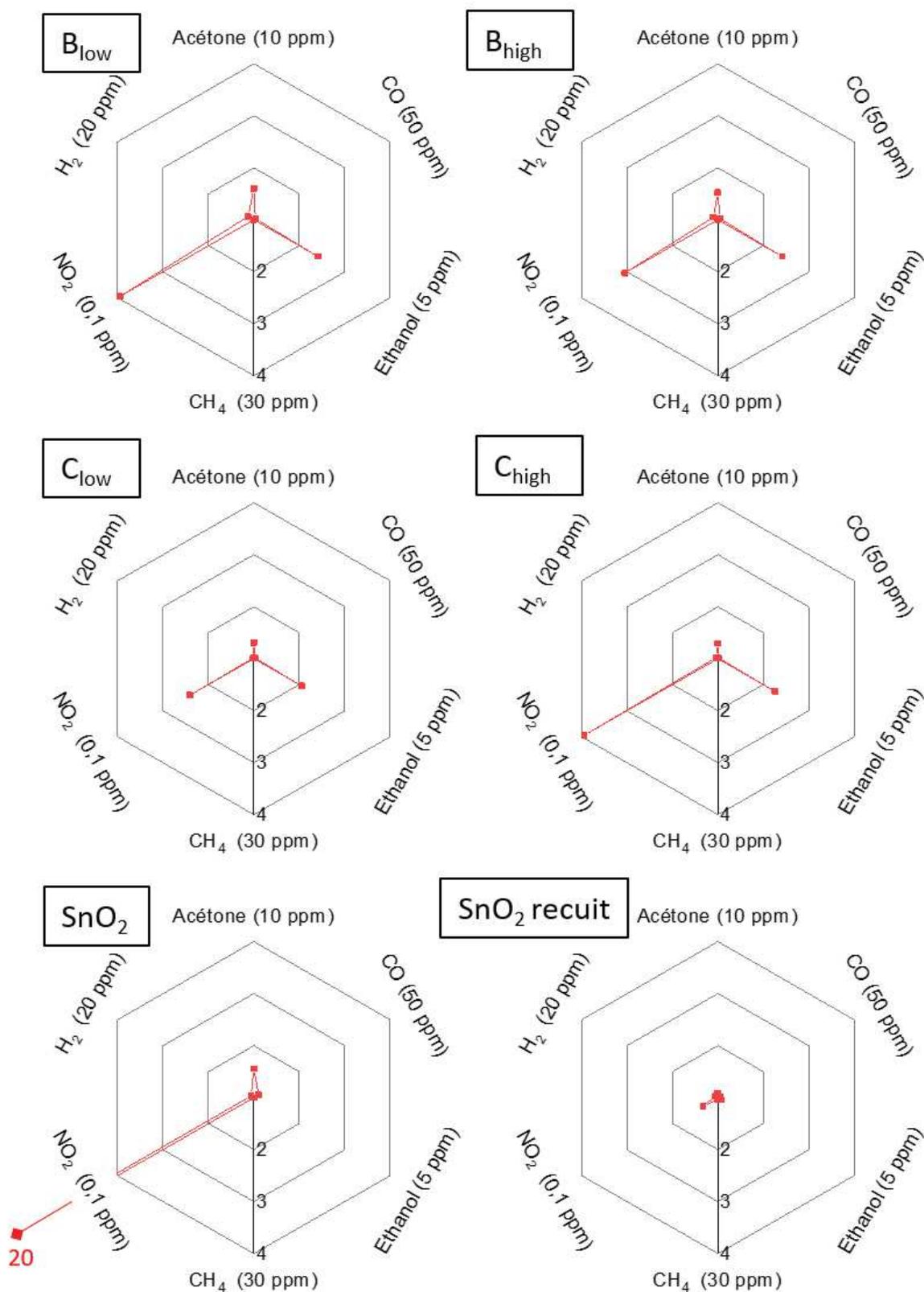


FIGURE VI.30: Réponse croisée des dispositifs à 370 °C à différents gaz présents dans l'haleine pour une humidité relative de 50 %RH.

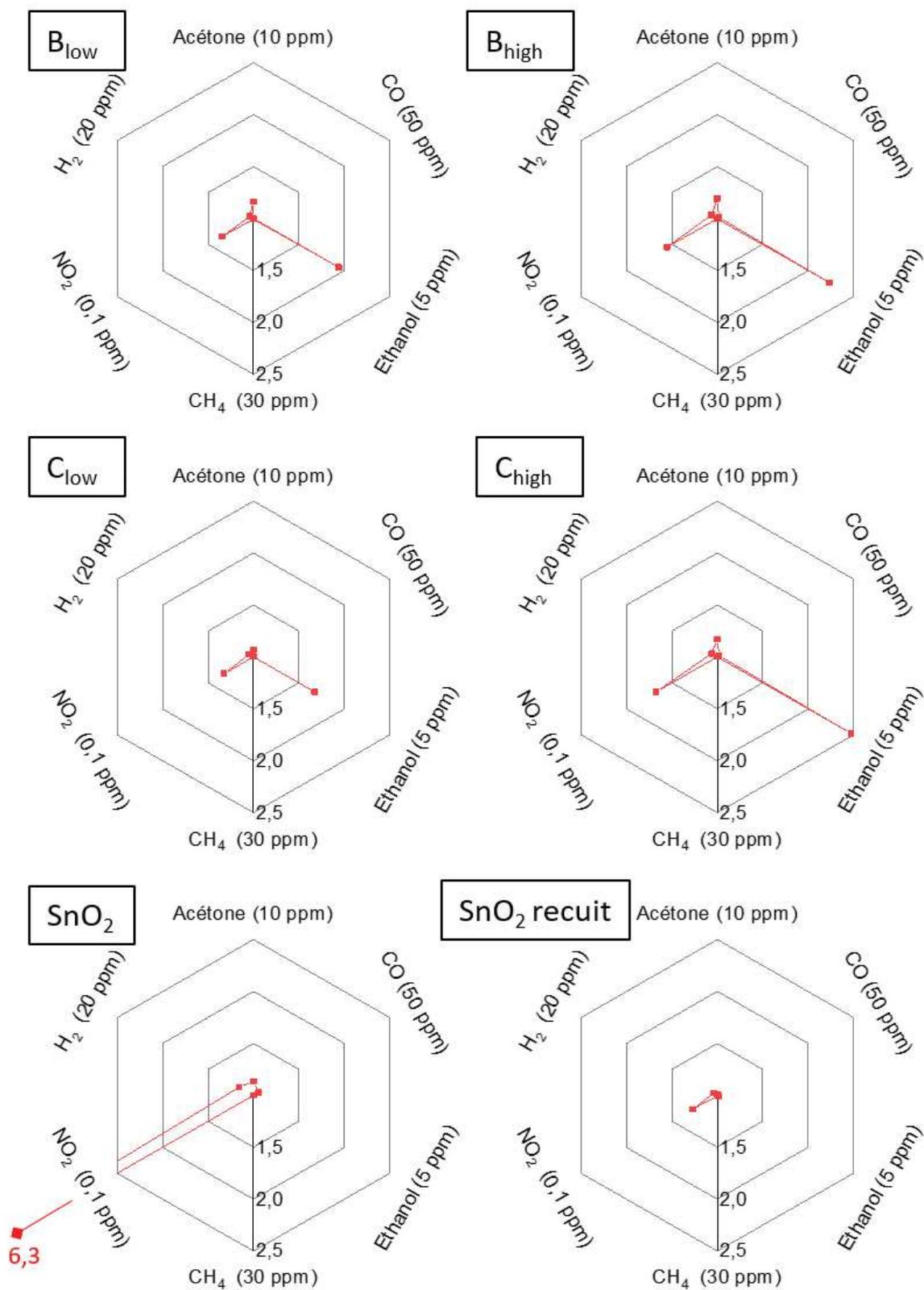


FIGURE VI.31: Réponse croisée des dispositifs à 370 °C à différents gaz présents dans l'haleine pour une humidité relative de 80 %RH.

VI.4.2.4 Temps de réponse

Le tableau VI.10 présente les temps de réponse de détection et de régénération déterminés sur le dispositif présentant la meilleure réponse pour la meilleure morphologie (B_{low}) pour une humidité de 50 %RH et une température de fonctionnement de 370 °C. Seuls les temps correspondants à des dispositifs atteignant la stabilisation avant 15 min d'exposition ont pu être mesurés et la méthode de calcul est détaillée en annexe J (Détermination du temps de réponse, p.198). Pour tous les dispositifs passivés par SnO₂, le temps de réponse de détection le plus court est obtenu pour la concentration en acétone de 0,5 ppm(masse) avec une valeur plus élevée pour les concentrations supérieures. Cependant, aucune tendance ne peut être observée avec l'augmentation de la concentration en acétone. Cela confirme l'hypothèse de la très bonne détection des petites concentrations pour les nanonets. Par ailleurs, il est important de noter que ce temps de réponse reste un point faible car il est au minimum d'environ 1 minute. Par contre, dans le cas du temps de réponse de régénération, on peut observer qu'il varie peu en fonction de la concentration d'acétone. Ces deux points mettent en évidence un temps de détection inférieur à 3 min pour une régénération du capteur plus lente avec un temps de réponse de maximum de plus de 5 min.

TABLEAU VI.10: *Récapitulatif du temps de réponse déterminé sur le dispositif présentant la meilleure réponse de la passivation B_{low} (SnO₂ par ALD avec H₂O₂ en oxydant et nanonet faible densité). Les temps de réponse ont été calculés pour des dispositifs présentant une stabilisation de résistance inférieure à 15 min pour des dispositifs exposés à 370 °C et 50 %RH.*

Gaz	Concentration (ppm(masse))	Temps de réponse (s)	
		Détection	Régénération
Acétone	0,5	65	279
	1	188	269
	2	335	184
	4	163	320
	10	81	308
Ethanol	0,5	201	193

VI.4.2.5 Comparaison avec des capteurs équivalents

Un dernier point à explorer est de comparer la réponse des dispositifs à NNs passivés par SnO₂ à celle d'un dispositif industriel optimisé pour la détection d'acétone. La figure VI.32 présente leur réponse en fonction de la concentration d'acétone. Il peut ainsi être noté que le dispositif industriel est beaucoup plus sensible que les NN.

La figure VI.33 présente enfin la sélectivité du meilleur dispositif face au capteur industriel pour des humidités relative de 50 et 80 %RH. Nous pouvons observer que notre dispositif présente deux gros points faibles concernant la détection d'éthanol et de NO₂ ce qui est moins le cas du dispositif industriel.

Nous pouvons ainsi conclure que nos dispositifs méritent plus d'études afin de les optimiser même si la détection d'acétone est moindre comparée à un dispositif industriel.

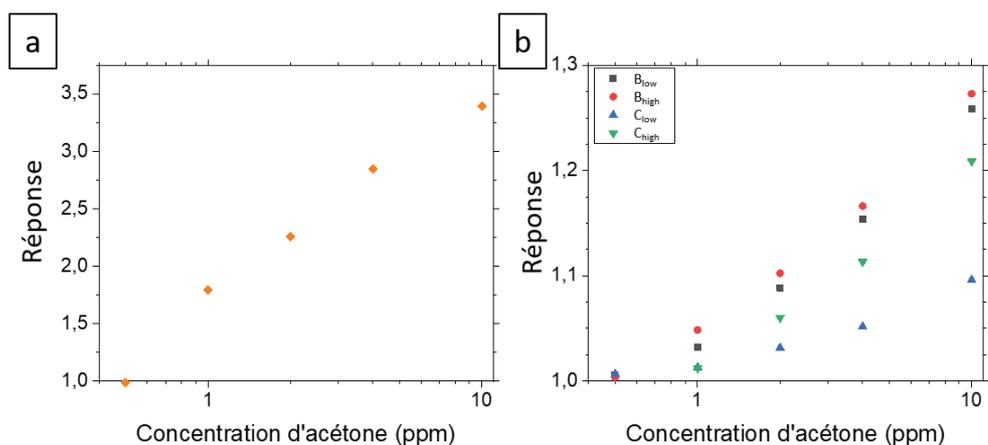


FIGURE VI.32: Réponse à 370 °C à l'acétone pour une humidité relative de 80 %RH a) du dispositif industriel et b) du meilleur dispositif nanonet de chaque type.

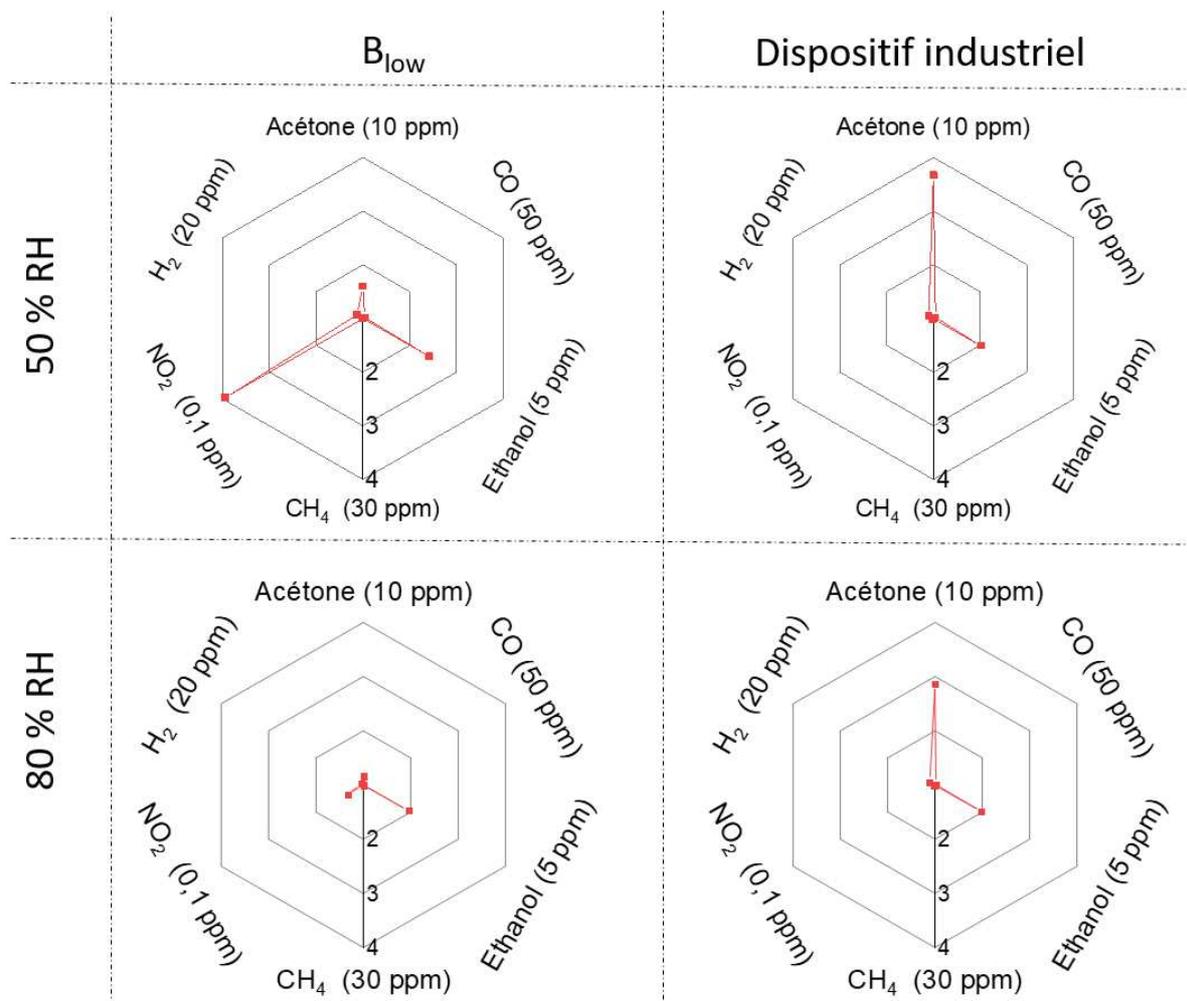


FIGURE VI.33: Réponse à 370 °C à différents gaz présents dans l'haleine pour une humidité relative de 50 et 80 %RH du meilleur dispositif nanonet (B_{low}) et du dispositif industriel.

VI.5 Conclusion

L'objectif principal de ce chapitre est la démonstration des premiers résultats de dispositifs à nanonets pour la détection de gaz en faible concentration et notamment celle de l'acétone. Pour ce faire, une adaptation technique des dispositifs a tout d'abord été mise en place. Elle a nécessité la coordination des deux partenaires : AMS-UK du projet européen et le CEA-LETI pour son bon fonctionnement.

Pour les chemirésistors, le travail de caractérisation a montré que la passivation par SnO_2 a produit des capteurs avec de meilleures performances que les dispositifs non passivés et ceux passivés AZO au niveau de la réponse à l'acétone et de la dérive du capteur. Parmi les différents types de SnO_2 passivés, la passivation B, qui est peu dopée, présente une meilleure réponse. Les études suggèrent aussi qu'un recuit des dispositifs passivés pourrait être au bénéfice d'une diminution de la dérive des capteurs et les conditions les plus optimales pour ce recuit sont encore à définir dans l'optique d'une industrialisation des dispositifs. Il est important de relever deux points au vu des résultats obtenus. Tout d'abord, la réponse la plus élevée pour les nanonets passivés par SnO_2 est de 2,1 pour 10 ppm(masse) d'acétone sous 80 %RH. Les microparticules de SnO_2 présentent de meilleures réponses que les nanonets sous atmosphère sèche mais ne détectent plus l'acétone sous atmosphère humide. Ensuite, l'absence de sélectivité des capteurs basés sur les NN de ZnO est tout de même un inconvénient majeur pour leur utilisation industrielle, indépendamment de la nature de la passivation utilisée. Un point d'investigation pour l'amélioration de ce point faible des nanonets de ZnO peut être l'étude d'autres matériaux de passivation ou l'optimisation des températures de fonctionnement.

Conclusion générale

Les nanonets de ZnO sont un assemblage aléatoire de nanofils qui combine les avantages des nanofils (grande sensibilité, petite taille, grande surface spécifique) à ceux de la structure globale (tolérance à la faute, reproductibilité, facilité de manipulation et d'intégration). Cependant, ils ont encore été peu étudiés dans la littérature malgré un potentiel important pour de nombreux domaines d'applications.

L'objectif de ce travail de thèse était donc de montrer et d'exploiter le potentiel des dispositifs à base de nanonets de ZnO au travers de trois applications différentes. Tout d'abord, les transistors à effet de champ, puis la détection optique d'ADN et enfin la détection électrique d'acétone. Pour chacune d'entre elles, deux axes d'études ont été développés : la fabrication et le fonctionnement des dispositifs.

Dans un premier temps, des nanofils de ZnO présentant un rapport de forme supérieur à 250 ont été synthétisés puis assemblés en nanonet. La stabilité des morphologies de ces deux structures vis-à-vis de l'atmosphère a été vérifiée. Elle a mis en évidence une dissolution partielle des nanofils sur leur substrat de croissance qui a pu être contrée par dépôt d'une coquille protectrice d'AZO avant l'assemblage du nanonet. Cependant, cette coquille n'est pas suffisante pour empêcher la dissolution des nanofils après assemblage du nanonet. Une passivation par alumine et oxyde d'étain après formation des nanonets a apporté la solution au problème.

Ensuite, les nanonets de ZnO ont été intégrés dans des dispositifs électriques. Deux filières ont été développées. La première, la filière simplifiée, a démontré le bon fonctionnement des nanonets sous deux configurations de mesure : transistor et résistor. De plus, elle a permis d'étudier directement l'effet du recuit et de la passivation sur la stabilité des dispositifs et de mettre en évidence l'influence bénéfique de ces deux procédés sur les performances des dispositifs. La deuxième filière, qualifiée de microélectronique, a été mise en place dans ce travail. Elle a permis d'intégrer des dispositifs reproductibles en incluant de manière fluide un recuit, un dépôt de passivation ainsi que la réduction de surface active nécessaire pour la fabrication de transistors fonctionnels.

Les dispositifs issus de la filière microélectronique ont par la suite permis d'étudier l'influence de la longueur de canal et de la densité du nanonet sur les performances des transistors. Cette première application a mis en évidence la nécessité d'optimiser la filière afin d'éviter la perte des nanofils dans le cas de nanonet de faibles densités lors de la formation des canaux de conduction. Elle a aussi souligné les effets de la longueur de canal et de la densité de nanofils qui sont similaires aux études antérieures portant sur les nanonets de silicium. Les propriétés les plus remarquables étant l'obtention d'un rapport I_{On}/I_{Off} maximum de 5.10^6 et d'une pente sous le seuil minimum de $2,1 \text{ V.dec}^{-1}$ pour un courant de drain de $0,5 \text{ V}$.

Par ailleurs, des études préliminaires de détection optique de l'hybridation d'ADN et électrique d'acétone ont été menées dans le but de montrer le potentiel des nanonets de ZnO pour ces applications. La détection optique d'ADN a ainsi été réalisée avec succès

par deux protocoles de fonctionnalisation différents, ce qui ouvre la voie vers sa détection électrique. La faisabilité de la détection d'acétone par les nanonets de ZnO à quant à elle été démontrée, avec une influence notable de la couche de passivation nécessaire pour la stabilité des dispositifs.

Enfin, une étude approfondie de la détection d'acétone en faible concentration et en température a été réalisée en collaboration avec AMS-UK et le CEA-LETI. Une adaptation technique a tout d'abord été mise au point afin d'intégrer les nanonets sur des microplaques chauffantes. Il en est ainsi ressorti que les capteurs sont capables de détecter jusqu'à 0,5 ppm d'acétone sous atmosphère sèche et 1 ppm sous 80 % d'humidité relative pour un fonctionnement à 370 °C grâce à une passivation par SnO₂. Cependant, il est nécessaire de constater que nos dispositifs ne sont pas sélectifs entre l'éthanol et l'acétone, ce qui reste un point faible. Il peut par contre être envisager d'utiliser d'une analyse multi-variable, par exemple en mesurant la réponse des dispositifs à différentes températures de fonctionnement, ce qui permettrait de ne pas se soucier de leur sélectivité.

A partir des études menées, plusieurs perspectives peuvent être envisagées. Tout d'abord, afin de comprendre l'effet de la densité sur le fonctionnement des dispositifs électriques à base de nanonets de ZnO, une optimisation de la filière d'intégration complète est à envisager. Dans ce but, de nouvelles densités doivent être produites et une attention toute particulière devra être accordée aux faibles densités afin d'empêcher leur décrochage du substrat. Cette optimisation ouvrira alors la voie à des possibilités d'améliorations des performances des dispositifs par modification de la structure du transistor (épaisseur de la couche de passivation, changement de l'oxyde de grille, influence de la largeur de canal). Après cette étape, les études portant sur l'utilisation de ces dispositifs en tant que biocapteur pourront être affinées au niveau de la sélectivité et du seuil de détection des dispositifs.

Bibliographie

- 5'-Cy3 (2019). URL : https://dharmacon.horizondiscovery.com/uploadedFiles/Products/Services/_landing-pages/bases-and-modifications/unit-structure-5p-cy3.html (visité le 28/09/2019).
- AHN, M. W., K. S. PARK, J. H. HEO, D. W. KIM, K. J. CHOI et J. G. PARK (2009). « On-Chip Fabrication of ZnO-Nanowire Gas Sensor with High Gas Sensitivity ». In : *Sensors and Actuators, B : Chemical* 138.1, p. 168-173. ISSN : 0925-4005. DOI : 10.1016/j.snb.2009.02.008.
- AKSOY, Burcu, Sahin COSKUN, Seyda KUCUKYILDIZ et Husnu Emrah UNALAN (2012). « Transparent, Highly Flexible, All Nanowire Network Germanium Photodetectors ». In : *Nanotechnology* 23.32, p. 325202-325202. DOI : 10.1088/0957-4484/23/32/325202.
- AL OTHMAN, Zeid et Allen W. APBLETT (nov. 2009). « Synthesis of Mesoporous Silica Grafted with 3-Glycidoxypropyltrimethoxy-Silane ». In : *Materials Letters* 63.27, p. 2331-2334. ISSN : 0167577X. DOI : 10.1016/j.matlet.2009.07.067.
- ALAM, Muhammad Ashraful (25 avr. 2011). « The Physics of Nanonet Fabrics and Its Applications in Electronic, Opto-Electronic, Biosensing, Energy Storage, and MEMS Devices and Systems ». In : *ECS Transactions* 35.3, p. 55-65. DOI : 10.1149/1.3569899.
- ALESSANDRO CANDIANI, ALESSANDRO BERTUCCI, SARA GIANNETTI, MARIA KONSTANTAKI, ALEX MANICARDI, STAVROS PISSADAKIS, ANNAMARIA CUCINOTTA, ROBERTO CORRADINI et STEFANO SELLERI (1^{er} mai 2013). « Label-Free DNA Biosensor Based on a Peptide Nucleic Acid-Functionalized Microstructured Optical Fiber-Bragg Grating ». In : *Journal of Biomedical Optics* 18.5, p. 1-7. DOI : 10.1117/1.JBO.18.5.057004.
- ALI, Syed M Usman, Zafar Hussain IBUPOTO, Salah SALMAN, Omer NUR, Magnus WILLANDER et Bengt DANIELSSON (2011). « Selective Determination of Urea Using Urease Immobilized on ZnO Nanowires ». In : *Sensors and Actuators, B : Chemical* 160.1, p. 637-643. ISSN : 0925-4005. DOI : 10.1016/j.snb.2011.08.041.
- AMANN, Anton, Wolfram MIEKISCH, Jochen SCHUBERT, Bogusław BUSZEWSKI, Tomasz LIGOR, Tadeusz JEZERSKI, Joachim PLEIL et Terence RISBY (12 juin 2014). « Analysis of Exhaled Breath for Disease Detection ». In : *Annual Review of Analytical Chemistry* 7.1, p. 455-482. ISSN : 1936-1327, 1936-1335. DOI : 10.1146/annurev-anchem-071213-020043.
- ANDERSON, Joseph C. (1^{er} déc. 2015). « Measuring Breath Acetone for Monitoring Fat Loss : Review ». In : *Obesity* 23.12, p. 2327-2334. ISSN : 1930-739X. DOI : 10.1002/oby.21242.
- BAGGA, Shobi, Jamil AKHTAR et Sanjeev MISHRA (2018). « Synthesis and Applications of ZnO Nanowire : A Review ». In : EMERGING TECHNOLOGIES : MICRO TO NANO (ETMN-2017) : Proceedings of the 3rd International Conference on Emerging Technologies : Micro to Nano. Solapur, India, p. 020004. DOI : 10.1063/1.5047680.

- BAKHSI SICHANI, Soroush, Alireza NIKFARJAM et Hassan HAJGHASSEM (avr. 2019). « A Novel Miniature Planar Gas Ionization Sensor Based on Selective Growth of ZnO Nanowires ». In : *Sensors and Actuators A : Physical* 288, p. 55-60. ISSN : 09244247. DOI : 10.1016/j.sna.2019.01.024.
- BARUAH, Sunandan, Mohammad Abbas MAHMOOD, Myo Tay Zar MYINT, Tanujjal BORA et Joydeep DUTTA (22 nov. 2010). « Enhanced Visible Light Photocatalysis through Fast Crystallization of Zinc Oxide Nanorods ». In : *Beilstein Journal of Nanotechnology* 1, p. 14-20. ISSN : 2190-4286. DOI : 10.3762/bjnano.1.3.
- BEHERA, Bhagaban et Sudhir CHANDRA (1^{er} jan. 2015). « A MEMS Based Acetone Sensor Incorporating ZnO Nanowires Synthesized by Wet Oxidation of Zn Film ». In : *Journal of Micromechanics and Microengineering* 25.1, p. 015007. ISSN : 0960-1317, 1361-6439. DOI : 10.1088/0960-1317/25/1/015007.
- BEN-DA YAN, S. MEILINK, G. WARREN et P. WYNBLATT (juin 1987). « Water Adsorption and Surface Conductivity Measurements Onalpha-Alumina Substrates ». In : *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology* 10.2, p. 247-251. ISSN : 0148-6411. DOI : 10.1109/TCHMT.1987.1134727.
- BIAN, Haiqin, Shuyi MA, Aimin SUN, Xiaoli XU, Guijin YANG, Shaohui YAN, Jiming GAO, Zhengmei ZHANG et Haibin ZHU (fév. 2016). « Improvement of Acetone Gas Sensing Performance of ZnO Nanoparticles ». In : *Journal of Alloys and Compounds* 658, p. 629-635. ISSN : 09258388. DOI : 10.1016/j.jallcom.2015.09.217.
- BRICHE, S., D. RIASSETTO, C. GASTALDIN, C. LAMARLE, O. DELLEA, D. JAMON, E. PERNOT, M. LABEAU, G. RAVEL et M. LANGLET (2008). « Sol-Gel Processing and UVA Patterning of Epoxy-Based Hybrid Organic-Inorganic Thin Films ». In : *Journal of Materials Science* 43.17, p. 5809-5822. DOI : 10.1007/s10853-008-2884-7.
- BROADBENT, S. R. et J. M. HAMMERSLEY (1957). « Percolation Processes : I. Crystals and Mazes ». In : *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 53.3, p. 629-641. ISSN : 0305-0041. DOI : 10.1017/S0305004100032680.
- BROCHEN, Stéphane et Julien PERNOT (2012). « Propriétés Électriques Du ZnO Monocristallin ».
- CAI, Bingjie, Shuting WANG, Le HUANG, Yong NING, Zhiyong ZHANG et Guo-Jun ZHANG (25 mar. 2014). « Ultrasensitive Label-Free Detection of PNA-DNA Hybridization by Reduced Graphene Oxide Field-Effect Transistor Biosensor ». In : *ACS Nano* 8.3, p. 2632-2638. ISSN : 1936-0851, 1936-086X. DOI : 10.1021/nn4063424.
- CAO, Xia, Xiaotao CAO, Huijuan GUO, Tao LI, Yang JIE, Ning WANG et Zhong Lin WANG (2016). « Piezotronic Effect Enhanced Label-Free Detection of DNA Using a Schottky-Contacted ZnO Nanowire Biosensor ». In : *ACS Nano* 10.8, p. 8038-8044. DOI : 10.1021/acsnano.6b04121.
- CAZIMAJOU, T., M. LEGALLAIS, M. MOUIS, C. TERNON, B. SALEM et G. GHIBAUO (avr. 2017). « Electrical Characterization of Percolating Silicon Nanonet FETs for Sensing Applications ». In : *2017 Joint International EUROSIOI Workshop and International Conference on Ultimate Integration on Silicon (EUROSIOI-ULIS)*. 2017 Joint International EUROSIOI Workshop and International Conference on Ultimate Integration on Silicon (EUROSIOI-ULIS), p. 23-26. DOI : 10.1109/ULIS.2017.7962591.
- (mai 2018a). « Electrical Characteristics of Silicon Percolating Nanonet-Based Field Effect Transistors in the Presence of Dispersion ». In : *Solid-State Electronics* 143, p. 83-89. ISSN : 00381101. DOI : 10.1016/j.sse.2017.11.013.
- CAZIMAJOU, T., M. MOUIS et G. GHIBAUO (mar. 2018b). « Finite Element Simulation of 2D Percolating Silicon-Nanonet Field-Effect Transistor ». In : *2018 Joint Interna-*

- tional EUROSIOI Workshop and International Conference on Ultimate Integration on Silicon (EUROSIOI-ULIS)*. 2018 Joint International EUROSIOI Workshop and International Conference on Ultimate Integration on Silicon (EUROSIOI-ULIS), p. 1-3. DOI : 10.1109/ULIS.2018.8354760.
- CAZIMAJOU, T., T.T.T. NGUYEN, M. LEGALLAIS, M. MOUIS, C. TERNON et G. GHIBAUDO (avr. 2019). « Low Temperature Electrical Characteristics of Si Nanonet Field-Effect Transistors ». In : *2019 Joint International EUROSIOI Workshop and International Conference on Ultimate Integration on Silicon (EUROSIOI-ULIS)*. 2019 Joint International EUROSIOI Workshop and International Conference on Ultimate Integration on Silicon (EUROSIOI-ULIS), p. 132-133.
- CELLE, Caroline et al. (jan. 2018). « Oxidation of Copper Nanowire Based Transparent Electrodes in Ambient Conditions and Their Stabilization by Encapsulation : Application to Transparent Film Heaters ». In : *Nanotechnology* 29.8, p. 085701. ISSN : 0957-4484. DOI : 10.1088/1361-6528/aaa48e.
- CHANG, Pai-Chun, Zhiyong FAN, Chung-Jen CHIEN, Daniel STICHTENOTH, Carsten RONNING et Jia Grace LU (2006). « High-Performance ZnO Nanowire Field Effect Transistors ». In : *Applied Physics Letters* 89.13, p. 133113-133113. ISSN : 0003-6951. DOI : 10.1063/1.2357013.
- CHANG, Sung-Sik, Sang Ok YOON, Hye Jeong PARK et Akira SAKAI (avr. 2002). « Luminescence Properties of Zn Nanowires Prepared by Electrochemical Etching ». In : *Materials Letters* 53.6, p. 432-436. ISSN : 0167577X. DOI : 10.1016/S0167-577X(01)00521-3.
- CHAVA, Rama Krishna et Misook KANG (jan. 2017). « Improving the Photovoltaic Conversion Efficiency of ZnO Based Dye Sensitized Solar Cells by Indium Doping ». In : *Journal of Alloys and Compounds* 692, p. 67-76. ISSN : 09258388. DOI : 10.1016/j.jallcom.2016.09.029.
- CHEN, Ke-fan, Jian-hua DENG, Fei ZHAO, Guo-an CHENG et Rui-ting ZHENG (sept. 2010). « Fabrication and Properties of Ag-Nanoparticles Embedded Amorphous Carbon Nanowire/CNT Heterostructures ». In : *Nanoscale Research Letters* 5.9, p. 1449-1455. ISSN : 1931-7573, 1556-276X. DOI : 10.1007/s11671-010-9660-8.
- CHEN, Hao, Linfeng HU, Xiaosheng FANG et Limin WU (2012). « General Fabrication of Monolayer SnO₂ Nanonets for High-Performance Ultraviolet Photodetectors ». In : *Advanced Functional Materials* 22.6, p. 1229-1235. ISSN : 1616-3028. DOI : 10.1002/adfm.201102506.
- CHEN, Jinyuan, Zhoujie LIU, Huaping PENG, Yanjie ZHENG, Zhen LIN, Ailin LIU, Wei CHEN et Xinhua LIN (déc. 2017). « Electrochemical DNA Biosensor Based on Grafting-to Mode of Terminal Deoxynucleoside Transferase-Mediated Extension ». In : *Biosensors and Bioelectronics* 98, p. 345-349. ISSN : 09565663. DOI : 10.1016/j.bios.2017.07.012.
- CHO, Sung-Ju et al. (2015). « Hetero-Nanonet Rechargeable Paper Batteries : Toward Ultrahigh Energy Density and Origami Foldability ». In : *Advanced Functional Materials* 25.38, p. 6029-6040. ISSN : 1616-3028. DOI : 10.1002/adfm.201502833.
- CHOI, Ahmi, Kyoungwon KIM, Hyo Il JUNG et Sang Yeol LEE (2010). « ZnO Nanowire Biosensors for Detection of Biomolecular Interactions in Enhancement Mode ». In : *Sensors and Actuators, B : Chemical* 148.2, p. 577-582. ISSN : 0925-4005. DOI : 10.1016/j.snb.2010.04.049.
- CHOI, Dong-won, W.J. MAENG et Jin-Seong PARK (sept. 2014). « The Conducting Tin Oxide Thin Films Deposited via Atomic Layer Deposition Using Tetrakis-Dimethylamino

- Tin and Peroxide for Transparent Flexible Electronics ». In : *Applied Surface Science* 313, p. 585-590. ISSN : 01694332. DOI : 10.1016/j.apsusc.2014.06.027.
- CHON, Hakze et Jesus PAJARES (1^{er} juil. 1969). « Hall Effect Studies of Oxygen Chemisorption on Zinc Oxide ». In : *Journal of Catalysis* 14.3, p. 257-260. ISSN : 0021-9517. DOI : 10.1016/0021-9517(69)90433-3.
- CHU, Sheng, Dongdong LI, Pai-Chun CHANG et Jia G. LU (2010). « Flexible Dye-Sensitized Solar Cell Based on Vertical ZnO Nanowire Arrays ». In : *Nanoscale Research Letters*, p. 2-5. DOI : 10.1007/s11671-010-9804-x.
- CONGUR, Gulsah, Elif Selen ATES, Aysegul AFAL, Husnu Emrah UNALAN et Arzum ERDEM (2014). « Zinc Oxide Nanowire Decorated Single-Use Electrodes for Electrochemical DNA Detection ». In : *Journal of the American Ceramic Society* 98.2, p. 663-668. DOI : 10.1111/jace.13331.
- COOK, Brent, Qingfeng LIU, Jianwei LIU, Maogang GONG, Dan EWING, Matthew CASPER, Alex STRAMEL et Judy WU (2017). « Facile Zinc Oxide Nanowire Growth on Graphene via a Hydrothermal Floating Method : Towards Debye Length Radius Nanowires for Ultraviolet Photodetection ». In : *J. Mater. Chem. C* 5.38, p. 10087-10093. ISSN : 2050-7526, 2050-7534. DOI : 10.1039/C7TC03325G.
- COOPER, Matthew A. (2002). « Optical Biosensors in Drug Discovery ». In : *Nature Reviews Drug Discovery* 1.7, p. 515-528. ISSN : 1474-1776 (Print)\r1474-1776 (Linking). DOI : 10.1038/nrd838.
- DAI, Zhenqing, Changxin CHEN, Yaozhong Yafei ZHANG, Liangming WEI, Jing ZHANG, Dong XU, Yaozhong Yafei ZHANG, Dai ZHENQING, Chen CHANGXIN et Zhang YAOZHONG (2012). « ZnO Nanowire Network Transistors Based on a Self-Assembly Method ». In : *Journal of Semiconductors* 084003.8, p. 084003-084003. DOI : 10.1088/1674-4926/33/8/084003.
- DEMES, T, C TERNON, D RIASSETTO, H ROUSSEL, L RAPENNE et I GÉLARD (2016). « New Insights in the Structural and Morphological Properties of Sol-Gel Deposited ZnO Multilayer Films ». In : *Journal of Physical and Chemistry of Solids* 95, p. 43-55. DOI : 10.1016/j.jpics.2016.03.017.
- DEMES, Thomas (2017). « Croissance, assemblage et intégration collective de nanofils de ZnO : application à la biodétection ». Université Grenoble Alpes.
- DEMES, Thomas, Fanny MORISOT, Maxime LEGALLAIS, Adrien CALAIS, Etienne PERNOT, Isabelle PIGNOT-PAINTRAND, Céline TERNON et Valérie STAMBOULI (2019). « DNA Grafting on Silicon Nanonets Using an Eco-Friendly Functionalization Process Based on Epoxy Silane ». In : *Materials Today : Proceedings* 6. SURFOCAP 2017, May 30-31, 2017, Besançon, France, p. 333-339. ISSN : 2214-7853. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.427>.
- DEMES, Thomas, Céline TERNON, David RIASSETTO, Valérie STAMBOULI et Michel LANGLET (2016). « Comprehensive Study of Hydrothermally Grown ZnO Nanowires ». In : *Journal of Materials Science* 51.23, p. 10652-10661. ISSN : 0022-2461. DOI : 10.1007/s10853-016-0287-8.
- DHAMI, PS et HN SHRIVASTAVA (2003). *A Textbook of Biology*. Pradeep publications.
- DI NATALE, Corrado, Roberto PAOLESSE, Eugenio MARTINELLI et Rosamaria CAPUANO (2014). « Solid-State Gas Sensors for Breath Analysis : A Review ». In : *Analytica Chimica Acta* 824, p. 1-7. ISSN : 0003-2670. DOI : 10.1016/j.aca.2014.03.014.
- DONMEZ, Soner, Fatma ARSLAN et Halit ARSLAN (1^{er} juil. 2015). « A Nucleic Acid Biosensor for Detection of Hepatitis C Virus Genotype 1a Using Poly(l-Glutamic Acid)-

- Modified Electrode ». In : *Applied Biochemistry and Biotechnology* 176.5, p. 1431-1444. ISSN : 1559-0291. DOI : 10.1007/s12010-015-1655-6.
- DROBEK, Martin, Jae-Hun KIM, Mikhael BECHELANY, Cyril VALLICARI, Anne JULBE et Sang Sub KIM (6 avr. 2016). « MOF-Based Membrane Encapsulated ZnO Nanowires for Enhanced Gas Sensor Selectivity ». In : *ACS Applied Materials & Interfaces* 8.13, p. 8323-8328. ISSN : 1944-8244, 1944-8252. DOI : 10.1021/acsami.5b12062.
- DUGAS, Vincent, Jérôme BROUTIN et Eliane SOUTEYRAND (2005). « Droplet Evaporation Study Applied to DNA Chip Manufacturing ». In : *Langmuir* 21.20, p. 9130-9136. ISSN : 0743-7463 (Print) 0743-7463 (Linking). DOI : 10.1021/la050764y.
- DUGAS, Vincent, Géraldine DEPRET, Yves CHEVALIER, Xavier NESME et Éliane SOUTEYRAND (juin 2004). « Immobilization of Single-Stranded DNA Fragments to Solid Surfaces and Their Repeatable Specific Hybridization : Covalent Binding or Adsorption ? ». In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 101.1-2, p. 112-121. ISSN : 09254005. DOI : 10.1016/j.snb.2004.02.041.
- EBERT, M, N A B GHAZALI, K S KIANG, I ZEIMPEKIS, B MAERZ, M R R de PLANQUE et H M H CHONG (2018). « Multichannel ZnO Nanowire Field Effect Transistors by Lift-off Process ». In : *Nanotechnology* 29.41, p. 415302-415302. DOI : 10.1088/1361-6528/aad4c5.
- FAN, Zhiyong, Johnny C HO, Zachery A JACOBSON, Roie YERUSHALMI, Robert L ALLEY, Haleh RAZAVI, Computer SCIENCES, Materials Sciences DIVISION et Lawrence BERKELEY (2008). « Wafer-Scale Assembly of Semiconductor Nanowire Arrays by Contact Printing ». In : *Electrical Engineering*, p. 1-14. DOI : 10.1021/n1071626r.
- FERRUS, Lydia, Hervé GUENARD, Guy VARDON et Pierre VARENE (mar. 1980). « Respiratory Water Loss ». In : *Respiration Physiology* 39.3, p. 367-381. ISSN : 00345687. DOI : 10.1016/0034-5687(80)90067-5.
- Fluorescence SpectraViewer - FR* (2019). URL : <https://www.thermofisher.com/fr/fr/home/life-science/cell-analysis/labeling-chemistry/fluorescence-spectraviewer.html> (visité le 28/09/2019).
- FRADETAL, Louis, Edwige BANO, Giovanni ATTOLINI, F ROSSI et Valerie STAMBOULI (2016). « A Silicon Carbide Nanowire Field Effect Transistor for DNA Detection ». In : *Nanotechnology* 27.23, p. 235501-235501. DOI : 10.1088/0957-4484/27/23/235501.
- FRANÇA, Lilian T. C., Emanuel CARRILHO et Tarso B. L. KIST (mai 2002). « A Review of DNA Sequencing Techniques ». In : *Quarterly Reviews of Biophysics* 35.2, p. 169-200. ISSN : 0033-5835, 1469-8994. DOI : 10.1017/S0033583502003797.
- GALSTYAN, Vardan, Elisabetta COMINI, Camilla BARATTO, Guido FAGLIA et Giorgio SBERVEGLIERI (déc. 2015). « Nanostructured ZnO Chemical Gas Sensors ». In : *Ceramics International* 41.10, p. 14239-14244. ISSN : 02728842. DOI : 10.1016/j.ceramint.2015.07.052.
- GARDNER, Julian W. et Timothy A. VINCENT (juil. 2016). « Electronic Noses for Well-Being : Breath Analysis and Energy Expenditure ». In : *Sensors* 16.7, p. 947. DOI : 10.3390/s16070947.
- GHOSHAL, Uday C (31 juil. 2011). « How to Interpret Hydrogen Breath Tests ». In : *Journal of Neurogastroenterology and Motility* 17.3, p. 312-317. ISSN : 2093-0879, 2093-0887. DOI : 10.5056/jnm.2011.17.3.312.
- GO, J., V. V. SYSOEV, A. KOLMAKOV, N. PIMPARKAR et M. A. ALAM (2009). « A Novel Model for (Percolating) Nanonet Chemical Sensors for Microarray-Based E-Nose Applications ». In : *Technical Digest - International Electron Devices Meeting, IEDM* (January). ISSN : 9781424456406. DOI : 10.1109/IEDM.2009.5424266.

- GOMEZ, Jorge L. et Onur TIGLI (2013). « Zinc Oxide Nanostructures : From Growth to Application ». In : *Journal of Materials Science* 48.2, p. 612-624. ISSN : 0022-2461. DOI : 10.1007/s10853-012-6938-5.
- GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, María, J.C. CABANELAS et Juan BASELGA (2012). « Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake ». In : *University Carlos III of Madrid* 2, p. 261-284. ISSN : 978-953-51-0537-4. DOI : 10.5772/2055.
- GRUNER, G. (2006). « Carbon Nanotube Films for Transparent and Plastic Electronics ». In : *Journal of Materials Chemistry* 16.35, p. 3533-3533. ISSN : 0959-9428. DOI : 10.1039/b603821m.
- GRUNER, George (2007). « CARBON NANONETS SPARK NEW ELECTRONICS ». In : *Scientific American* 296.5, p. 76-83. ISSN : 00368733, 19467087.
- GU, Cuiping, Li SHANSHAN, Jiarui HUANG, Chengcheng SHI et Jinhuai LIU (fév. 2013). « Preferential Growth of Long ZnO Nanowires and Its Application in Gas Sensor ». In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 177, p. 453-459. ISSN : 09254005. DOI : 10.1016/j.snb.2012.11.044.
- GUAN, Cao, Yadong WANG, Margit ZACHARIAS, John WANG et Hong Jin FAN (9 jan. 2015). « Atomic-Layer-Deposition Alumina Induced Carbon on Porous Ni_xCo_{1-x}O Nanonets for Enhanced Pseudocapacitive and Li-Ion Storage Performance ». In : *Nanotechnology* 26.1, p. 014001. ISSN : 0957-4484, 1361-6528. DOI : 10.1088/0957-4484/26/1/014001.
- GUO, Qixin, Nozomu UESUGI, Tooru TANAKA, Mitsuhiro NISHIO et Hiroshi OGAWA (2006). « Reactive Ion Etching of Zinc Oxide Using Methane and Hydrogen ». In : *Japanese Journal of Applied Physics* 45, p. 8597-8599. DOI : 10.1143/JJAP.45.8597.
- GUSELNIKOVA, Olga, Pavel POSTNIKOV, Alexandra PERSHINA, Vaclav SVORCIK et Oleksiy LYUTAKOV (mar. 2019). « Express and Portable Label-Free DNA Detection and Recognition with SERS Platform Based on Functional Au Grating ». In : *Applied Surface Science* 470, p. 219-227. ISSN : 01694332. DOI : 10.1016/j.apsusc.2018.11.092.
- HA, Minjeong, Seongdong LIM, Jonghwa PARK, Doo-Seung UM, Youngoh LEE et Hyunhyub KO (2015). « Bioinspired Interlocked and Hierarchical Design of ZnO Nanowire Arrays for Static and Dynamic Pressure-Sensitive Electronic Skins ». In : *Advanced Functional Materials* 25.19, p. 2841-2849. ISSN : 1616-3028. DOI : 10.1002/adfm.201500453.
- HAGENDORFER, Harald et al. (2014). « Highly Transparent and Conductive ZnO : Al Thin Films from a Low Temperature Aqueous Solution Approach ». In : *Advanced Materials* 26.4, p. 632-636. ISSN : 1521-4095. DOI : 10.1002/adma.201303186.
- HAYNES, William M. (9 juin 2015). *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 96th Edition*. CRC Press. 2652 (p.100). ISBN : 978-1-4822-6097-7. Google Books : RpLYCQAAQBAJ.
- HEO, Kwang et al. (2008). « Large-Scale Assembly of Silicon Nanowire Network-Based Devices Using Conventional Microfabrication Facilities ». In : *Nano Letters* 8.12, p. 4523-4527. ISSN : 1530-6984. DOI : 10.1021/nl802570m.
- HERMANSON, Greg T. (2013). *Bioconjugate Techniques*. Elsevier. p. 545 de 579.
- HJIRI, M., L. EL MIR, S.G. LEONARDI, A. PISTONE, L. MAVILIA et G. NERI (juin 2014). « Al-Doped ZnO for Highly Sensitive CO Gas Sensors ». In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 196, p. 413-420. ISSN : 09254005. DOI : 10.1016/j.snb.2014.01.068.
- HÖLZL, Josef et Franz K SCHULTE (1979). « Work Function of Metals ». In : *Solid Surface Physics*. Springer, p. 1-150.

- HONG, Woong K., Gunho JO, Soon Shin KWON, Sunghoon SONG et Takhee LEE (2008). « Electrical Properties of Surface-Tailored ZnO Nanowire Field-Effect Transistors ». In : *IEEE Transactions on Electron Devices* 55.11, p. 3020-3029. ISSN : 0018-9383 VO - 55. DOI : 10.1109/TED.2008.2005156.
- HOURDAKIS, Emmanouel et Androula G. NASSIOPOULOU (oct. 2013). « A Thermoelectric Generator Using Porous Si Thermal Isolation ». In : *Sensors* 13.10, p. 13596-13608. DOI : 10.3390/s131013596.
- Illumina | Sequencing and Array-Based Solutions for Genetic Research* (2019). URL : <https://www.illumina.com/> (visité le 08/10/2019).
- Ion Torrent - FR* (2019). URL : <https://www.thermofisher.com/fr/fr/home/brands/ion-torrent.html> (visité le 08/10/2019).
- JAFFE, J. E. et A. C. HESS (15 sept. 1993). « Hartree-Fock Study of Phase Changes in ZnO at High Pressure ». In : *Physical Review B* 48.11, p. 7903-7909. ISSN : 0163-1829, 1095-3795. DOI : 10.1103/PhysRevB.48.7903.
- JAGADISH, Chennupati et Stephen J. PEARTON (10 oct. 2011). *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures : Processing, Properties, and Applications*. Elsevier. 600 p. ISBN : 978-0-08-046403-9.
- JIMENEZ-CADENA, G., E. COMINI, M. FERRONI, A. VOMIERO et G. SBERVEGLIERI (nov. 2010). « Synthesis of Different ZnO Nanostructures by Modified PVD Process and Potential Use for Dye-Sensitized Solar Cells ». In : *Materials Chemistry and Physics* 124.1, p. 694-698. ISSN : 02540584. DOI : 10.1016/j.matchemphys.2010.07.035.
- JOHNSON, Richard W., Adam HULTQVIST et Stacey F. BENT (1^{er} juin 2014). « A Brief Review of Atomic Layer Deposition : From Fundamentals to Applications ». In : *Materials Today* 17.5, p. 236-246. ISSN : 1369-7021. DOI : 10.1016/j.mattod.2014.04.026.
- JOO, Min-Kyu, Mireille MOUIS, Gyu-Tae KIM, Un Jeong KIM et Gérard GHIBAUO (mar. 2013). « Simulation Methodology for 2D Random Network of CNTs Field-Effect Transistors ». In : *2013 14th International Conference on Ultimate Integration on Silicon (ULIS)*. 2013 14th International Conference on Ultimate Integration on Silicon (ULIS), p. 197-200. DOI : 10.1109/ULIS.2013.6523518.
- KAHYAOGLU, Leyla Nesrin et Jenna L. RICKUS (4 déc. 2018). « Robust Covalent Coupling Scheme for the Development of FRET Aptasensor Based on Amino-Silane-Modified Graphene Oxide ». In : *Langmuir* 34.48, p. 14586-14596. ISSN : 0743-7463, 1520-5827. DOI : 10.1021/acs.langmuir.8b02663.
- KARAKOY, Mert, Evin GULTEPE, Shivendra PANDEY, Mouen A. KHASHAB et David H. GRACIAS (2014). « Silane Surface Modification for Improved Bioadhesion of Esophageal Stents ». In : *Applied Surface Science* 311, p. 684-689. ISSN : 0169-4332 (Print) 0169-4332 (Linking). DOI : 10.1016/j.apsusc.2014.05.136.
- KAYE, Savannah, Zheng ZENG, Mollye SANDERS, Krishnan CHITTUR, Paula M. KOELLE, Robert LINDQUIST, Upender MANNE, Yongbin LIN et Jianjun WEI (2017). « Label-Free Detection of DNA Hybridization with a Compact LSPR-Based Fiber-Optic Sensor ». In : *The Analyst* 142.11, p. 1974-1981. ISSN : 0003-2654, 1364-5528. DOI : 10.1039/C7AN00249A.
- KE, Yujie, Xinglin WEN, Dongyuan ZHAO, Renchao CHE, Qihua XIONG et Yi LONG (25 juil. 2017). « Controllable Fabrication of Two-Dimensional Patterned VO₂ Nanoparticle, Nanodome, and Nanonet Arrays with Tunable Temperature-Dependent Localized Surface Plasmon Resonance ». In : *ACS Nano* 11.7, p. 7542-7551. ISSN : 1936-0851, 1936-086X. DOI : 10.1021/acsnano.7b02232.

- KHAN, Afzal, Viet Huong NGUYEN, David MUÑOZ-ROJAS, Sara AGHAZADEHCHORS, Carmen JIMÉNEZ, Ngoc Duy NGUYEN et Daniel BELLET (6 juin 2018). « Stability Enhancement of Silver Nanowire Networks with Conformal ZnO Coatings Deposited by Atmospheric Pressure Spatial Atomic Layer Deposition ». In : *ACS Applied Materials & Interfaces* 10.22, p. 19208-19217. ISSN : 1944-8244, 1944-8252. DOI : 10.1021/acsami.8b03079.
- KHAN, Md. Zaved Hossain (15 avr. 2016). « Effect of ITO Surface Properties on SAM Modification : A Review toward Biosensor Application ». In : *Cogent Engineering* 3.1. Sous la dir. d'Eileen HARKIN-JONES. ISSN : 2331-1916. DOI : 10.1080/23311916.2016.1170097.
- KHAN, R., H. W. RA, J. T. KIM, W. S. JANG, D. SHARMA et Y. H. IM (2010). « Nano-junction Effects in Multiple ZnO Nanowire Gas Sensor ». In : *Sensors and Actuators, B : Chemical* 150.1, p. 389-393. ISSN : 0925-4005. DOI : 10.1016/j.snb.2010.06.052.
- KHOSRAVI-NEJAD, Fariba, Maryam TEIMOURI, Sayeh JAFARI MARANDI et Mohsen SHARIATI (sept. 2019). « The Highly Sensitive Impedimetric Biosensor in Label Free Approach for Hepatitis B Virus DNA Detection Based on Tellurium Doped ZnO Nanowires ». In : *Applied Physics A* 125.9, p. 616. ISSN : 0947-8396, 1432-0630. DOI : 10.1007/s00339-019-2890-4.
- KIM, Taegeon, Ali CANLIER, Geun Hong KIM, Jaeho CHOI, Minkyu PARK et Seung Min HAN (13 fév. 2013). « Electrostatic Spray Deposition of Highly Transparent Silver Nanowire Electrode on Flexible Substrate ». In : *ACS Applied Materials & Interfaces* 5.3, p. 788-794. ISSN : 1944-8244, 1944-8252. DOI : 10.1021/am3023543.
- KIM, Taekyeong, Jaesung PARK, Hye Jun JIN, Hyungwoo LEE, Kyung-Eun BYUN, Chang-Seuk LEE, Kwang S KIM, Byung Hee HONG, Tae Hyun KIM et Seunghun HONG (20 sept. 2013). « Graphene Nanonet for Biological Sensing Applications ». In : *Nanotechnology* 24.37, p. 375302. ISSN : 0957-4484, 1361-6528. DOI : 10.1088/0957-4484/24/37/375302.
- KINGERY, W. D., J. FRANCL, R. L. COBLE et T. VASILOS (1954). « Thermal Conductivity : X, Data for Several Pure Oxide Materials Corrected to Zero Porosity ». In : *Journal of the American Ceramic Society* 37.2, p. 107-110. ISSN : 1551-2916. DOI : 10.1111/j.1551-2916.1954.tb20109.x.
- KO, Seung H., Inkyu PARK, Heng PAN, Nipun MISRA, Matthew S. ROGERS, Costas P. GRIGOROPOULOS et Albert P. PISANO (2008). « ZnO Nanowire Network Transistor Fabrication on a Polymer Substrate by Low-Temperature, All-Inorganic Nanoparticle Solution Process ». In : *Applied Physics Letters* 92.15, p. 2006-2009. ISSN : 1541021010. DOI : 10.1063/1.2908962.
- KOCABAS, C., N. PIMPARKAR, O. YESILYURT, S. J. KANG, M. A. ALAM et J. A. ROGERS (mai 2007). « Experimental and Theoretical Studies of Transport through Large Scale, Partially Aligned Arrays of Single-Walled Carbon Nanotubes in Thin Film Type Transistors ». In : *Nano Letters* 7.5, p. 1195-1202. ISSN : 1530-6984, 1530-6992. DOI : 10.1021/nl062907m.
- KUMAR, S., J. Y. MURTHY et M. A. ALAM (2005). « Percolating Conduction in Finite Nanotube Networks ». In : *Physical Review Letters* 95.6, p. 3-6. ISSN : 0031-9007. DOI : 10.1103/PhysRevLett.95.066802.
- LAI, Chun-Yen, Tzu-Chiao CHIEN, Ting-Yi LIN, Teng KE, Shih-Han HSU, Yun-Ju LEE, Chien-ying SU, Jeng-Tzong SHEU et Ping-Hung YEH (2014). « Intensify the Application of ZnO-Based Nanodevices in Humid Environment : O₂/H₂ Plasma Suppressed

- the Spontaneous Reaction of Amorphous ZnO Nanowires ». In : *Nanoscale Research Letters* 9.1, p. 281. ISSN : 1556-276X. DOI : 10.1186/1556-276X-9-281.
- LAZGHAB, Myriam, Khashayar SALEH et Pierre GUIGON (mai 2010). « Functionalisation of Porous Silica Powders in a Fluidised-Bed Reactor with Glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) and Aminopropyltriethoxysilane (APTES) ». In : *Chemical Engineering Research and Design* 88.5-6, p. 686-692. ISSN : 02638762. DOI : 10.1016/j.cherd.2009.11.005.
- LEE, Jung Yong, Stephen T. CONNOR, Yi CUI et Peter PEUMANS (2008). « Solution-Processed Metal Nanowire Mesh Transparent Electrodes ». In : *Nano Letters* 8.2, p. 689-692. ISSN : 1530-6984. DOI : 10.1021/nl1073296g.
- LEEM, Dong-Seok, Angharad EDWARDS, Mark FAIST, Jenny NELSON, Donal D. C. BRADLEY et John C. de MELLO (2011). « Efficient Organic Solar Cells with Solution-Processed Silver Nanowire Electrodes ». In : *Advanced Materials* 23.38, p. 4371-4375. ISSN : 1521-4095. DOI : 10.1002/adma.201100871.
- LEGALLAIS, M., T.T.T. NGUYEN, M. MOUIS, B. SALEM, E. ROBIN, P. CHENEVIER et C. TERNON (mai 2018). « An Innovative Large Scale Integration of Silicon Nanowire-Based Field Effect Transistors ». In : *Solid-State Electronics* 143, p. 97-102. ISSN : 00381101. DOI : 10.1016/j.sse.2017.11.008.
- LEGALLAIS, Maxime (nov. 2017a). « Conception, étude et modélisation d'une nouvelle génération de transistors à nanofils de silicium pour applications biocapteurs ».
- (nov. 2017b). « Design, Study and Modeling of a New Generation of Silicon Nanowire Transistors for Biosensing Applications ». Theses. Université Grenoble Alpes.
- LEGALLAIS, Maxime, Thi Thu Thuy NGUYEN, Thibault CAZIMAJOU, Mireille MOUIS, Bassem SALEM et Céline TERNON (2019). « Material Engineering of Percolating Silicon Nanowire Networks for Reliable and Efficient Electronic Devices ». In : *Materials Chemistry and Physics*, p. 121871. ISSN : 0254-0584.
- LEITERER, Christian et al. (2013). « DNA Hybridization Assay at Individual, Biofunctionalized Zinc Oxide Nanowires ». In : *Journal of Biophotonics* 6.2, p. 143-147. ISSN : 1864-0648 (Electronic)\r1864-063X (Linking). DOI : 10.1002/jbio.201200023.
- LI, Li, Yu LIANG, Yan ZHAO et Zhengbo CHEN (juin 2018). « Target Binding and DNA Hybridization-Induced Gold Nanoparticle Aggregation for Colorimetric Detection of Thrombin ». In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 262, p. 733-738. ISSN : 09254005. DOI : 10.1016/j.snb.2018.02.061.
- LI, Wenwen, Yong LIU, Xiaoyong LU, Yanping HUANG, Yu LIU, Shouquan CHENG et Yixiang DUAN (26 fév. 2015). « A Cross-Sectional Study of Breath Acetone Based on Diabetic Metabolic Disorders ». In : *Journal of Breath Research* 9.1, p. 016005. ISSN : 1752-7163. DOI : 10.1088/1752-7155/9/1/016005.
- LI, Xiong, Ce WANG, Xiaohua HUANG, Tonghui ZHANG, Xuefen WANG, Minghua MIN, Lumin WANG, Hongliang HUANG et Benjamin S. HSIAO (12 déc. 2018). « Anionic Surfactant-Triggered Steiner Geometrical Poly(Vinylidene Fluoride) Nanofiber/Nanonet Air Filter for Efficient Particulate Matter Removal ». In : *ACS Applied Materials & Interfaces* 10.49, p. 42891-42904. ISSN : 1944-8244. DOI : 10.1021/acsami.8b16564.
- LIBERTINO, S., S. CONOCI, A. SCANDURRA et C. SPINELLA (2013). « Biosensor Integration on Si-Based Devices : Feasibility Studies and Examples ». In : *Sensors and Actuators, B : Chemical* 179, p. 240-251. ISSN : 0925-4005. DOI : 10.1016/j.snb.2012.09.108.

- LIU, Jian-Wei, Hai-Wei LIANG et Shu-Hong YU (8 août 2012). « Macroscopic-Scale Assembled Nanowire Thin Films and Their Functionalities ». In : *Chemical Reviews* 112.8, p. 4770-4799. ISSN : 0009-2665, 1520-6890. DOI : 10.1021/cr200347w.
- LIU, Lishu, Zengxia MEI, Aihua TANG, Alexander AZAROV, Andrej KUZNETSOV, Qikun XUE et Xiaolong DU (15 juin 2016). « Oxygen Vacancies : The Origin of n-Type Conductivity in ZnO ». In : *Physical Review B* 93.23, p. 235305. ISSN : 2469-9950, 2469-9969. DOI : 10.1103/PhysRevB.93.235305.
- LOO, Adeline Huiling, Zdenek SOFER, Daniel BOUŠA, Pavel ULBRICH, Alessandra BONANNI et Martin PUMERA (27 jan. 2016). « Carboxylic Carbon Quantum Dots as a Fluorescent Sensing Platform for DNA Detection ». In : *ACS Applied Materials & Interfaces* 8.3, p. 1951-1957. ISSN : 1944-8244, 1944-8252. DOI : 10.1021/acsmi.5b10160.
- LU, Na, Anran GAO, Hong ZHOU, Yi WANG, Xun YANG, Yuelin WANG et Tie LI (2016). « Progress in Silicon Nanowire-Based Field-Effect Transistor Biosensors for Label-Free Detection of DNA ». In : *Chinese Journal of Chemistry* 34.3, p. 308-316. ISSN : 1614-7065. DOI : 10.1002/cjoc.201500857.
- LUPAN, O., V. V. URSAKI, G. CHAI, L. CHOW, G. A. EMELCHENKO, I. M. TIGINYANU, A. N. GRUZINTSEV et A. N. REDKIN (2010a). « Selective Hydrogen Gas Nanosensor Using Individual ZnO Nanowire with Fast Response at Room Temperature ». In : *Sensors and Actuators, B : Chemical* 144.1, p. 56-66. ISSN : 0925-4005. DOI : 10.1016/j.snb.2009.10.038.
- LUPAN, O. et al. (août 2010b). « Synthesis and Characterization of ZnO Nanowires for Nanosensor Applications ». In : *Materials Research Bulletin* 45.8, p. 1026-1032. ISSN : 00255408. DOI : 10.1016/j.materresbull.2010.03.027.
- LUPAN, Oleg, Vasile POSTICA, Thierry PAUPOURÉ, Bruno VIANA, Maik-Ivo TERASA et Rainer ADELUNG (nov. 2019). « Room Temperature Gas Nanosensors Based on Individual and Multiple Networked Au-Modified ZnO Nanowires ». In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 299, p. 126977. ISSN : 09254005. DOI : 10.1016/j.snb.2019.126977.
- MADARIA, Anuj R., Akshay KUMAR, Fumiaki N. ISHIKAWA et Chongwu ZHOU (août 2010). « Uniform, Highly Conductive, and Patterned Transparent Films of a Percolating Silver Nanowire Network on Rigid and Flexible Substrates Using a Dry Transfer Technique ». In : *Nano Research* 3.8, p. 564-573. ISSN : 1998-0124, 1998-0000. DOI : 10.1007/s12274-010-0017-5.
- MANDELKERN, Marshal, John G. ELIAS, Don EDEN et Donald M. CROTHERS (1981). « The Dimensions of DNA in Solution ». In : *Journal of Molecular Biology* 152.1, p. 153-161. ISSN : 0022-2836. DOI : 10.1016/0022-2836(81)90099-1.
- MARSALEK, Roman (2014). « Particle Size and Zeta Potential of ZnO ». In : *APCBEE Procedia* 9, p. 13-17. ISSN : 22126708. DOI : 10.1016/j.apcbee.2014.01.003.
- MATHEW, Thalakkotur Lazar, Prabhahari POWNRAJ, Sukhanazerin ABDULLA et Biji PULLITHADATHIL (mar. 2015). « Technologies for Clinical Diagnosis Using Expired Human Breath Analysis ». In : *Diagnostics* 5.1, p. 27-60. DOI : 10.3390/diagnostics5010027.
- MATHIEU, H. et H. FANET (2009). *Physique Des Semiconducteurs et Des Composants Électroniques - 6ème Édition : Cours et Exercices Corrigés*. Sciences de l'ingénieur. Dunod. ISBN : 978-2-10-054134-8.
- MCCORMICK, Scott, Ziqiu TONG, Angela IVASK, Mariana MOROZESK, Nicolas H VOELCKER, Enzo LOMBI et Craig PRIEST (30 nov. 2017). « Optimization of Binding B-Lymphocytes in a Microfluidic Channel : Surface Modification, Stasis Time and Shear Response ».

- In : *Biofabrication* 10.1, p. 014101. ISSN : 1758-5090. DOI : 10.1088/1758-5090/aa9554.
- MORISOT, F, V H NGUYEN, C MONTEMONT, T MAINDRON, D MUÑOZ-ROJAS, M MOUIS, M LANGLET et C TERNON (20 sept. 2019). « Al₂O₃, Al Doped ZnO and SnO₂ Encapsulation of Randomly Oriented ZnO Nanowire Networks for High Performance and Stable Electrical Devices ». In : *Nanotechnology* 30.38, p. 385202. ISSN : 0957-4484, 1361-6528. DOI : 10.1088/1361-6528/ab2aa5.
- MORISOT, Fanny, Claudio ZULIANI, Joaquim LUQUE, Zeeshan ALI, Mireille MOUIS, Viet Huong NGUYEN, Oumayma LOURHZAL, Michaël TEXIER, Thomas W. CORNELIUS et Céline TERNON (2019). « ZnO Based Nanowire Network for Gas Sensing Applications ». In : *Materials Research Express*.
- MOSELEY, Patrick T (1^{er} août 2017). « Progress in the Development of Semiconducting Metal Oxide Gas Sensors : A Review ». In : *Measurement Science and Technology* 28.8, p. 082001. ISSN : 0957-0233, 1361-6501. DOI : 10.1088/1361-6501/aa7443.
- MUNIEF, Walid-Madhat, Florian HEIB, Felix HEMPEL, Xiaoling LU, Miriam SCHWARTZ, Vivek PACHAURI, Rolf HEMPELMANN, Michael SCHMITT et Sven INGEBRANDT (4 sept. 2018). « Silane Deposition via Gas-Phase Evaporation and High-Resolution Surface Characterization of the Ultrathin Siloxane Coatings ». In : *Langmuir* 34.35, p. 10217-10229. ISSN : 0743-7463, 1520-5827. DOI : 10.1021/acs.langmuir.8b01044.
- MUÑOZ-ROJAS, David, Viet Huong NGUYEN, César MASSE DE LA HUERTA, Sara AGHAZADEHCHORS, Carmen JIMÉNEZ et Daniel BELLET (sept. 2017). « Spatial Atomic Layer Deposition (SALD), an Emerging Tool for Energy Materials. Application to New-Generation Photovoltaic Devices and Transparent Conductive Materials ». In : *Comptes Rendus Physique* 18.7-8, p. 391-400. ISSN : 16310705. DOI : 10.1016/j.crhy.2017.09.004.
- MUTHUKRISHNAN, Karthika, Manoj VANARAJA, Shanmugam BOOMADEVI, Rakesh Kumar KARN, Vijay SINGH, Pramod K. SINGH et Krishnamoorthy PANDIYAN (juil. 2016). « Studies on Acetone Sensing Characteristics of ZnO Thin Film Prepared by Sol-Gel Dip Coating ». In : *Journal of Alloys and Compounds* 673, p. 138-143. ISSN : 09258388. DOI : 10.1016/j.jallcom.2016.02.222.
- NAVALE, Y.H., S.T. NVALE, F.J. STADLER, N.S. RAMGIR et V.B. PATIL (fév. 2019). « Enhanced NO₂ Sensing Aptness of ZnO Nanowire/CuO Nanoparticle Heterostructure-Based Gas Sensors ». In : *Ceramics International* 45.2, p. 1513-1522. ISSN : 02728842. DOI : 10.1016/j.ceramint.2018.10.022.
- NGUYEN, Thi Thu Thuy, Thibault CAZIMAJOU, Maxime LEGALLAIS, Tabassom ARJMAND, Viet Huong NGUYEN, Mireille MOUIS, Bassem SALEM, Eric ROBIN et C TERNON (18 juin 2019). « Monolithic Fabrication of Nano-to-Millimeter Scale Integrated Transistors Based on Transparent and Flexible Silicon Nanonets ». In : *Nano Futures* 3.2, p. 025002. ISSN : 2399-1984. DOI : 10.1088/2399-1984/ab1ebc.
- NGUYEN, Thi Thu Thuy, Maxime LEGALLAIS, Fanny MORISOT, Thibault CAZIMAJOU, Valérie STAMBOULI, Mireille MOUIS, Bassem SALEM et Céline TERNON (3 oct. 2018). « First Evidence of Superiority of Si Nanonet Field Effect Transistors over Multi-Parallel Si Nanowire Ones in View of Electrical DNA Hybridization Detection ». In : *Materials Research Express* 6.1, p. 016301. ISSN : 2053-1591. DOI : 10.1088/2053-1591/aae0d5.
- NIEPELT, Raphael, Ulrich C SCHRÖDER, Jana SOMMERFELD, Irma SLOWIK, Bettina RUDOLPH, Robert MÖLLER, Barbara SEISE, Andrea CSAKI, Wolfgang FRITZSCHE et Carsten RONNING (2011). « Biofunctionalization of Zinc Oxide Nanowires for DNA

- Sensory Applications ». In : *Nanoscale Research Letters* 6.1, p. 511-511. ISSN : 19317573. DOI : 10.1186/1556-276X-6-511.
- NORDHEDEN, Karen J. (2004). « Plasma Etching of ZnO : A Review ». In : *Proc. of SPIE* 5359 (July 2004), p. 228-228. DOI : 10.1117/12.531391.
- OGDEN, Sam G., David LEWIS et Joe G. SHAPTER (2008). « Silane Functionalisation of Iron Oxide Nanoparticles ». In : 7267.1, 72670A-72670A-11. DOI : 10.1117/12.810679.
- ORSINI, Andrea, Pier Gianni MEDAGLIA, David SCARPELLINI, Roberto PIZZOFERRATO et Christian FALCONI (6 sept. 2013). « Towards High-Performance, Low-Cost Quartz Sensors with High-Density, Well-Separated, Vertically Aligned ZnO Nanowires by Low-Temperature, Seed-Less, Single-Step, Double-Sided Growth ». In : *Nanotechnology* 24.35, p. 355503. ISSN : 0957-4484, 1361-6528. DOI : 10.1088/0957-4484/24/35/355503.
- OSMOND, Gillian (1^{er} déc. 2012). « Zinc White : A Review of Zinc Oxide Pigment Properties and Implications for Stability in Oil-Based Paintings ». In : *AICCM Bulletin* 33.1, p. 20-29. ISSN : 1034-4233. DOI : 10.1179/bac.2012.33.1.004.
- ÖZGÜR, ü., Ya. I. ALIVOV, C. LIU, A. TEKE, M. A. RESHCHIKOV, S. DOĞAN, V. AVRUTIN, S.-J. CHO et H. MORKOÇ (15 août 2005). « A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices ». In : *Journal of Applied Physics* 98.4, p. 041301. ISSN : 0021-8979, 1089-7550. DOI : 10.1063/1.1992666.
- PAPADOPOULOU, Evanthia et Steven E. J. BELL (2011). « Label-Free Detection of Single-Base Mismatches in DNA by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy ». In : *Angewandte Chemie International Edition* 50.39, p. 9058-9061. ISSN : 1521-3773. DOI : 10.1002/anie.201102776.
- PARK, C., W. CHOI, D. KIM, B. JIN et J. LEE (2019). « Highly Sensitive Detection of Influenza A (H1N1) Virus with Silicon Nanonet BioFETs ». In : *IEEE Sensors Journal*, p. 1-1. DOI : 10.1109/JSEN.2019.2936216.
- PARK, C. O. et S. A. AKBAR (1^{er} déc. 2003). « Ceramics for Chemical Sensing ». In : *Journal of Materials Science* 38.23, p. 4611-4637. ISSN : 1573-4803. DOI : 10.1023/A:1027402430153.
- PARK, J. S., H. J. PARK, Y. B. HAHN, G.-C. YI et A. YOSHIKAWA (2003). « Dry Etching of ZnO Films and Plasma-Induced Damage to Optical Properties ». In : *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures* 21.2, p. 800. ISSN : 0734211X. DOI : 10.1116/1.1563252.
- PARK, JONG CHEON, JIN KON KIM, TAE GYU KIM, DEUG WOO LEE, HYUN CHO, HYE SUNG KIM, SU JONG YOON et YEON-GIL JUNG (2011). « DRY ETCHING OF SnO₂ AND ZnO FILMS IN HALOGEN-BASED INDUCTIVELY COUPLED PLASMAS ». In : *International Journal of Modern Physics B* 25.31, p. 4237-4240. ISSN : 0217979211. DOI : 10.1142/S0217979211066660.
- PEARTON, S. J., D. P. NORTON, K. IP, Y. W. HEO et T. STEINER (2005). « Recent Progress in Processing and Properties of ZnO ». In : *Progress in Materials Science* 50.3, p. 293-340. ISSN : 0079-6425. DOI : 10.1016/j.pmatsci.2004.04.001.
- PEARTON, Steve, W. LIM, Fan REN et David NORTON (27 avr. 2007). « Wet Chemical Etching of Wide Bandgap Semiconductors- GaN, ZnO and SiC ». In : *ECS Transactions* 6.2, p. 501-512. ISSN : 1938-6737, 1938-5862. DOI : 10.1149/1.2731219.
- PIKE, G. E. et C. H. SEAGER (1974). « Percolation and Conductivity : A Computer Study. I ». In : *Physical Review B* 10.4, p. 1421-1434. ISSN : 9788578110796. DOI : 10.1103/PhysRevB.10.1421.

- PIMPARKAR, Ninad V (1^{er} jan. 2008). « Nonlinear Electronic and Photovoltaic Characteristics of Nanonet Transistors and Solar Cells ». In : *Theses and Dissertations Available from ProQuest*, p. 1-130.
- POLLET, Jeroen, Filip DELPORT, Kris P.F. JANSSEN, Karolien JANS, Guido MAES, Helge PFEIFFER, Martine WEVERS et Jeroen LAMMERTYN (déc. 2009). « Fiber Optic SPR Biosensing of DNA Hybridization and DNA-Protein Interactions ». In : *Biosensors and Bioelectronics* 25.4, p. 864-869. ISSN : 09565663. DOI : 10.1016/j.bios.2009.08.045.
- PROSA, Mario et al. (27 jan. 2016). « Enhanced Ultraviolet Stability of Air-Processed Polymer Solar Cells by Al Doping of the ZnO Interlayer ». In : *ACS Applied Materials & Interfaces* 8.3, p. 1635-1643. ISSN : 1944-8244, 1944-8252. DOI : 10.1021/acsmi.5b08255.
- RA, Hyun Wook, Kwang Sung CHOI, Jin Hwan KIM, Yoon Bong HAHN et Yeon Ho IM (2008). « Fabrication of ZnO Nanowires Using Nanoscale Spacer Lithography for Gas Sensors ». In : *Small* 4.8, p. 1105-1109. ISSN : 1613-6829 (Electronic). DOI : 10.1002/smll.200700922.
- RACKAUSKAS, Simas, Nadia BARBERO, Claudia BAROLO et Guido VISCARDI (nov. 2017). « ZnO Nanowire Application in Chemoresistive Sensing : A Review ». In : *Nanomaterials* 7.11, p. 381. DOI : 10.3390/nano7110381.
- RASHEED, Pathath Abdul et Neelakandapillai SANDHYARANI (avr. 2017). « Electrochemical DNA Sensors Based on the Use of Gold Nanoparticles : A Review on Recent Developments ». In : *Microchimica Acta* 184.4, p. 981-1000. ISSN : 0026-3672, 1436-5073. DOI : 10.1007/s00604-017-2143-1.
- RAWTANI, Deepak et Teena SAJAN (2015). « EMERGING STRATEGIES FOR SYNTHESIS AND MANIPULATION OF NANOWIRES : A REVIEW ». In : p. 11.
- RIGHETTONI, Marco, Antonio TRICOLI, Samuel GASS, Alex SCHMID, Anton AMANN et Sotiris E PRATSINIS (2012). « Analytica Chimica Acta Breath Acetone Monitoring by Portable Si : WO 3 Gas Sensors ». In : *Analytica Chimica Acta* 738, p. 69-75. DOI : 10.1016/j.aca.2012.06.002.
- RYDOSZ, Artur (juil. 2018). « Sensors for Enhanced Detection of Acetone as a Potential Tool for Noninvasive Diabetes Monitoring ». In : *Sensors* 18.7, p. 2298. DOI : 10.3390/s18072298.
- SANG, Shengbo, Yajun WANG, Qiliang FENG, Ye WEI, Jianlong JI et Wendong ZHANG (2015). « Progress of New Label-Free Techniques for Biosensors : A Review ». In : *Critical Reviews in Biotechnology* 8551 (May), p. 1-17. ISSN : 0738-8551. DOI : 10.3109/07388551.2014.991270.
- SANTRA, S., A. DE LUCA, S. BHAUMIK, S. Z. ALI, F. UDREA, J. W. GARDNER, S. K. RAY et P. K. GUHA (2015). « Dip Pen Nanolithography-Deposited Zinc Oxide Nanorods on a CMOS MEMS Platform for Ethanol Sensing ». In : *RSC Advances* 5.59, p. 47609-47616. ISSN : 2046-2069. DOI : 10.1039/C5RA04584C.
- SANTRA, S., P. K. GUHA, S. Z. ALI, P. HIRALAL, H. E. UNALAN, J. A. COVINGTON, G. A J AMARATUNGA, W. I. MILNE, J. W. GARDNER et F. UDREA (2010). « ZnO Nanowires Grown on SOI CMOS Substrate for Ethanol Sensing ». In : *Sensors and Actuators, B : Chemical* 146.2, p. 559-565. ISSN : 0925-4005. DOI : 10.1016/j.snb.2010.01.009.
- SATHYASEELAN, B., E. MANIKANDAN, K. SIVAKUMAR, J. KENNEDY et M. MAAZA (déc. 2015). « Enhanced Visible Photoluminescent and Structural Properties of ZnO/KIT-6 Nanoporous Materials for White Light Emitting Diode (w-LED) Application ». In :

- Journal of Alloys and Compounds* 651, p. 479-482. ISSN : 09258388. DOI : 10.1016/j.jallcom.2015.08.094.
- SERRE, P., V. STAMBOULI, M. WEIDENHAUPT, T. BARON et C. TERNON (2015). « Silicon Nanonets for Biological Sensing Applications with Enhanced Optical Detection Ability ». In : *Biosensors and Bioelectronics* 68, p. 336-342. DOI : 10.1016/j.bios.2015.01.012.
- SERRE, P., C. TERNON, V. STAMBOULI, P. PERIWAL et T. BARON (2013). « Fabrication of Silicon Nanowire Networks for Biological Sensing ». In : *Sensors and Actuators, B : Chemical* 182, p. 390-395. ISSN : 0925-4005. DOI : 10.1016/j.snb.2013.03.022.
- SERRE, Pauline, Thierry BARON et Céline TERNON (2014a). « Procédé de Réalisation d'un Réseau de Nanostructures Comprenant Une Étape de Renforcement de La Liaison Entre Les Nanostructures ». In : 1.19, p. 1-21.
- SERRE, Pauline, Massimo MONGILLO, Priyanka PERIWAL, Thierry BARON et Céline TERNON (9 jan. 2015). « Percolating Silicon Nanowire Networks with Highly Reproducible Electrical Properties ». In : *Nanotechnology* 26.1, p. 015201. ISSN : 0957-4484, 1361-6528. DOI : 10.1088/0957-4484/26/1/015201.
- SERRE, Pauline, Serre PAULINE et Pauline SERRE (2014b). « Etude Des Propriétés Structurales et Électriques de Réseaux Aléatoires de Nanofils de Silicium ». Université de Grenoble.
- SILVESTRE, Clara, Donatella DURACCIO, Antonella MARRA, Valentina STRONGONE et Sossio CIMMINO (mar. 2016). « Development of Antibacterial Composite Films Based on Isotactic Polypropylene and Coated ZnO Particles for Active Food Packaging ». In : *Coatings* 6.1, p. 4. DOI : 10.3390/coatings6010004.
- SONG, Binbin, Hao ZHANG, Bo LIU, Wei LIN et Jixuan WU (juil. 2016). « Label-Free In-Situ Real-Time DNA Hybridization Kinetics Detection Employing Microfiber-Assisted Mach-Zehnder Interferometer ». In : *Biosensors and Bioelectronics* 81, p. 151-158. ISSN : 09565663. DOI : 10.1016/j.bios.2016.02.065.
- SUN, Cheng, Nripan MATHEWS, Minrui ZHENG, Chornng Haur SOW, Lydia Helena WONG et Subodh G. MHAISALKAR (2010). « Aligned Tin Oxide Nanonets for High-Performance Transistors ». In : *Journal of Physical Chemistry C* 114.2, p. 1331-1336. ISSN : 1932-7447. DOI : 10.1021/jp909673j.
- SUN, Jingchang, Jiming BIAN, Hongwei LIANG, Jianze ZHAO, Lizhong HU, Ziwen ZHAO, Weifeng LIU et Guotong DU (2007). « Realization of Controllable Etching for ZnO Film by NH₄Cl Aqueous Solution and Its Influence on Optical and Electrical Properties ». In : *Applied Surface Science* 253.11, p. 5161-5165. ISSN : 0169-4332.
- SUN, Yang et al. (juil. 2019). « Suspended CNT-Based FET Sensor for Ultrasensitive and Label-Free Detection of DNA Hybridization ». In : *Biosensors and Bioelectronics* 137, p. 255-262. ISSN : 09565663. DOI : 10.1016/j.bios.2019.04.054.
- TAK, Manvi, Vinay GUPTA et Monika TOMAR (2014). « Flower-like ZnO Nanostructure Based Electrochemical DNA Biosensor for Bacterial Meningitis Detection ». In : *Biosensors and Bioelectronics* 59, p. 200-207. ISSN : 0956-5663. DOI : 10.1016/j.bios.2014.03.036.
- TERESHCHENKO, Alla, Mikhael BECHELANY, Roman VITER, Volodymyr KHRANOVSKYY, Valentyn SMYNTYNA, Nikolay STARODUB et Rositza YAKIMOVA (juin 2016). « Optical Biosensors Based on ZnO Nanostructures : Advantages and Perspectives. A Review ». In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 229, p. 664-677. ISSN : 09254005. DOI : 10.1016/j.snb.2016.01.099.

- TERNON, Céline, Germain REY, Michel LABEAU, Nicolas THIRÉ, Carmen JIMENEZ, Laetitia RAPENNE et Daniel BELLET (2009). « Growth of ZnO Nanowires by MOCVD : Fundamental Role of the Substrate ». In : *ECS Transactions* 25.c, p. 437-443. DOI : 10.1149/1.3207623.
- TERNON, Céline, Pauline SERRE, Jean-Marie Marie LEBRUN, Virginie BROUZET, Maxime LEGALLAIS, Sylvain DAVID, Thierry LUCIANI, Céline PASCAL, Thierry BARON et Jean-Michel Michel MISSIAEN (2015). « Low Temperature Processing to Form Oxidation Insensitive Electrical Contact at Silicon Nanowire/Nanowire Junctions ». In : *Advanced Electronic Materials* 1.10, n/a-n/a. ISSN : 9780956533302. DOI : 10.1002/aelm.201500172.
- TERNON, Céline, Pauline SERRE, Germain REY, Claire HOLTZINGER, Priyanka PERIWAL, Mickaël MARTIN, Thierry BARON, Valérie STAMBOULI et Michel LANGLET (2013). « High Aspect Ratio Semiconducting Nanostructure Random Networks : Highly Versatile Materials for Multiple Applications ». In : *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters* 7.10, p. 919-923. DOI : 10.1002/pssr.201308047.
- THAKUR, Basant Kumar et al. (juin 2014). « Double-Stranded DNA in Exosomes : A Novel Biomarker in Cancer Detection ». In : *Cell Research* 24.6, p. 766-769. ISSN : 1001-0602, 1748-7838. DOI : 10.1038/cr.2014.44.
- THOMPSON, Carl V. (4 août 2012). « Solid-State Dewetting of Thin Films ». In : *Annual Review of Materials Research* 42.1, p. 399-434. ISSN : 1531-7331, 1545-4118. DOI : 10.1146/annurev-matsci-070511-155048.
- TOPKAYA, Seda Nur (fév. 2015). « Gelatin Methacrylate (GelMA) Mediated Electrochemical DNA Biosensor for DNA Hybridization ». In : *Biosensors and Bioelectronics* 64, p. 456-461. ISSN : 09565663. DOI : 10.1016/j.bios.2014.09.060.
- TSUKRUK, Vladimir V., Igor LUZINOV et Daungrut JULTHONGPIPUT (1999). « Sticky Molecular Surfaces : Epoxysilane Self-Assembled Monolayers ». In : *Langmuir* 15.9, p. 3029-3032. ISSN : 0743-7463. DOI : 10.1021/1a981632q.
- UNALAN, Husnu Emrah, Yan ZHANG, Pritesh HIRALAL, Sharvari DALAL, Daping CHU, Goki EDA, K. B K TEO, Manish CHHOWALLA, William I. MILNE et Gehan A J AMARATUNGA (2009). « Zinc Oxide Nanowire Networks for Macroelectronic Devices ». In : *Applied Physics Letters* 94.16, p. 2007-2010. ISSN : 978-1-4244-2103-9. DOI : 10.1063/1.3120561.
- WANG, Dingqu, Rong ZHU, Zhaoying ZHOU et Xiongying YE (5 mar. 2007). « Controlled Assembly of Zinc Oxide Nanowires Using Dielectrophoresis ». In : *Applied Physics Letters* 90.10, p. 103110. ISSN : 0003-6951, 1077-3118. DOI : 10.1063/1.2711756.
- WANG, Michael C P et Byron D. GATES (2009). « Directed Assembly of Nanowires ». In : *Materials Today* 12.5, p. 34-43. ISSN : 1369-7021. DOI : 10.1016/S1369-7021(09)70158-0.
- WANG, Pengpeng, Ding WANG, Minglu ZHANG, Yuankun ZHU, Ying XU, Xiaozhuo MA et Xianying WANG (juil. 2016). « ZnO Nanosheets/Graphene Oxide Nanocomposites for Highly Effective Acetone Vapor Detection ». In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 230, p. 477-484. ISSN : 09254005. DOI : 10.1016/j.snb.2016.02.056.
- WANG, Shuting, Yulin ZHANG, Yong NING et Guo-Jun ZHANG (2015). « A WS₂ Nanosheet-Based Platform for Fluorescent DNA Detection via PNA-DNA Hybridization ». In : *The Analyst* 140.2, p. 434-439. ISSN : 0003-2654, 1364-5528. DOI : 10.1039/C4AN01738B.
- WANG, Y., Z. TANG, P. PODSIADLO, Y. ELKASABI, J. LAHANN et N. A. KOTOV (2006). « Mirror-Like Photoconductive Layer-by-Layer Thin Films of Te Nanowires : The

- Fusion of Semiconductor, Metal, and Insulator Properties ». In : *Advanced Materials* 18.4, p. 518-522. ISSN : 1521-4095. DOI : 10.1002/adma.200501465.
- WATSON, J. D. et F. H. C. CRICK (1^{er} jan. 1953). « THE STRUCTURE OF DNA ». In : *Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology* 18.0, p. 123-131. ISSN : 0091-7451, 1943-4456. DOI : 10.1101/SQB.1953.018.01.020.
- WU, J.-J., H.-I. WEN, C.-H. TSENG et S.-C. LIU (2004). « Well-Aligned ZnO Nanorods via Hydrogen Treatment of ZnO Films ». In : *Advanced Functional Materials* 14.8, p. 806-810. ISSN : 1616-3028. DOI : 10.1002/adfm.200305092.
- WU, Mao-Sung, Yo-Ru ZHENG et Guan-Wei LIN (2014). « Three-Dimensional Carbon Nanotube Networks with a Supported Nickel Oxide Nanonet for High-Performance Supercapacitors ». In : *Chemical Communications* 50.60, p. 8246. ISSN : 1359-7345, 1364-548X. DOI : 10.1039/c4cc02725f.
- WU, Shang-Hsuan, Ming-Yi LIN, Sheng-Hao CHANG, Wei-Chen TU, Chih-Wei CHU et Yia-Chung CHANG (10 août 2017). « A Design Based on Stair-Case Band Alignment of Electron Transport Layer for Improving Performance and Stability in Planar Perovskite Solar Cells ». In : arXiv : 1708.03153 [physics].
- WU, Z. (2004). « Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films ». In : *Science* 305.5688, p. 1273-1276. ISSN : 0036-8075\r1095-9203. DOI : 10.1126/science.1101243.
- XIAO, Yongchun, Yaoyao TIAN, Shujing SUN, Chenlong CHEN et Buguo WANG (juil. 2018). « Growth Modulation of Simultaneous Epitaxy of ZnO Obliquely Aligned Nanowire Arrays and Film on R-Plane Sapphire Substrate ». In : *Nano Research* 11.7, p. 3864-3876. ISSN : 1998-0124, 1998-0000. DOI : 10.1007/s12274-017-1960-1.
- YANG, Jaehyun, Myung Soo LEE, Hoo Jeong LEE et Hyounsub KIM (2011). « Hybrid ZnO Nanowire Networked Field-Effect Transistor with Solution-Processed InGaZnO Film ». In : *Applied Physics Letters* 98.25, p. 1-4. ISSN : 0003-6951. DOI : 10.1063/1.3601466.
- YAO, Xiahui, Qingmei CHENG, Jin XIE, Qi DONG et Dunwei WANG (7 oct. 2015). « Functionalizing Titanium Disilicide Nanonets with Cobalt Oxide and Palladium for Stable Li Oxygen Battery Operations ». In : *ACS Applied Materials & Interfaces* 7.39, p. 21948-21955. ISSN : 1944-8244, 1944-8252. DOI : 10.1021/acsami.5b06592.
- YERUSHALMI, Roie, Zachery A. JACOBSON, Johnny C. HO, Zhiyong FAN et Ali JAVEY (12 nov. 2007). « Large Scale, Highly Ordered Assembly of Nanowire Parallel Arrays by Differential Roll Printing ». In : *Applied Physics Letters* 91.20, p. 203104. ISSN : 0003-6951, 1077-3118. DOI : 10.1063/1.2813618.
- YU, Guihua, Anyuan CAO et Charles M. LIEBER (2007). « Large-Area Blown Bubble Films of Aligned Nanowires and Carbon Nanotubes ». In : *Nature Nanotechnology* 2.6, p. 372-377. ISSN : 1748-3395 (Electronic)\r1748-3387 (Linking). DOI : 10.1038/nnano.2007.150.
- YUMPU.COM (2019). *EpoxySilane-Protocol-for-Dna-Thermo-Scientific*. URL : <https://www.yumpu.com/en/document/view/41384663/epoxysilane-protocol-for-dna-thermo-scientific> (visité le 28/09/2019).
- ZENG, Yu-Jia, Zhi-Zhen YE, Wei-Zhong XU, Li-Ping ZHU et Bing-Hui ZHAO (2005). « Well-Aligned ZnO Nanowires Grown on Si Substrate via Metal-Organic Chemical Vapor Deposition ». In : *Applied Surface Science* 250.1-4, p. 280-283. DOI : 10.1016/j.apsusc.2005.03.140.
- ZHANG, Jian, Dong HAN, Ruiqi YANG, Yanchen JI, Jing LIU et Xin YU (août 2019). « Electrochemical Detection of DNA Hybridization Based on Three-Dimensional ZnO

- Nanowires/Graphite Hybrid Microfiber Structure ». In : *Bioelectrochemistry* 128, p. 126-132. ISSN : 15675394. DOI : 10.1016/j.bioelechem.2019.04.003.
- ZHANG, Jiasong, Haibo JIN, Zhuo CHEN, Maosheng CAO, Pengwan CHEN, Yankun DOU, Yongjie ZHAO et Jingbo LI (10 nov. 2015). « Self-Assembling VO₂ Nanonet with High Switching Performance at Wafer-Scale ». In : *Chemistry of Materials* 27.21, p. 7419-7424. ISSN : 0897-4756, 1520-5002. DOI : 10.1021/acs.chemmater.5b03314.
- ZHANG, Yangyang, Manoj K. RAM, Elias K. STEFANAKOS et D. Yogi GOSWAMI (2012). « Synthesis, Characterization, and Applications of ZnO Nanowires ». In : *Journal of Nanomaterials* 2012. ISSN : 1687-4110\r1687-4129. DOI : 10.1155/2012/624520.
- ZHENG, Gengfeng, Fernando PATOLSKY, Yi CUI, Wayne U WANG et Charles M LIEBER (2005). « Multiplexed Electrical Detection of Cancer Markers with Nanowire Sensor Arrays ». In : *Nature Biotechnology* 23.10, p. 1294-1301. ISSN : 1087-0156 (Print)\r1087-0156 (Linking). DOI : 10.1038/nbt1138.
- ZHENG, H, XL DU, Q LUO, JF JIA, CZ GU et QK XUE (2007). « Wet Chemical Etching of ZnO Film Using Aqueous Acidic Salt ». In : *Thin Solid Films* 515.7-8, p. 3967-3970. ISSN : 0040-6090.
- ZHENG, Z. Q., J. D. YAO, B. WANG et G. W. YANG (sept. 2015). « Light-Controlling, Flexible and Transparent Ethanol Gas Sensor Based on ZnO Nanoparticles for Wearable Devices ». In : *Scientific Reports* 5.1, p. 11070. ISSN : 2045-2322. DOI : 10.1038/srep11070.
- ZHOU, J., Y. DING, S. Z. DENG, L. GONG, N. S. XU et Z. L. WANG (2005). « Three-Dimensional Tungsten Oxide Nanowire Networks ». In : *Advanced Materials* 17.17, p. 2107-2110. ISSN : 1521-4095. DOI : 10.1002/adma.200500885.
- ZHU, Ling et Wen ZENG (nov. 2017). « Room-Temperature Gas Sensing of ZnO-Based Gas Sensor : A Review ». In : *Sensors and Actuators A : Physical* 267, p. 242-261. ISSN : 09244247. DOI : 10.1016/j.sna.2017.10.021.

Annexes

A Bon fonctionnement d'un dispositif transistor

La figure A.1 présente les courbes de modulation obtenues pour différentes réponses de transistors. Le premier cas représente un transistor non fonctionnel avec un fort courant de fuite. Le deuxième cas représente la réponse obtenue pour un transistor fonctionnel et modulant, c'est à dire avec une intensité de courant de fuite inférieure à 10^{-9} A et un rapport I_{On}/I_{Off} supérieur à 10^3 .

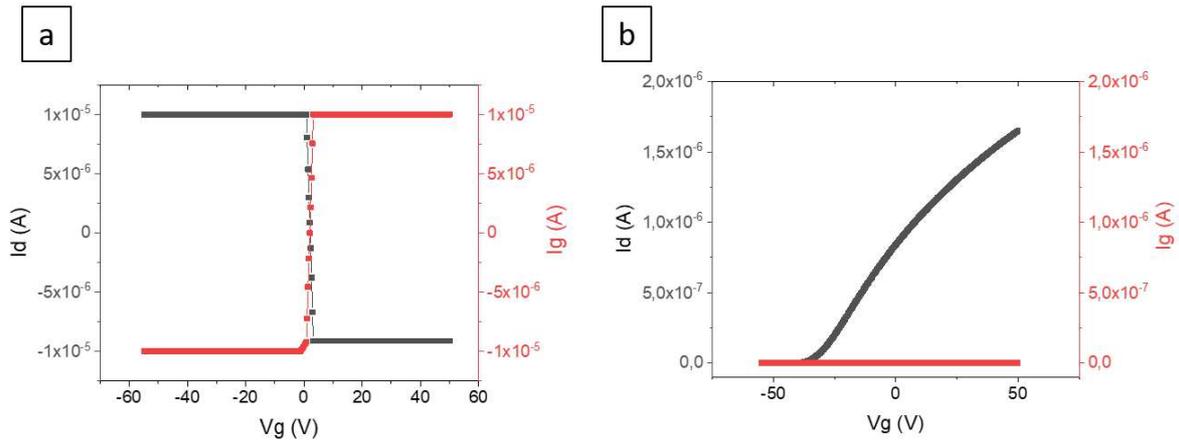


FIGURE A.1: *Caractéristiques de transfert typiques de transistors a) non fonctionnels et b) fonctionnels.*

B Détermination des paramètres de sortie d'un transistor

La figure B.1 présente les paramètres des transistors, le courant à l'état On, I_{On} , le courant à l'état Off, I_{Off} , la tension de seuil, V_{th} et la pente sous le seuil, SS, ainsi que la manière de les déterminer utilisée dans ce travail. I_{On} correspond au courant de saturation c'est-à-dire à la valeur de I_d pour la valeur maximale de V_g . I_{Off} est assimilé au courant de fuite, sa valeur de I_d est donc déterminée pour la valeur minimale de V_g . La valeur de V_{th} correspond à l'extrapolation à courant nul de la partie linéaire de la caractérisation $I_d(V_g)$. Enfin, la pente sous le seuil est la valeur de l'inverse de la pente de la caractérisation $I_d(V_g)$ sous le seuil en échelle semi-logarithmique.

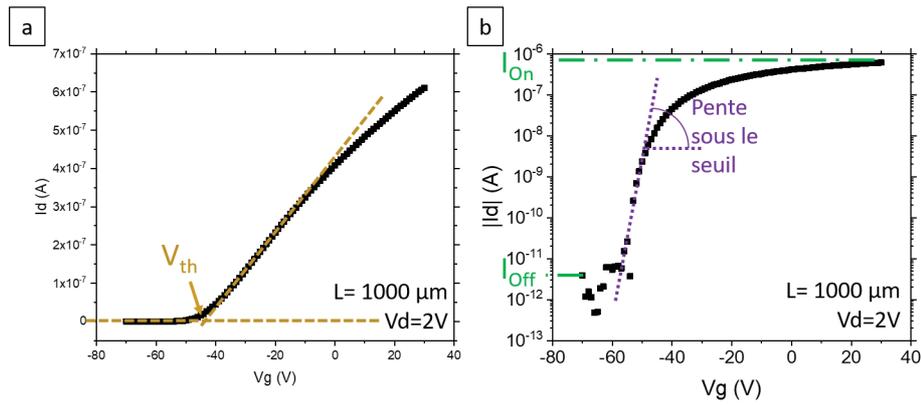


FIGURE B.1: Courbes de modulation typiques présentant les différents paramètres étudiés en échelle a) linéaire et b) logarithmique. Ces données ont été obtenues sur un dispositif de $1000 \mu\text{m}$ sur lequel une tension de drain de $2V$ a été appliquée.

C Distances inter-électrodes de tous les dispositifs mesurés dans le chapitre III

TABLEAU C.1: Récapitulatif des distances interélectrodes, L , de tous les dispositifs testés

<i>Etude</i>	<i>Caractère distinctif</i>	$L(\mu\text{m})$	<i>Moyenne</i>	<i>Section concernée</i>
<i>Métal de contact</i>	Al/Au	70,4	65 ± 6	III.1.2.2
		68,7		
		61,7		
		71,5		
		54,4		
<i>Métal de contact</i>	Ti/Au	69,5	63 ± 8	III.1.2.2
		58,4		
		64,7		
		66,7		
		74,4		
<i>Métal de contact</i>	Au	56,8	66 ± 7	III.1.2.2
		58,8		
		68,5		
		72,2		
		75,8		

TABLEAU C.1: *Suite*

<i>Etude</i>	<i>Caractère distinctif</i>	<i>L(μm)</i>	<i>Moyenne</i>	<i>Section concernée</i>
<i>Vieillissement</i> <i>Température du recuit</i> <i>Passivation</i>	air	58,8	53 ± 13	III.1.3.1
	non recuit	65,1		III.4.2.2
	non passivé	45		III.4.3.2
		29,4		
		69		
<i>Vieillissement</i> <i>Durée du recuit</i> <i>Atmosphère de recuit</i>	air	45,8	53 ± 14	III.1.3.2
	5 min	58,6		III.4.2.3
	air	65,4		III.4.2.4
		65		
		27,8		
<i>Vieillissement</i>	N ₂	39,7	51 ± 11	III.1.3.2
		60,8		
		54,4		
		36,2		
		62,9		
<i>Température du recuit</i>	300 °C	47	56 ± 10	III.1.4.2.2
		44,1		
		70,4		
		65,4		
		51,6		
<i>Température du recuit</i>	350 °C	41,8	48 ± 15	III.1.4.2.2
		56,9		
		61		
		58,9		
		22,3		
<i>Température du recuit</i> <i>Durée du recuit</i>	400 °C	59,4	54 ± 3	III.1.4.2.2
	60 min	48,7		IV.3.2.3
		54,7		
		52		
		54,1		
<i>Atmosphère de recuit</i>	N ₂	51,2	58 ± 10	III.1.4.2.2
		45,6		
		72,5		
		69		
		53,6		
<i>Durée du recuit</i>	8 min	69,5	61 ± 6	III.1.4.2.3
		52,3		
		59,6		
		58,3		
		66,8		

TABLEAU C.1: *Suite*

<i>Etude</i>	<i>Caractère distinctif</i>	<i>L(μm)</i>	<i>Moyenne</i>	<i>Section concernée</i>
<i>Durée du recuit</i>	10 min	39,3 58,2 52,6 31 60,1	48 ± 11	III.1.4.2.3
<i>Durée du recuit</i>	30 min	50,2 62,4 66,6 62,4 25	53 ± 15	III.1.4.2.3
<i>Passivation</i>	Al ₂ O ₃	60,8 65,7 65,3 46,2 34 74,7 75,3 64,1 71,1 44,4 71,9 57,7	61 ± 13	III.1.4.3.2
<i>Passivation</i>	SnO ₂	69,8 63,2 83,2 60,2 70,3 77,4	71 ± 8	III.1.4.3.2
<i>Passivation</i>	AZO	67,6 26,6 49,6 64,2 48,2 79,5 64,9 77,2 65,9 49,7	59 ± 15	III.1.4.3.2

D Effet de la passivation sur l'hystérésis des transistors

La figure D.1 présente les caractéristiques de transfert aller-retour pour tous les types de dispositifs utilisés. Trois points sont à souligner. Le premier est que la modulation du dispositif non passivé n'est observable que dans le sens aller sur la plage de tension mesurée, c'est à dire des valeurs négatives aux valeurs positives. On observe donc une variation significative de la valeur de V_{th} entre le sens aller et le sens retour de la mesure. Cet effet est aussi visible à un niveau moindre pour la passivation par alumine. Ainsi, les états d'interface sont quand même améliorés par cette passivation. Le deuxième concerne les dispositifs passivés par SnO_2 et AZO. Dans les deux cas, l'hystérésis est réduite ce qui signifie que la concentration de piège est plus faible et que les états d'interface ont été améliorés.

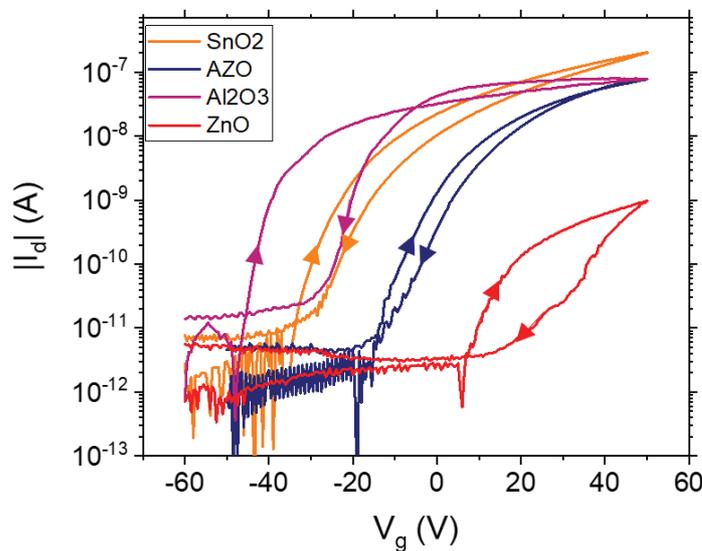


FIGURE D.1: *Caractéristiques de transfert de dispositifs passivés par différents oxydes. Les flèches sur chaque courbe présentent le sens de balayage en tension utilisé lors de la mesure.*

E Evolution du courant à l'état Off en fonction de la longueur de canal

La figure E.1 présente à titre indicatif les valeurs de courant à l'état Off en fonction de la longueur de canal pour un nanonet de densité $9,6 \cdot 10^8$ NFs.cm⁻². Les valeurs se trouvant dans la limite de l'appareil de mesure, aucune discussion ne portera sur leur évolution approfondie.

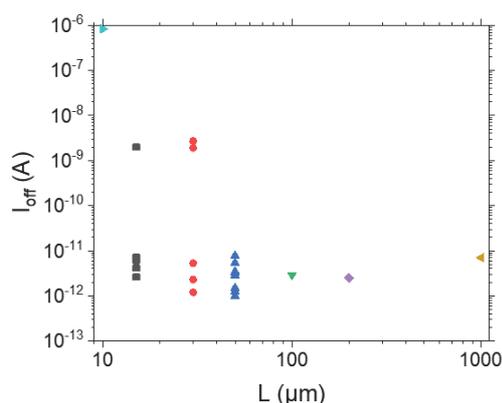


FIGURE E.1: *Evolution du courant à l'état Off en fonction de la longueur de canal.*

F Protocoles de préparation de tampon phosphate

Dans ce travail, trois tampons phosphates différents ont été élaborés, ils sont référencés en tant que tampon de greffage neutre, tampon de greffage basique et tampon d'hybridation. Afin de garantir des conditions optimales, la valeur de pH des différents tampons est vérifiée après fabrication et avant utilisation par pH-mètre.

- Le tampon de greffage neutre provient de la dissolution de 336 mg de sodium phosphate monobasique (SPM) et 1022 mg et de sodium phosphate dibasique (SPD) dans 100 mL d'EDI. La solution contient alors 50 mM d'espèces phosphate pour un pH de 7,2. Pour conserver son intégrité, elle est stockée au maximum 1 mois à 2 °C.
- Le tampon de greffage basique est formé à partir d'un titrage entre deux solutions de concentration en espèces phosphates de 150 mM. La première est formée à partir de la dissolution de 180 mg de SPM dans 10 mL d'EDI et présente un pH d'environ 4. La deuxième résulte de la dissolution de 2129 mg de SPD dans 100 mL d'EDI pour atteindre un pH de 9. Quelques mL de la solution acide sont ensuite introduits dans la solution basique pour atteindre un pH de 8,5. Ce tampon est aussi conserver au maximum 1 mois à 2 °C.
- Le tampon d'hybridation est un mélange de tampon phosphate commercial et chlorure de sodium. Une tablette du produit commercial (Sigma Aldrich) est dissoute avec 4,7 g de NaCl dans 200 mL d'EDI. Le tampon résultant est à pH 7,3 environ et la solution est conservée à -20 °C.

G Détermination de l'intensité de fluorescence

L'intensité du signal de fluorescence est calculé selon la formule :

$$I = \frac{(I_{goutte} - I_{bruitfond})}{t_{exposition}} \quad (1)$$

avec :

- I_{goutte} : La moyenne de la valeur du niveau de gris dans la zone d'ADN hybridée
- $I_{bruitfond}$: La moyenne de la valeur du niveau de gris en dehors de la zone d'ADN hybridée
- $t_{exposition}$: La durée d'exposition de l'échantillon à la longueur d'onde d'absorption du fluorophore

H Optimisation du signal de fluorescence

L'utilisation d'un fluorophore pour la détection d'ADN repose sur les principes des ondes lumineuses. En effet, en réponse à son excitation, le marqueur fluorescent émet une onde lumineuse dans toutes les directions de l'espace c'est à dire aussi en direction du substrat (Figure H.1.a). Pour un substrat composé d'une surface miroir et d'une couche d'oxyde, l'onde lumineuse en provenance du fluorophore peut se réfléchir sur la couche d'oxyde ou bien le traverser pour être réfléchi par le substrat miroir avec un retard de phase. Ainsi, les deux ondes lumineuses sont renvoyées à l'opposé du substrat avec des phases différentes. Deux cas extrêmes peuvent alors se produire, selon que les deux ondes lumineuses sont en opposition de phase (interférences destructrices telles qu'aucun signal de fluorescence ne peut être observé en sortie du substrat) ou en phase (interférences constructives qui amplifient le signal de fluorescence obtenu). Le type d'interférence est lié à l'épaisseur de la couche d'oxyde comme il est présenté sur la figure H.1.b. Il est donc nécessaire d'optimiser l'épaisseur pour recueillir le maximum du signal de fluorescence. Par ailleurs, l'utilisation d'un nanonet comme présenté sur la figure H.1.c permet d'exacerber le signal de fluorescence obtenu quelle que soit l'épaisseur d'oxyde utilisée.

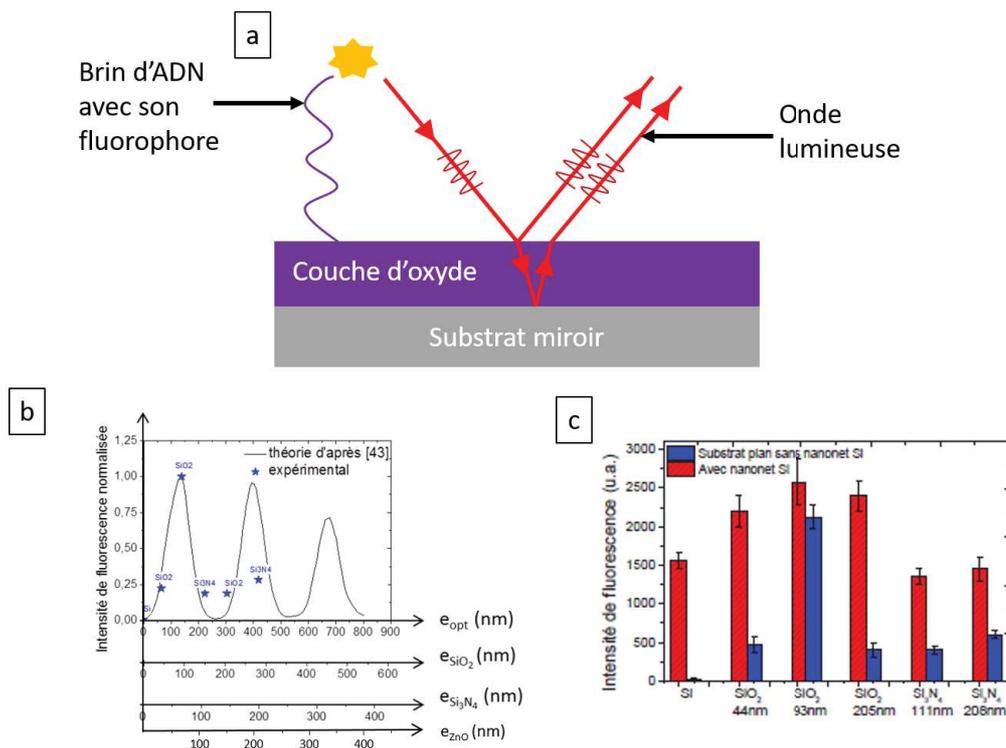


FIGURE H.1: a) Représentation schématique de l'émission du fluorophore avec réfraction et réflexion sur un substrat composé d'une couche d'oxyde sur un substrat miroir, b) influence de l'épaisseur d'oxyde sur le signal de fluorescence adapté de Pauline SERRE et al. 2014b et c) observation de cet effet sur substrat plan et nanonets de silicium adapté de Pauline SERRE et al. 2014b.

I Calibration de la microplaque chauffante

La figure I.1 présente la caractéristique de la microplaque chauffante d'AMS-UK.

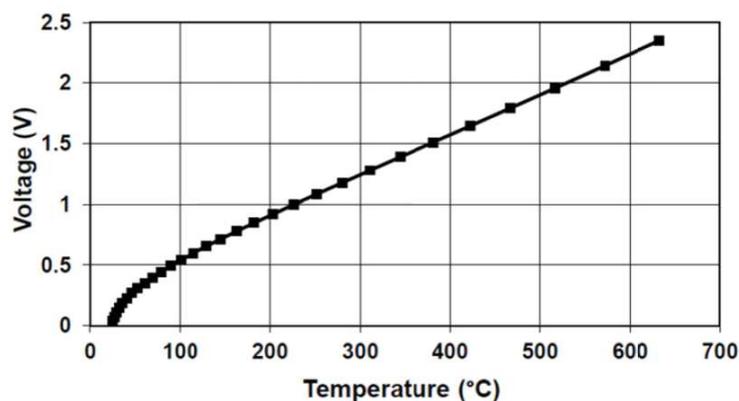


FIGURE I.1: Evolution de la température en fonction du potentiel appliqué sur les électrodes du circuit de chauffage.

J Détermination du temps de réponse

Les temps de réponse calculés dans ce travail soit les temps de réponse à 90% pour un dispositif de type n soumis à un gaz réducteur sont définis par : la durée nécessaire pour obtenir à 90% de la valeur finale après transition relative à la stabilisation en présence du gaz, soit le temps de descente et celle relative au retour à la valeur sous air, soit le temps de montée (Figure J.1). Tout d'abord, les valeurs de résistance, $R_{\text{détection}}$ et $R_{\text{régénération}}$, représentatives de l'obtention de 90% de la valeur de stabilisation du capteur dans les deux états sont calculées par les équations suivantes 2 et 3 :

$$R_{\text{détection}} = R_a - 0,90(R_a - R_g) \quad (2)$$

$$R_{\text{régénération}} = R_g + 0,90(R_a - R_g) \quad (3)$$

Les temps associés à ces résistances, t_{x1} et t_{x2} , sont ensuite extraits à partir des graphiques de résultats, comme démontré sur la figure J.1. Les temps de montée, $t_{\text{détection}}$, et de descente, $t_{\text{régénération}}$, peuvent alors être calculé par les formules suivantes (Equation 4 et 5) :

$$t_{\text{détection}} = t_{x1} - t_a \quad (4)$$

$$t_{\text{régénération}} = t_{x2} - t_g \quad (5)$$

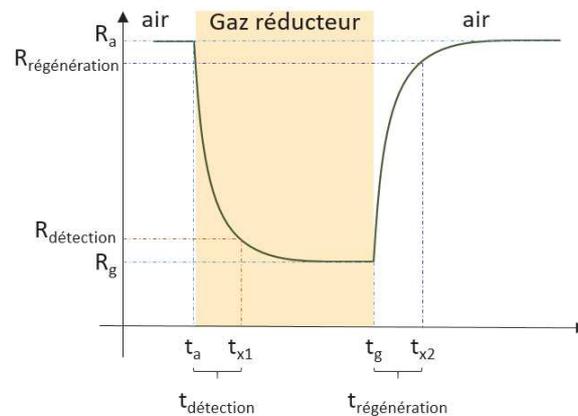


FIGURE J.1: Représentation schématique de la réponse d'un dispositif de type n lors d'une alternance d'exposition à l'air et au gaz présentant les paramètres permettant la détermination des temps de réponse descendant et montant.

K Sélectivité des dispositifs passivés par SnO₂ sous atmosphère sèche à 360°C

La figure K.1 présente la sélectivité des dispositifs passivés par SnO₂ obtenue sous atmosphère sèche et à 360°C. Pour tous les types de passivation employés, le dispositif est très sensible à l'acétone, l'éthanol ainsi qu'au NO₂. Dans le cas des microparticules de SnO₂, seules les détections d'acétone et d'éthanol sont possibles. Après recuit des microparticules, seul NO₂ est détecté.

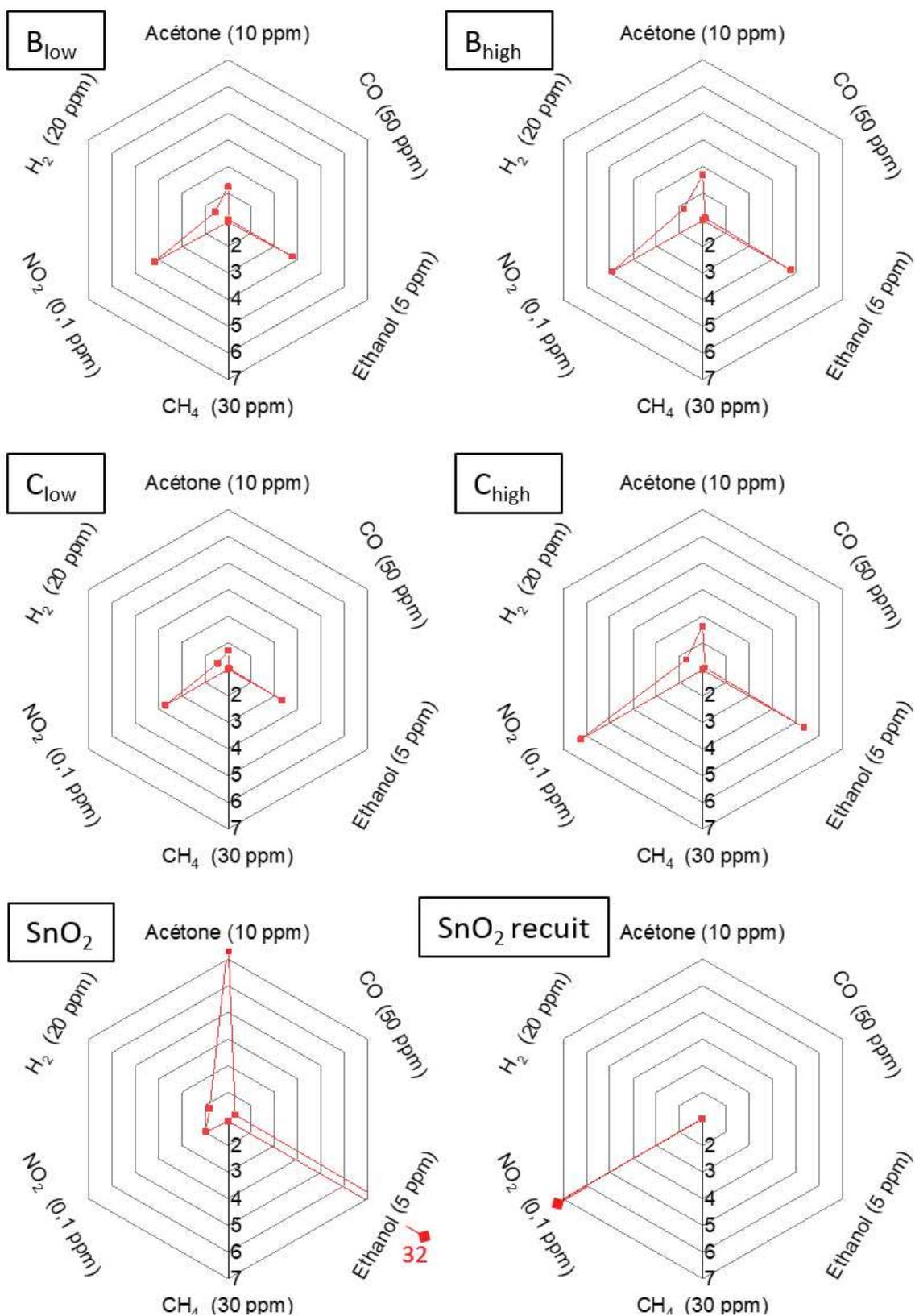


FIGURE K.1: Représentation schématique de la réponse d'un dispositif de type n lors d'une alternance d'exposition à l'air et au gaz présentant les paramètres permettant la détermination des temps de réponse descendant et montant.

Liste des communications

Publications

T.T.T. Nguyen, M. Legallais, F. Morisot, T. Cazimajou, M. Mouis, B. Salem, V. Stambouli and C. Ternon, *On the development of label-free DNA sensor using silicon nanonet field-effect transistors*, proceedings Eurosensor, 1, no 4, pp.312, 2017

T. Demes, C. Ternon, F. Morisot, D. Riassetto, M. Legallais, H. Roussel, M. Langlet, *Mechanisms involved in the hydrothermal growth of ultra-thin and high aspect ratio ZnO nanowires*, Applied Surface Science, 410, pp.423-431, 2017

T.T.T. Nguyen, M. Legallais, F. Morisot, T. Cazimajou, V. Stambouli, M. Mouis, B. Salem and C. Ternon, *First evidence of superiority of Si nanonet field effect transistors over multi-parallel Si nanowire ones in view of electrical DNA hybridization detection*, Material Research Express, 6, no 1, 2018

T. Demes, F. Morisot, M. Legallais, A. Calais, E. Pernot, I. Pignot-Paintrand, C. Ternon, V. Stambouli, *DNA grafting on silicon nanonets using an eco-friendly functionalization process based on epoxy silane*, Materials Today : Proceedings, 6, pp.333-339, 2019

F. Morisot, V. H. Nguyen, C. Montemont, T. Maindron, D. Muñoz-Rojas, M. Mouis, M. Langlet, C. Ternon, *Al₂O₃, Al doped ZnO and SnO₂ encapsulation of randomly oriented ZnO nanowire networks for high performance and stable electrical devices*, Nanotechnology, 6, pp.333-339, 2019

F. Morisot, C. Zuliani, J. Luque, Z. Ali, M. Mouis, V. H. Nguyen, D. Muñoz-Rojas, O. Lourhzal, M. Texier, T. W. Cornelius, C. Ternon, *ZnO based Nanowire Network for Gas Sensing Applications*, Material Research Express, 6, no 1, 2019

Conférences internationales

F. Morisot , T. Demes , A. Calais , E. Pernot, C. Jimenez, C. Ternon, V. Stambouli, *Toward an eco-friendly DNA grafting process based on epoxy silane functionalization*, 3rd International Workshop on Functionalized Surfaces for Sensor Applications 2017, Besançon, oral

F. Morisot, T. Demes, T.T.T Nguyen, E. Pernot, C. Jimenez, C. Ternon, **V. Stambouli**, *DNA grafting on Si : toward an eco-friendly process functionalization based on epoxy silane*, Eurosensor 2017, Paris, poster

T.T.T. Nguyen, M.Legallais, F.Morisot, B. Salem, T.Cazimazou, M. Mouis, V. Stambouli and C.Ternon, *On the development of label-free DNA sensor using silicon nanonet field-effect transistors*, Eurosensor 2017, Paris, poster

F. Morisot, T. Demes, M. Mouis, V. Stambouli, C. Ternon, *ZnO nanonets : functional nanomaterials designed for electrical detection*, European Congress and exhibition on advanced materials and processes 2017, Thessalonique, Grèce, oral

F. Morisot, V. Nguyen, D. Muñoz-Rojas, M. Mouis, C. Ternon, *Effect of passivation on two-dimensional randomly oriented ZnO nanowire networks for the electrical detection of acetone*, Nanowire Week 2018, Hamilton, Canada, poster

F. Morisot, O. Lourhzal, M. Texier, T. W. Cornelius, M. Mouis, C. Ternon, *Randomly oriented monocrystalline ZnO nanowire networks for acetone electrical detection*, International Workshop on Semi-conducting Nanomaterials for Health, Environment and Security Applications 2018, Grenoble, oral

Séminaires et journées scientifiques

F. Morisot, *ZnO nanonets for acetone electrical detection*, Journée des doctorants LMGP, oral 10 min, 2017

F. Morisot, T. Demes, M. Mouis, V. Stambouli, C. Ternon, *ZnO nanonets : functional nanomaterials designed for electrical detection*, séminaire LMGP FM2N, oral 20 min, 2017

F. Morisot, M. Mouis, C. Ternon, *Nanonets de ZnO pour la détection électrique d'acétone*, Revue de thèse MINOS, oral 20 min, 2017

F. Morisot, V. Nguyen, D. Muñoz-Rojas, M. Mouis, C. Ternon, *ZnO nanonets for acetone electrical detection*, Journées du laboratoire LMGP, poster, 2018

F. Morisot, V. Nguyen, D. Muñoz-Rojas, M. Mouis, C. Ternon, *Synthèse de structures cœur-coquille ZnO/Al :ZnO à très grand facteur de forme*, 13^{ème} journée Sol-Gel Auvergne Rhône Alpes 2018, Saint-Etienne, oral 15 min, 2018

Résumé

Les nanofils sont des structures combinant dimensions nanométriques, leur diamètre, et dimension micrométrique, leur longueur, à des propriétés intéressantes pour de nombreux domaines telles que l'électronique, l'optique et la détection de molécules. Cependant, en raison de leur petite taille, ils sont difficiles à manipuler ce qui rend leur intégration au sein de dispositifs complexe et coûteuse. Une solution de contournement à ce problème est de les assembler de sorte à former un réseau de nanofils aléatoirement orientés, aussi appelé nanonet, et qui présente alors une dimension macroscopique. Dans ce travail, nous utilisons comme support de recherche les nanofils d'oxyde de zinc assemblés en nanonets que nous avons intégrés avec succès pour trois applications : les transistors à effet de champ, la détection d'ADN et la détection d'acétone. Nous présentons tout d'abord toute la chaîne de fabrication des dispositifs comprenant la synthèse des nanofils, leur assemblage en nanonet et l'intégration de ces derniers dans des dispositifs selon deux voies totalement différentes. D'une part, nous avons développé l'intégration directe sur des microplateformes chauffantes porteuses d'électrodes, réalisées par un partenaire industriel, pour l'utilisation en tant que capteur de gaz. D'autre part, nous avons mis au point une filière de fabrication complète, qui a été développée et testée au cours de ce travail, pour les transistors à effet de champ. Nous abordons ensuite les performances des différents dispositifs développés. Les transistors à effet de champ que nous avons fabriqués présentent des performances remarquables encore jamais obtenues dans la littérature pour des dispositifs similaires. Ensuite, nous avons pu détecter avec succès l'ADN par fluorescence et mis en évidence l'effet de la densité du nanonet sur cette détection. Enfin, la détection d'acétone sous forme gazeuse a été réalisée sur une large gamme de conditions allant d'une atmosphère sèche à température ambiante jusqu'à une atmosphère très humide à 360°C. Ainsi, ce travail démontre que les nanonets de ZnO présentent des propriétés intéressantes qui offrent des perspectives d'applications dans des domaines aussi variés que l'électronique ou la détection de molécules chimiques ou biologiques.

Mots-clés : Nanofils de ZnO, Nanonets de ZnO, biodétection d'ADN, Détection électrique d'acétone, Dispositifs électriques, Transistors à effet de champ

Abstract

Nanowires are structures combining a diameter of nanometric dimensions and length of micrometric dimension with interesting features for many fields of application such as electronics, optics and molecular detection. However, their small size makes them difficult and costly to integrate into devices. One way to overcome this issue is to assemble them to form a network of randomly oriented nanowires, also called nanonet, which is of macroscopic scale. This work deals with zinc oxide nanonets, which were successfully integrated into three different types of devices: field-effect transistors, DNA sensors and acetone detectors. First, we present the whole fabrication process, from nanowires synthesis to nanonet fabrication and integration into functional devices. Two integration processes were used. The first one involved direct nanonet integration on micro-hotplates with electrodes, provided by our industrial partner, for gas sensing applications. The second one was a full microelectronic process, which was developed and tested in this work, for the fabrication of field effect transistors. We then discuss the performance of the different devices developed. The fabricated field effect transistors demonstrated remarkable properties which had never been achieved before in the literature for similar devices. We successfully detected DNA by fluorescence and showed the influence of nanowires density on such a sensor. Finally, the electrical detection of gaseous acetone was carried out over a wide range of conditions from dry atmosphere at room temperature to very humid atmosphere at 360 °C. This work shows that ZnO nanonets have interesting properties that offer prospects for applications in fields as varied as electronics or the detection of chemical or biological molecules.

Keywords: ZnO nanowires, ZnO nanonets, DNA biosensing, Acetone electrical detection, Electrical devices, Field effect transistors