



**HAL**  
open science

## Mise en oeuvre d'un capteur capteur chimique et biologique à base de nanofils de silicium

Gertrude Wenga

► **To cite this version:**

Gertrude Wenga. Mise en oeuvre d'un capteur capteur chimique et biologique à base de nanofils de silicium. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Rennes 1, 2013. Français. NNT: . tel-01114006

**HAL Id: tel-01114006**

**<https://hal.science/tel-01114006>**

Submitted on 9 Feb 2015

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

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



**THESE/ UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

*sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne*

pour le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

*Mention : Electronique*

**Ecole doctorale MATISSE**

présentée par

**Gertrude Wenga**

Préparée à l'IETR UMR CNRS 6164  
Institut de d'Electronique et de Télécommunications de Rennes  
UFR Informatique - Electronique

---

**Mise en œuvre d'un  
capteur chimique et  
biologique à base de  
nanofils de silicium**

**Thèse soutenue à Rennes  
le 09 Décembre 2013**

devant le jury composé de :

**Thierry BARON**

Directeur de Recherche CNRS, CEA-LETI Grenoble /  
*rapporteur*

**Pierre TEMPLE-BOYER**

Directeur de Recherche CNRS, LAAS Toulouse /  
*rapporteur*

**Abdelhamid ERRACHID**

Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1 /  
*Président*

**Florence GENESTE**

Chargé de Recherche CNRS, Université de Rennes 1 /  
*examineur*

**Laurent PICHON**

Professeur, Université de Rennes 1 / *directeur de  
thèse*

**Anne-Claire SALAÜN**

Maître de conférence HDR, Université de Rennes 1 /  
*co-directeur de thèse*

**Régis ROGEL**

Membre invité



# Sommaire

INTRODUCTION GENERALE .....	9
CHAPITRE 1 .....	13
CAPTEURS CHIMIQUES ET BIOCAPTEURS : PRESENTATION GENERALE ET ETAT DE L'ART.....	13
<b>I. Introduction et généralités</b> .....	<b>14</b>
I.1. Les motivations .....	14
I.2. Quelques définitions .....	15
I.3. Différentes familles de capteurs chimiques ou biologiques .....	16
I.3.1. Les transducteurs thermiques .....	17
I.3.2. Les transducteurs optiques .....	18
I.3.3. Les transducteurs mécaniques .....	20
I.3.4. Les transducteurs électrochimiques.....	22
<b>II. Les capteurs chimiques</b> .....	<b>23</b>
II.1. Capteurs en phase liquide .....	23
II.1.1. Le pH-mètre.....	24
II.1.2. Les ISFETs.....	24
II.2. Les capteurs de gaz .....	28
II.2.1. Capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques .....	28
II.2.2. Capteurs de gaz à base de transistor à effet de champ .....	29
<b>III. Les biocapteurs</b> .....	<b>32</b>
III.1. Les différentes techniques d'immobilisation .....	33
III.1.1. Immobilisation par adsorption .....	33
III.1.2. L'immobilisation par liaison covalente .....	33
III.1.2. Les modes de reconnaissance .....	34
III.2. Les différents types de biocapteurs à ADN .....	35
III.2.1. Les puces à ADN.....	35
III.2.2. Biocapteur à base de transistor à effet de champ .....	36
<b>IV. Conclusion</b> .....	<b>38</b>
Chapitre 2 .....	40
SYNTHESE ET FABRICATION DE DISPOSITIFS A BASE DE NANOFILS DE SILICIUM .....	40
<b>I. Introduction</b> .....	<b>41</b>

<b>II. Techniques de synthèse des nanofils</b>	<b>41</b>
II.1 Synthèses par la méthode « Bottom up »	41
II.1.1. Méthode Vapor Liquid Solid (VLS)	42
II.1.2. Méthode solid liquid solid (SLS)	43
II.1.3. La méthode Supercritical Fluid-Liquid-Solid (SFLS)	45
II.1.4. Matrices poreuses	47
II.2. Synthèses par la méthode « top-down »	47
II.2.1. La lithographie électronique	48
II.2.2. La lithographie AFM	48
II.2.3. La nano-impression	50
II.2.4. Lithographie UV classique	52
II.2.5. La méthode des espaceurs	54
<b>III. Dispositifs à base de nanofils de silicium</b>	<b>57</b>
III.1. Résistance à base de nanofils	57
III.2. Les transistors à base de nanofils	58
III.2.1. Transistors verticaux	58
III.2.2. Transistors à base de nanofils espaceurs	60
III.3. Capacité à haute densité d'intégration	61
III.4. Nano-résonateur	62
III.5. Cellules solaires	63
III.6. Electronique numérique : inverseur CMOS	64
III.7. Les capteurs chimiques et biologiques à base de nanofils de silicium	66
III.7.1. Les capteurs de pH à base de nanofils de silicium	66
III.7.2. Capteurs de gaz à base de nanofils de silicium	67
III.2.3. Biocapteur à base de nanofils	68
<b>IV. Conclusion</b>	<b>70</b>
<b>CHAPITRE 3</b>	<b>71</b>
<b>PROCEDES DE FABRICATION ET CARACTERISATIONS DES DISPOSITIFS A NANOFILS DE SILICIUM</b>	<b>71</b>
<b>I. Introduction</b>	<b>72</b>
<b>II. Réalisation de la marche</b>	<b>72</b>
II.1. La marche d'oxyde	72
II.1.1. Le dépôt d'oxyde	73
II.1.2. La gravure	73
II.2. La marche en silicium polycristallin fortement dopé de type N	75
<b>III. Les transistors à base de nanofils de silicium en configuration « bottom-gate »</b>	<b>76</b>

III.1.	La préparation du substrat.....	76
III.2.	Les couches d'isolation.....	77
III.3.	Dépôt et gravure de la marche d'oxyde.....	77
III.4.	Les nanofils de silicium.....	78
III.5.	Gravure de l'oxyde sacrificiel .....	79
III.6.	Dépôt de la couche d'oxyde de silicium d'encapsulation .....	80
III.7.	Ouverture dans la couche d'encapsulation d'oxyde de silicium pour la prise des contacts.....	81
III.8.	Création des contacts électriques.....	81
III.9.	Structure finale des transistors en configuration « bottom gate ».....	83
<b>IV.</b>	<b>Caractérisations électriques des transistors à base de nanofils de silicium en configuration « bottom-gate »</b>	<b>84</b>
IV.1.	Rappel sur le principe de fonctionnement d'un transistor à effet de champ .....	84
IV.2.	Caractéristique courant-tension en mode résistance ( $V_{GS}=0V$ ) .....	85
IV.3.	Caractéristique de sortie des transistors.....	86
IV.4.	Caractéristique de transfert des transistors.....	87
<b>V.</b>	<b>Les transistors à base de nanofils de silicium par la configuration « step-gate »</b>	<b>92</b>
V.1.	Réalisation de la marche en silicium polycristallin.....	92
V.2.	Isolant de grille.....	93
V.3.	Dépôt de la monocouche .....	93
V.4.	Création d'une ouverture dans l'oxyde.....	93
V.5.	Création des nanofils.....	94
V.6.	Dépôt de la couche d'aluminium .....	95
V.7.	Dépôt de la couche de passivation.....	95
<b>VI.</b>	<b>Caractérisation électrique des transistors à base de nanofils de silicium en configuration « step-gate »</b>	<b>96</b>
VI.1.	Caractéristique de sortie .....	96
VI.2.	Caractéristique de transfert .....	97
<b>VII.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>99</b>
<b>CHAPITRE 4</b>		<b>101</b>
<b>LES TRANSISTORS A BASE DE NANOFILS DE SILICIUM POUR LA MESURE DU PH ET LA DETECTION DE L'HYBRIDATION DE L'ADN</b>		<b>101</b>
<b>I.</b>	<b>Introduction</b>	<b>102</b>
<b>II.</b>	<b>Effet de l'ambiance</b>	<b>102</b>
<b>III.</b>	<b>Simulation</b>	<b>103</b>

III.1.	Résolution numérique de l'équation de Poisson .....	104
III.2.	Modélisation de la structure Métal-Oxyde-SiNW polycristallin .....	104
III.3.	Influence des charges à la surface du nanofil .....	109
<b>IV.</b>	<b>Les capteurs à base de nanofils de silicium pour la mesure du pH</b>	<b>112</b>
IV.1.	Préparation des solutions.....	113
IV.2.	Principe de mesure du pH à l'aide de capteurs à base de nanofils de silicium .....	113
IV.3.	Calcul de la sensibilité du capteur .....	114
<b>V.</b>	<b>Protocole de détection de l'hybridation de l'ADN à l'aide de transistor à base de nanofils de silicium</b>	<b>117</b>
V.1.	Description du protocole de détection .....	117
V.2.	La fonctionnalisation de surface .....	118
V.2.1.	La silanisation par APTES .....	118
V.2.2.	Le dépôt de glutaraldéhyde.....	119
V.3.	L'accrochage de la sonde par liaison covalente .....	120
V.3.1.	Préparation de la sonde .....	120
V.3.2.	Le greffage de la sonde.....	120
V.4.	Hybridation sonde /cible .....	121
V.5.	Validation du protocole de détection .....	121
V.5.1.	Validation de l'accrochage des sondes.....	122
V.5.2.	Validation de l'hybridation .....	123
<b>VI.</b>	<b>Détection électronique de l'hybridation de l'ADN</b>	<b>125</b>
VI.1.	Détection électronique à l'aide de transistor en configuration « Bottom-gate » .....	126
VI.1.1.	Immobilisation de la sonde .....	126
VI.1.2.	Hybridation de la cible complémentaire .....	127
VI.1.3.	Apport d'une cible non complémentaire .....	128
VI.1.4.	La déshybridation .....	129
VI.2.	Détection électronique à l'aide de transistor en configuration « Step-gate » .....	130
VI.2.1.	Hybridation sonde/ cible .....	130
VI.2.2.	Etude de la sensibilité du biocapteur .....	131
<b>VII.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>133</b>
<b>CHAPITRE 5</b>		<b>135</b>
<b>APPLICATION A LA DETECTION DE GAZ</b>		<b>135</b>
<b>I.</b>	<b>Introduction</b>	<b>136</b>
<b>II.</b>	<b>Procédé de fabrication de résistances à base de nanofils suspendus</b>	<b>136</b>

II.1.	Réalisation de la marche .....	136
II.2.	Dépôt de la monocouche .....	137
II.3.	La photolithogravure 2 : création des nanofils et des contacts .....	137
II.4.	Gravure de la couche sacrificielle et libération des nanofils.....	138
<b>III.</b>	<b>Détection d'ammoniac</b> .....	<b>139</b>
III.1.	Dispositif expérimental.....	139
III.2.	Protocole de mesure .....	139
<b>IV.</b>	<b>Etude de l'effet de la température de cristallisation des nanofils de silicium</b> .....	<b>147</b>
<b>V.</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>149</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>		<b>151</b>
<b>ANNEXES.....</b>		<b>155</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>		<b>167</b>



# INTRODUCTION GENERALE

Les rapprochements récents entre la microélectronique, la chimie et la biologie permettent d'envisager le développement de nouveaux capteurs de plus en plus performants. En particulier, les capteurs biochimiques suscitent un grand intérêt de nos jours, de par leurs champs d'applications divers et variés : médical, agroalimentaire, environnemental, sécuritaire ou militaire. La convergence entre biologie et microélectronique est indispensable pour le développement de nouveaux capteurs. En effet, les performances des outils de détection actuels sont souvent jugées insuffisantes, à cause de seuils de détection élevés ou de temps de diagnostic relativement longs. Une priorité est ainsi de développer des systèmes d'identification rapides présentant une grande sensibilité avec une bonne sélectivité, dans des dispositifs compacts qui pourront être intégrés dans des systèmes de détection électronique intégrés ou embarqués.

Récemment, les progrès de la microélectronique ont donné lieu à l'émergence de divers nano-objets (nanotubes, nanorubans, nanofils...). En particulier, l'intégration des nanofils de silicium suscite l'intérêt de l'industrie microélectronique pour le développement d'une électronique 3D CMOS (mémoires), la réalisation de capteurs innovants conformément aux exigences imposées par la loi de Moore, pour les futures générations de systèmes autonomes et multifonctions.

Il existe de nos jours deux approches permettant de réaliser les nanofils : (i) la voie "Bottom up" qui consiste à assembler des blocs élémentaires (atomes ou molécules une par une) et (ii) la voie « Top Down » qui utilise les technologies de fabrication habituelles de la microélectronique. Dans l'approche « Top down » on cherche à réduire les dimensions d'un objet jusqu'aux limites imposées par les lois de la physique. Cela nécessite l'utilisation d'outils lithographiques très sophistiqués, extrêmement coûteux et le plus souvent incompatibles avec une production de masse. L'approche « Bottom up » consiste à auto-assembler des « briques » élémentaires, afin de former des structures plus complexes. Dans ce cas, on réduit considérablement les moyens mis en œuvre, cependant l'intégration de tels nano-objets dans des dispositifs électroniques nécessite le plus souvent une étape de report, la rendant incompatible pour une production de masse de dispositifs.

Les nanofils de silicium font actuellement l'objet de divers travaux de recherche, car leurs propriétés spécifiques résultant de leur taille réduite, font d'eux de bons candidats pour la

mise en œuvre de capteurs biologiques ou chimiques. Les nanofils présentent une capacité d'intégration importante dans la réalisation des dispositifs électroniques grâce à un rapport surface/volume élevé, et une grande sensibilité à l'environnement auquel ils sont soumis.

Le principe de détection est basé sur la variation des caractéristiques électriques due à la présence d'espèces électriquement chargées sur la surface des nanofils. La détection électronique de ces charges permet ainsi de s'affranchir de l'utilisation de marqueurs et de systèmes de détection optique. De plus, les nanofils de silicium offrent la possibilité d'une chimie de fonctionnalisation sur silicium ou sur dioxyde de silicium, indispensables pour l'immobilisation d'agents biologiques. Enfin, les biopuces à base de nanofils de silicium, obtenus par la méthode « top-down », permettent d'envisager leur intégration dans des microsystèmes en technologie CMOS permettant une miniaturisation du système de détection. Ces différents avantages font des nanofils d'excellents candidats pour le développement de biocapteurs de grande sensibilité.

L'objectif de ce travail de thèse est la réalisation de dispositifs à base de nanofils de silicium (résistances, transistors), à partir des techniques conventionnelles de la microélectronique. Ces nanofils sont synthétisés grâce à l'approche « top-down » par la méthode des espaceurs. Ces structures sont ensuite utilisées comme capteurs pour diverses applications : mesure du pH, détection de l'hybridation de deux brins d'ADN, détection de gaz.

Le premier chapitre de ce manuscrit dresse un état de l'art des différents types de capteurs biochimiques. Nous y décrivons quelques familles de capteurs selon leur mode de transduction et la nature des espèces à détecter. Nous abordons de façon non-exhaustive, les techniques de réalisation et le fonctionnement de quelques capteurs chimiques et biologiques.

Le second chapitre quant à lui est un travail bibliographique sur la synthèse des nanofils de silicium ainsi que les divers dispositifs associés. Il décrit non seulement les principales techniques de fabrication des nanofils, suivant les approches « top-down » et « bottom-up » mais aussi les principaux dispositifs électroniques à base de ceux-ci.

Le troisième chapitre présente les étapes de fabrication des dispositifs à base de nanofils. Nous y détaillons la synthèse des nanofils de silicium, la fabrication de résistances et de transistors ainsi que leurs caractéristiques électriques. Les transistors sont réalisés suivant

deux configurations différentes : (i) la première est une configuration « bottom-gate » dans laquelle le substrat de silicium fortement dopé constitue la grille, (ii) la seconde est dite « step-gate », pour cela une marche en silicium polycristallin fortement dopé sert non seulement de grille pour le transistor, mais également de support pour la création des espaceurs.

L'utilisation de ces dispositifs comme capteurs chimiques et biologiques est détaillée dans le quatrième chapitre. Nous montrons tout d'abord, grâce à une modélisation du nanofil, l'influence des charges sur la concentration des porteurs et donc sur le courant. Nous y testons l'usage de transistors pour deux applications : la mesure du pH et la détection de l'hybridation de deux brins complémentaires d'ADN. Ce chapitre décrit aussi la technique de fonctionnalisation de surface, les protocoles de mesure et les résultats obtenus.

Enfin nous présentons un nouveau procédé de fabrication des nanofils suspendus, afin de créer une surface d'échange plus importante. Trois types de résistances sont alors utilisés pour la détection de l'ammoniac. Une étude est aussi menée, afin de déterminer pour quelle température de cristallisation les nanofils présentent de meilleures propriétés.

## **CHAPITRE 1**

### **CAPTEURS CHIMIQUES ET BIOCAPTEURS : PRESENTATION GENERALE ET ETAT DE L'ART.**

## **I. Introduction et généralités**

Ce chapitre a pour objectif de dresser un état de l'art des capteurs chimiques et biologiques afin de mettre en avant les motivations à l'origine des différents travaux de recherche à l'égard de ces capteurs, mais aussi de présenter ces derniers en expliquant le principe de mise en œuvre ainsi que le mode de fonctionnement.

### **I.1. Les motivations**

Les capteurs biochimiques trouvent leur utilité dans différents domaines de la vie courante, du fait de leurs nombreuses applications.

Dans le domaine médical, les biocapteurs peuvent servir d'outil de détection des bactéries, des virus, des mutations de l'ADN, des protéines spécifiques à certains types de cancer ou d'autres agents permettant ainsi de poser un diagnostic. Ces analyses requièrent souvent des opérations de longue durée, car basées sur la culture de bactéries ou des traitements importants de données, mais aussi un coût de réalisation assez élevé. Un biocapteur peut alors permettre de réduire non seulement le coût mais aussi le temps d'analyse et favoriser une meilleure prise en charge du malade.

Les biocapteurs ont aussi un rôle important dans le domaine agroalimentaire de par le faible coût, la précision et la rapidité de la mesure. Ils peuvent être utilisés dans le contrôle qualité des matières premières (détection d'OGM), le suivi des procédés de transformation (analyse microbiologiques), le dosage de certains ingrédients (sucre, vitamines...) pour le contrôle de la composition des produits.

Dans le domaine de la domotique, un biocapteur apporte des informations difficilement perceptibles par un être humain avec notamment la détection de gaz toxiques et dangereux tels le monoxyde de carbone qui est un gaz incolore et inodore, les fuites de gaz domestique, la fumée.

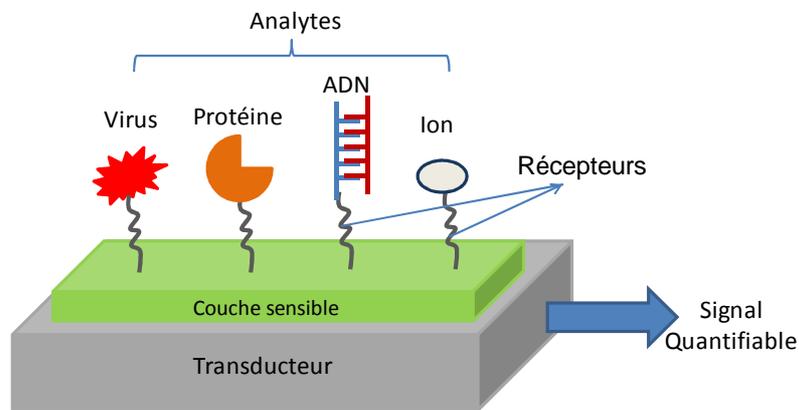
Dans le domaine environnemental, ils permettent le contrôle de la toxicité des eaux, les analyses dans le cadre de la purification et le traitement des eaux usées, ainsi que les analyses microbiologiques avant la distribution (présence de pesticides et autres agents

polluants). Ils donnent aussi des informations sur la qualité de l'air en relevant la présence de polluants atmosphériques.

Enfin, dans le domaine militaire, les biocapteurs sont capables de détecter les armes biologiques, les neurotoxiques, les explosifs.

## I.2. Quelques définitions

Un capteur chimique ou biologique selon le cas permet de traduire une information biologique ou chimique en un signal physique quantifiable (électrique, optique, thermique...).



**Figure 1 : Schéma de principe d'un capteur biochimique**

La figure 1 illustre l'architecture d'un capteur, il est constitué de :

- **L'analyte** est la cible ou l'espèce que l'on souhaite détecter ou quantifier. Il peut s'agir de gaz, protéines, enzymes virus, ions ...
- **Le récepteur** : ou ligand ou sonde est un agent déterminant la spécificité du capteur. En effet, il est directement mis en contact avec la cible à analyser en vue d'une reconnaissance biochimique. Cette reconnaissance peut être catalytique, ou par affinité. L'immobilisation du récepteur à la surface de la couche sensible est rendue possible par des procédés tels que : le greffage covalent, l'adsorption, le confinement ou l'inclusion.

- **La couche sensible** : c'est la surface sur laquelle le récepteur est immobilisé. Cette couche peut être constituée selon le cas d'oxyde, de nitrure de silicium, de verre, de tantale... Elle peut aussi jouer le rôle de récepteur principalement dans le cadre de la détection d'espèces chimiques. Dans ce cas, il se produit une adsorption entre la couche sensible et l'analyte.
- **Le transducteur** : est l'élément de conversion permettant de traduire l'information issue du récepteur suite à une reconnaissance ou à une détection en un signal physique aisément exploitable. La transduction peut s'opérer de différentes façons. Les modes de transduction les plus couramment utilisés se font par voies optique, mécanique, électrochimique, magnétique ou thermique.

Les performances d'un capteur, qu'il soit chimique ou biologique, sont évaluées sur la base de quelques critères déterminants : « le critère des 3S » :

- **La sensibilité** : une sensibilité élevée implique la détection de la plus infime quantité de l'analyte. Elle est directement liée à la variation des caractéristiques (électriques, optiques....) du capteur suite à l'interaction de la molécule cible avec le récepteur. Soient X le signal de sortie d'un capteur et Y la quantité de l'espèce à analyser. L'expression de la sensibilité du capteur est donnée par l'équation suivante :
$$S = \frac{\partial X}{\partial Y} \quad (1)$$
Une sensibilité élevée implique la détection de faibles variations et réduit ainsi les limites de détection.
- **La sélectivité** : il s'agit de l'aptitude du capteur à reconnaître une espèce c'est-à-dire à interagir avec l'entité à analyser, ceci en dépit de la présence de plusieurs autres molécules. La sélectivité est spécifique à chaque biorécepteur selon sa nature. Elle dépend de la fonctionnalisation réalisée sur la couche active ou de la nature du capteur.
- **La stabilité dans le temps** : c'est la performance que possède un capteur et qui lui permet d'assurer la fiabilité (reproductibilité) des mesures sur une longue durée.

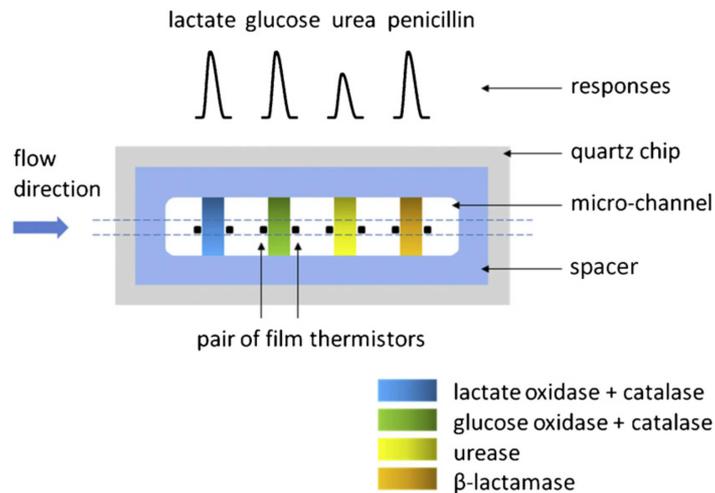
### 1.3. Différentes familles de capteurs chimiques ou biologiques

Selon le type de transducteur, les capteurs peuvent être classés selon trois grandes familles :

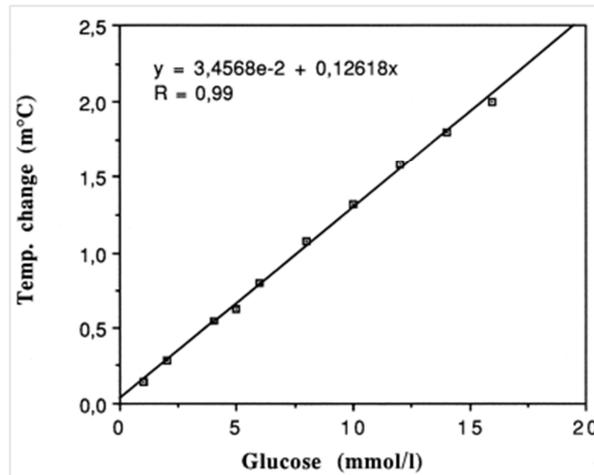
### I.3.1. Les transducteurs thermiques

La transduction thermique est le mode privilégié des réactions catalytiques car elle exploite le caractère exothermique ou endothermique d'un processus de reconnaissance. En effet, les changements de température ou d'enthalpie engendrés par la réaction entre l'analyte et son récepteur sont mesurés à l'aide de calorimètres ou de résistances montées en pont de Wheatstone. De faibles variations de température peuvent ainsi être mesurées avec une gamme allant de  $10^{-4}$  à  $5 \times 10^{-2}$  °C [1]. C'est un mode de transduction très prisé pour les détections de types catalytiques, notamment les enzymes et les espèces issues de la combustion de gaz inflammables.

La figure 2 illustre ce type de capteur servant à la détection de quatre espèces différentes : lactate, glucose, urée, pénicilline.



**Figure 2 : Schéma de principe d'un capteur à transducteur thermique pour la détection de lactate, glucose, urée, pénicilline [2].**



**Figure 3 : exemple de variation de la température en fonction de la concentration de glucose dans le sang [3].**

La figure 3 donne un exemple de la variation linéaire de la température en fonction de la concentration du glucose avec une gamme de détection comprise entre 0,5 et 16 mmol/L.

Certains de ces transducteurs : les pellistors (calorimètres servant à mesurer l'énergie émise pendant la combustion d'un gaz) supportent des conditions de température élevée pouvant atteindre 500°C [4]. Ils ne peuvent être utilisés qu'en présence d'oxygène, ce qui limite leur champ d'action. Ils servent alors pour la détection de gaz tels que le méthane, le dihydrogène ou l'ammoniac.

### **I.3.2. Les transducteurs optiques**

Ce mode de transduction est basé sur l'analyse des propriétés optiques telles que l'absorption, la fluorescence, l'intensité ou la réflexion. Dans certains cas, l'utilisation de marqueurs fluorescents à l'extrémité des molécules cibles permet de capter la lumière émise par des marqueurs afin de réaliser l'image de surface. Elle nécessite l'utilisation d'outils d'imagerie pour la collecte et le traitement des informations liées à l'analyte.

#### **I.3.2.1. La transduction par fluorescence**

Dans ce type de transduction, les molécules de l'analyte sont modifiées par ajout d'un fluorochrome ou fluorophore. Le fluorophore est une molécule utilisée comme marqueur, il

est capable d'absorber une lumière d'excitation et de la restituer sous forme de lumière fluorescente ou d'émission. Le marquage permet alors d'étudier la réaction entre la cible et son récepteur. Cette étude est réalisée à partir d'un détecteur de fluorescence. La surface du capteur est scannée à l'aide d'un laser, ceci permet d'obtenir l'image de surface avec une résolution pouvant atteindre deux microns [5].

Cette méthode de détection nécessite de cartographier puis de traiter les données à l'aide d'outils bioinformatiques.

### I.3.2.2. La détection par l'onde évanescente

Une onde évanescente est une onde magnétique créée par la réflexion complète (absence de réfraction) d'un faisceau lumineux polarisé quand celui-ci illumine une interface entre deux milieux. Le champ évanescent est la zone sur laquelle cette onde se propage ; cette propagation s'effectue alors de façon perpendiculaire à la surface de l'interface.

Le principe de détection de l'onde évanescente repose sur le fait que la variation du champ évanescent est influencée par le coefficient d'atténuation ainsi que par la concentration de l'analyte.

C'est une technique de détection qui ne nécessite pas le marquage de la cible. Elle est très souvent sollicitée par les capteurs à base de fibres optiques.

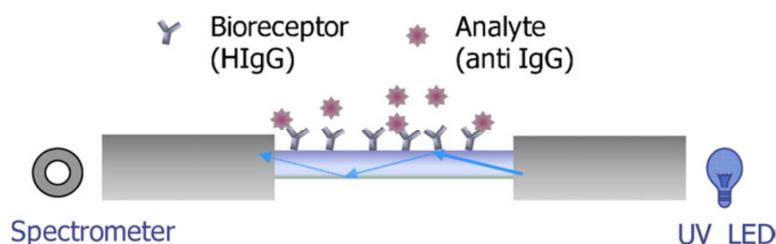


Figure 4 : Schéma de principe d'un biocapteur à base de transducteurs à champ évanescent à fibres optiques [6].

### I.3.2.3. La détection par la résonance plasmonique de surface

La résonance plasmonique de surface ou SPR (Surface Plasmon resonance) exploite la présence d'une onde évanescente à la surface de deux milieux de charges opposées (un

diélectrique et un métal noble étant les plus utilisés). Les photons contenus dans l'onde évanescente entrent alors en résonance avec les électrons présents à la surface du métal produisant ainsi une atténuation de l'intensité du faisceau lumineux avec l'angle de résonance (figure 5). La reconnaissance sonde-cible a pour effet la variation de la masse et de l'indice de réfraction de l'interface, ceci entraîne un décalage de l'angle de résonance proportionnellement à la concentration de l'analyte.

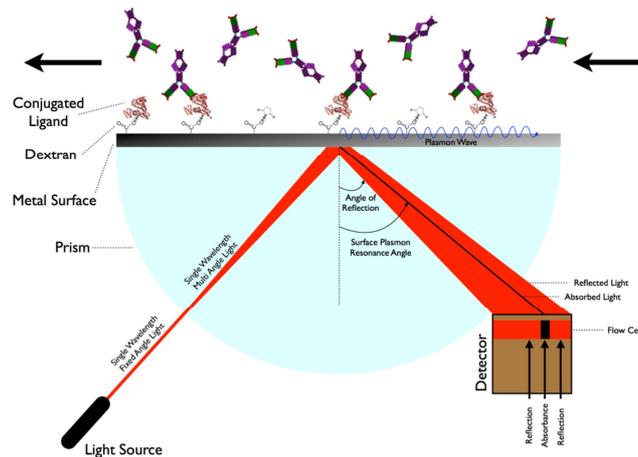


Figure 5 : Principe de la détection à l'aide de la résonance plasmonique de surface.

L'étude sur les capteurs à base de transducteurs SPR est très répandue. Ils permettent de suivre en temps réels l'évolution des interactions peptide-protéine, protéine-protéine ou encore protéine-ADN.

Ces capteurs présentent néanmoins quelques limitations telles que :

- La complexité du processus de détection
- Une intégration et une portabilité limitées
- L'obligation d'utiliser des métaux nobles (surtout l'or), ce qui réduit le choix de la technique d'immobilisation du ligand.

### I.3.3. Les transducteurs mécaniques

Ce mode de détection a pour principe de détection, la mesure de la masse entre une référence et l'apport de la cible. Comme pour les autres techniques de transduction, il existe plusieurs variantes de la transduction mécanique.

### **I.3.3.1. La microbalance à quartz**

La microbalance à quartz ou QCM (Quartz Crystal Microbalance) est la plus célèbre des transducteurs mécaniques. Elle est constituée d'un disque en cristal de quartz relié à une électrode métallique. L'application d'une tension alternative provoque une vibration du disque de quartz, la variation de la fréquence de résonance du dispositif est alors une fonction linéaire de la masse exprimée par l'équation de Sauerbrey :

$$\Delta f = \Delta m / C_q \quad (2)$$

Où  $\Delta f$  est la variation de la fréquence de résonance,  $\Delta m$  et  $C_q$  sont respectivement la différence de masse et la sensibilité massique du quartz ( $C_q$  vaut  $-1,77 \text{ pg.Hz}^{-1}.\text{mm}^{-2}$ ).

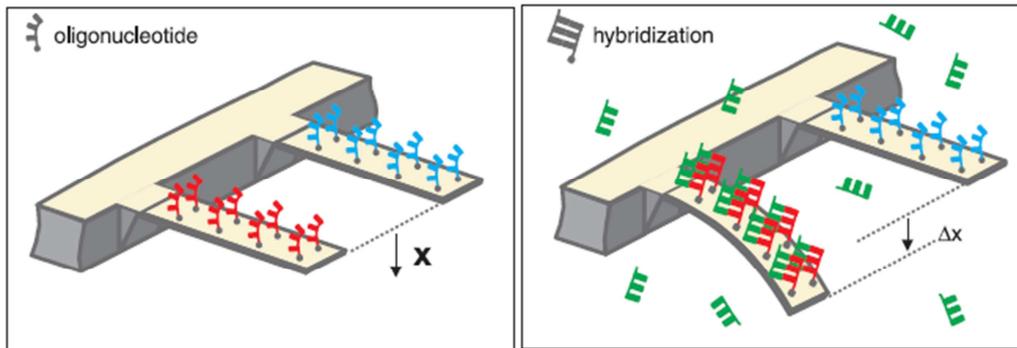
Ce dispositif a tout d'abord été utilisé pour la mesure d'épaisseur des matériaux déposés en couches minces sous vide. Il permet actuellement de réaliser la reconnaissance d'espèces chimiques et biologiques en phase gazeuse ou en milieu liquide. En effet, la présence d'espèces sur la surface du quartz provoque une augmentation de la masse et donc une variation de la fréquence de résonance.

La simplicité ainsi que le coût peu élevé de la mise en œuvre constituent les principaux avantages de cette technique. Elle présente cependant quelques inconvénients comme :

- L'encombrement du matériel de manipulation
- Une faible sensibilité
- Une mauvaise sélectivité
- Une sensibilité à la température

### **I.3.3.2. Les microleviers**

Les microleviers permettent de réaliser des capteurs résonants ayant pour spécificité la sensibilité massique. Le principe de détection est illustré par la figure 6.



**Figure 6 : principe de transduction à l'aide d'un microlevier pour la reconnaissance de l'hybridation de brins d'ADN [7].**

L'apport de molécules sur la surface du levier produit une déformation de celui-ci, ou une variation de sa fréquence de résonance. Il existe deux modes de détection suivant la nature de l'information exploitée :

- Le mode statique basé sur la déflexion induite par la présence des charges. Cette déflexion est alors mesurée grâce à un faisceau laser couplé à un photodétecteur suivant la technique OBD (Optical Beam Deflexion).
- Le mode dynamique permet de traduire la variation de la masse en fonction de la variation de la fréquence de résonance.

#### **I.3.4. Les transducteurs électrochimiques**

Ce mode fait intervenir des transducteurs électrochimiques avec ou sans fonctionnalisation préalable des électrodes. Il exploite la présence des charges électriques dans l'analyte. Les interactions entre les molécules chargées présentes sur la surface de la couche engendrent une variation des caractéristiques électriques du capteur. Il existe plusieurs formes de transductions électrochimiques. La nature du transducteur dépend de la caractéristique électrique étudiée.

##### **I.3.4.1. La transduction ampérométrique**

Cette méthode est basée sur la variation de l'intensité du courant qui traverse le transducteur pour une tension fixe. Elle a pour principe la détection d'espèces grâce au

courant produit lors d'une réaction d'oxydoréduction. Elle génère une accumulation de charges au niveau de l'électrode de référence.

L'une des applications les plus connues est la détection du glucose par l'intermédiaire de la glucose oxydase. La détection s'effectue en mesurant la concentration du dioxygène consommé ou alors celle du peroxyde d'hydrogène produit au cours de la réaction [9].

#### **I.3.4.2. La transduction potentiométrique**

Cette méthode a pour principe la mesure de la variation du potentiel entre une électrode indicatrice et une électrode de référence.

C'est le mode privilégié dans le cadre de la détection à l'aide de transistor à effet de champ avec utilisation de la grille comme électrode indicatrice. En effet, l'apport de charges entre la source et le drain crée une modulation dans le canal et se traduit par un décalage de la caractéristique de transfert du transistor. Le choix de la couche sensible doit être judicieux car d'elle dépend la spécificité du capteur. Certains de ces capteurs comme les ISFETs (Ion Sensitive Field Effect Transistors, voir paragraphe II.1.2.) sont actuellement commercialisés et présentent l'avantage d'un coût de mise en œuvre faible pour une sensibilité élevée.

## **II. Les capteurs chimiques**

Dans la suite de ce chapitre, un intérêt particulier est porté aux capteurs à transducteurs potentiométriques et plus précisément aux capteurs à base de transistors à effet de champ.

### **II.1. Capteurs en phase liquide**

Le concept de pH ou potentiel d'hydrogène est introduit en 1909 par le chimiste danois Søren Sørensen [8]. Il varie sur une échelle de 0 à 14 et représente la concentration en ions  $H_3O^+$  d'une solution. Il est déduit selon la formule suivante :

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad (3)$$

### II.1.1. Le pH-mètre

Le pH-mètre est un appareil qui indique la valeur du pH d'une solution aqueuse. La mesure est basée sur une méthode potentiométrique dont le principe repose sur la variation de la différence de potentiel entre deux électrodes. Le pH-mètre est ainsi constitué de deux électrodes : l'une a un potentiel connu (ou de référence) et l'autre (électrode indicatrice) dont le potentiel varie proportionnellement au pH.

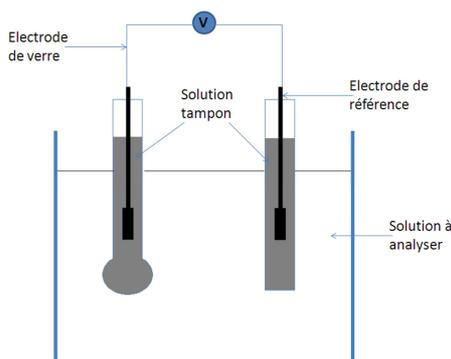


Figure 7 : Schéma de principe d'un pH-mètre

- l'électrode de référence est généralement saturée en chlorure de potassium (KCl) avec un potentiel de 0,244V à 25°C pour l'électrode au calomel saturée. Les plus utilisées étant des électrodes en calomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) ou chlorure d'argent ( $\text{AgCl}/\text{Ag}$ )
- la contre électrode indicatrice est en verre.

La valeur du pH de la solution est alors déduite de la différence de potentiel entre les deux électrodes.

### II.1.2. Les ISFETs

Le pH-mètre à base d'ISFET est l'un des capteurs de pH les plus répandus et les plus commercialisés car il offre un temps de réponse faible pour une mesure fiable.

### II.1.2.1. Présentation de l'ISFET

Le premier type de capteur pH avec un ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor) a été réalisé en 1970 par Bergveld [9]. Il permet alors de détecter des ions, et est utilisé dans la majorité des cas pour la mesure du pH. Une amélioration de celui-ci a permis par la suite la mise en évidence de la reconnaissance de molécules biologiques [10].

D'après Bergveld, le principe de fonctionnement d'un ISFET repose sur celui d'un MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) classique, dont la connexion de la grille est séparée de la partie active du transistor [11]. Cette grille sert d'électrode de référence, elle est insérée dans la solution à analyser. Le canal de l'ISFET (couche sensible) est protégé par une couche d'encapsulation (figure 8) souvent constituée de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ou de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ....

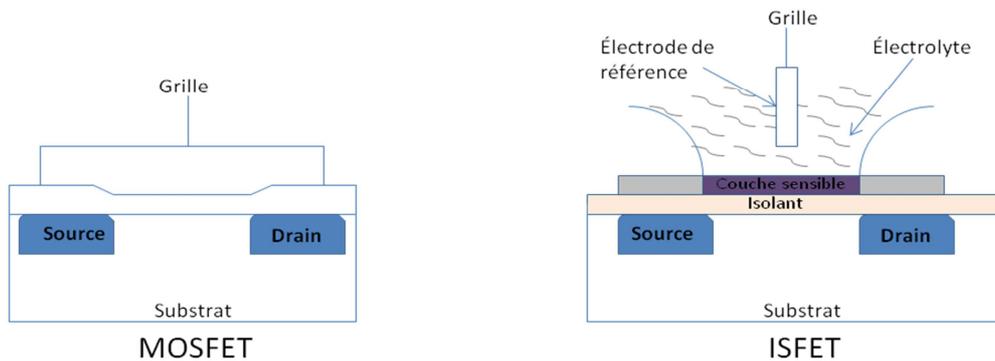


Figure 8 : Représentation d'un MOSFET et d'un ISFET

### II.1.2.2. Principe de fonctionnement d'un ISFET

La figure 9 montre les diagrammes de bande d'un MOSFET et d'un ISFET (où l'électrolyte remplace l'isolant de grille).

L'expression du courant de drain dans un ISFET (à canal N) est donnée par la formule suivante [12]

$$I_D = \mu C_{ox} \frac{W}{L} \left\{ \left[ V_{GS} - \left( E_{ref} - \Psi + \chi_{sol} - \frac{\Phi_{Si}}{q} - \frac{Q_{ox} + Q_{ss} + Q_b}{C_{ox}} + 2\phi_f \right) \right] \left[ V_{DS} - \frac{1}{2} V_{DS}^2 \right] \right\} \quad (4)$$

Où  $\mu$  est la mobilité des électrons dans le canal,  $C_{ox}$  la capacité de l'oxyde de silicium

W et L sont respectivement la largeur et la longueur du canal,

$V_{GS}$  et  $V_{DS}$  sont les tensions respectives entre la grille et la source, et entre le drain et la source,

$E_{ref}$  est le potentiel de l'électrode de référence,  $\Phi_{Si}$  est le travail de sortie du silicium,

$q$  est la charge électrique élémentaire,  $\phi_f$  est la différence entre le niveau de fermi et le niveau intrinsèque,

$Q_{ox}$   $Q_{ss}$  et  $Q_b$  : sont respectivement les charges dans l'oxyde, à l'interface oxyde de silicium (servant d'isolant) et silicium, la couche de déplétion,

$\Psi$  est le potentiel électrostatique à la surface de l'oxyde et

$\chi_{sol}$  est le potentiel de dipôle de surface du solvant.

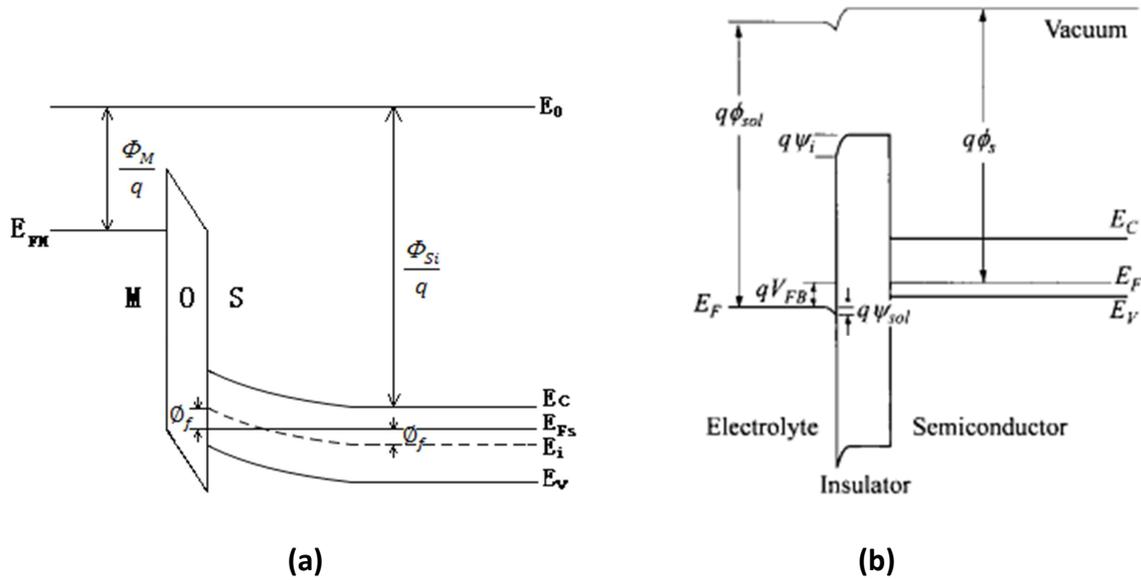


Figure 9 : diagrammes de bande (a) d'une structure MOS, (b) de l'ISFET

La tension de seuil d'un ISFET est régie par la formule suivante :

$$V_{th} = E_{ref} - \Psi + \chi_{sol} - \frac{\Phi_{Si}}{q} - \frac{Q_{ox} + Q_{ss} + Q_b}{C_{ox}} + 2\phi_f \quad (5)$$

Avec

$$\Psi = \ln 10 \frac{kT}{q} \frac{\beta}{\beta + 1} (\text{pH}_{pzc} - \text{pH}) \quad (6)$$

où  $\beta$  est le facteur de sensibilité propre à l'interface électrolyte/Isolant,  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  (Point of Zero Charge) correspond au pH pour lequel la charge est nulle.

Lors d'une mesure, la couche sensible agit comme un piège à ions. Le piégeage des ions dans la couche sensible produit alors une modification du potentiel électrostatique ou chimique  $\Psi$  et par conséquent celle de la tension seuil.

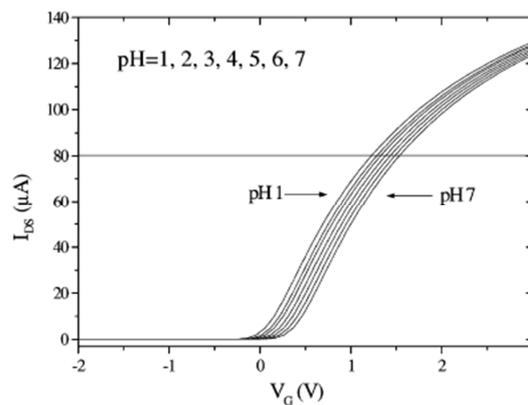
La théorie du « Site Binding » est la plus utilisée pour expliquer les phénomènes électrostatiques générés par la réaction des ions  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$  sur l'interface Electrolyte/Isolant [13,14]. Yates [14] explique cette théorie par la présence de groupements silanols au caractère amphotère à la surface de l'oxyde. Ces groupements peuvent être chargés positivement, négativement ou neutres selon le pH.

La sensibilité d'un ISFET peut être donnée par la formule suivante :

$$S = \frac{\delta\psi}{\delta\text{pH}} = \ln 10 \frac{kT}{q} \left( \frac{\beta}{\beta+1} \right) \quad (7)$$

$k$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température donnée en Kelvin.

Dans le cas où l'isolant est de très bonne qualité ( $\beta \gg 1$ ), la sensibilité obéit à la loi de Nernst conduisant à une sensibilité limite de 59.5 mV/pH.



**Figure 10 : Variations de la caractéristique de transfert en fonction du pH pour un ISFET (à canal N) [15].**

La figure 10, illustre le décalage de la caractéristique de transfert d'un ISFET à canal N en fonction du pH : la tension de seuil diminue quand le pH diminue. L'apport croissant d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  (caractère de plus en plus acide de la solution) et donc d'une charge positive sur la

couche sensible plus importante favorise la formation d'un canal de conduction entre la source et le drain.

Les premiers essais sur les ISFETs [9] ont permis de déterminer une sensibilité comprise entre 30 et 35 mV/pH. Ils ont aussi montré que l'oxyde de silicium était une barrière médiocre contre la diffusion des ions. L'oxyde de silicium a alors été remplacé par de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Ce dernier a permis d'obtenir une meilleure sensibilité de l'ordre de 50 mV/pH [15]. Cependant, l'alumine possède une propriété amphotère, il réagit à la fois avec les bases et les acides forts produisant ainsi une détérioration de la membrane. Après des tests avec l'oxyde de tantale [16], l'utilisation du nitrure de silicium est finalement adoptée, et permet d'obtenir une sensibilité de l'ordre de 56 mV/pH [17].

## **II.2. Les capteurs de gaz**

Il existe différents types de capteurs de gaz dont le principe de fonctionnement diffère suivant le mécanisme de détection (transfert de charges par adsorption d'espèces chargées en surface, absorption ou émission lumineuse...). Dans cette partie nous ne présenterons que des capteurs de gaz fonctionnant sous l'effet de l'adsorption d'une espèce chargée.

Comme pour les capteurs de pH, leur mise en œuvre peut s'effectuer selon les techniques conventionnelles de la microélectronique. La détection de gaz est rendue possible grâce à la variation de la résistance (ou de conductance) électrique de la partie sensible du capteur.

Pour un capteur, la nature du matériau utilisé est déterminante pour la sélectivité de celui-ci. Ces matériaux peuvent être :

- Des oxydes métalliques tels que : les oxyde de titane [18], d'étain [19], de zinc [20], de molybdène [21]...
- Des métaux catalytiques : le palladium [22], l'or [23]...

### **II.2.1. Capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques**

Ces capteurs exploitent le phénomène d'adsorption entre le gaz à détecter et la couche d'oxyde métallique qui se traduit par une variation de la conductivité de la couche due à un

transfert de charges des espèces gazeuses adsorbées en surface. Une meilleure sensibilité est obtenue par une bonne adéquation entre la couche sensible et l'espèce à détecter.

La réponse d'un capteur de gaz est classiquement définie par la variation relative de la résistance (ou de la conductance). Le dopage de la couche sensible a un effet sur la réponse du capteur. Ainsi, une couche dont le dopage est de type N (P) présentera une réponse relative moins élevée par rapport à une couche non dopée pour la détection d'un gaz réducteur (oxydant) [24].

La figure 11 représente la réponse d'un capteur en présence du monoxyde de carbone (CO) [24]. Pour ce capteur, la couche sensible est constituée de dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) dopé avec du palladium (Pd). Dans le cas où la couche est non dopée la résistance diminue (apport de trous dû à l'effet oxydant du monoxyde de carbone), alors que l'effet contraire est observé si la couche est dopée.

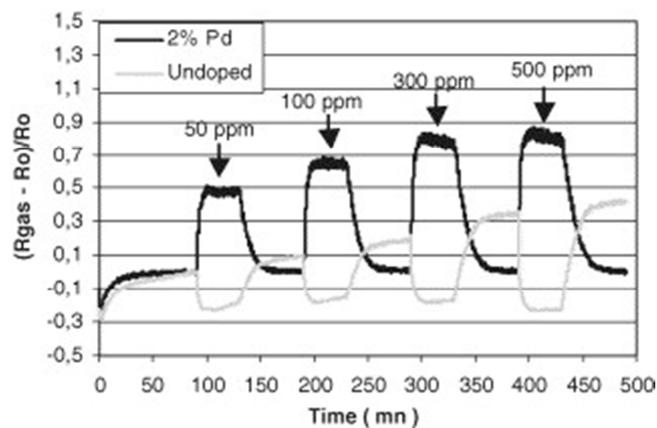


Figure 11 : Réponse d'un capteur à oxyde métallique sous l'influence du CO à une température de 450°C [24].

### II.2.2. Capteurs de gaz à base de transistor à effet de champ

Dans la suite de ce paragraphe, nous présenterons l'utilisation du transistor à grille suspendue pour la détection de gaz oxydant : exemple  $\text{NO}_2$  et de gaz réducteur : exemple  $\text{NH}_3$ .

### II.2.2.1. Présentation du SGFET

Le SGFET (Suspended Gate Field Effect Transistor) ou transistor à grille suspendue a été conçu pour la première fois au Département Microélectronique et Microcapteurs de l'IETR (DM2-IETR) [25]. Divers travaux menés au sein du DM2-IETR ont permis de développer la technologie de fabrication des transistors à grille suspendue en silicium polycristallin fortement dopé [26], afin de réaliser des applications telles que : la mesure du pH [27-28] la détection de l'hybridation moléculaire de l'ADN [29] ou des marqueurs protéiques [30] ou encore des capteurs d'ambiance en milieux gazeux [31].

Le procédé de fabrication d'un SGFET est similaire à celui d'un transistor à effet de champ classique. Toutefois, afin de créer la grille suspendue, une couche sacrificielle (du germanium) est déposée après la réalisation de la source et du drain. Cette couche sacrificielle sert de support mécanique durant la fabrication de la grille. Une fois le procédé achevé, cette couche de germanium sacrificielle est gravée et la grille se retrouve suspendue (figure 12).

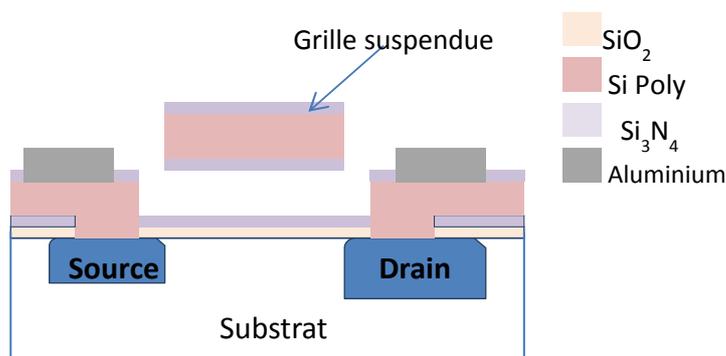


Figure 12 : Représentation de la coupe transversale d'un SGFET.

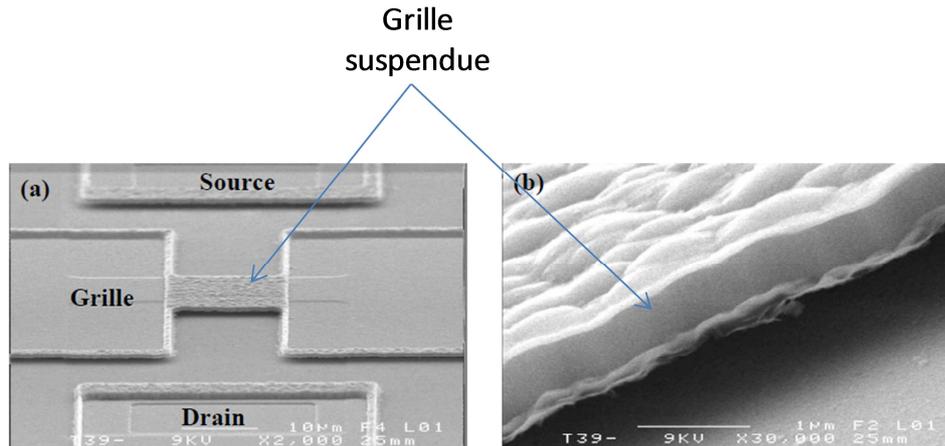


Figure 13 : (a) Image MEB d'un transistor à grille suspendue ; (b) zoom sur la grille suspendue. D'après [28].

### II.2.2.2. Principe de fonctionnement

La tension de seuil d'un tel transistor est donnée par la relation [28] :

$$V_{th} = \varphi_G - \varphi_S + 2\varphi_F - \left( \frac{Q_{ss} - Q_{BO} \pm Q_{gap}}{C_T} \right) \quad (8)$$

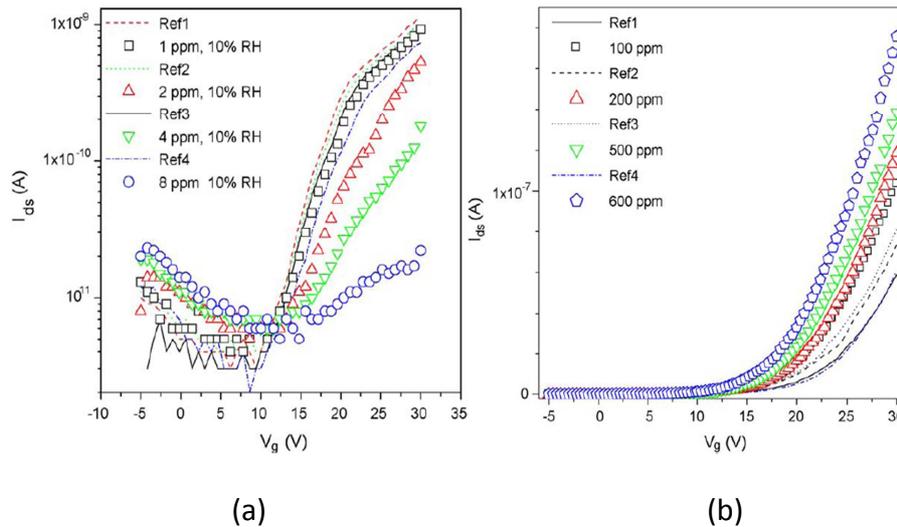
Où  $\varphi_G$  et  $\varphi_S$  sont les travaux de sortie du semi-conducteur et du matériau de grille,

$\varphi_F$  est la différence entre le niveau de fermi et l'intrinsèque et

$Q_{ss}$  et  $Q_{BO}$  représentent respectivement la charge dans l'isolant de grille et la charge de l'espace dans la région de déplétion au début de l'inversion forte.

La présence de gaz sous la grille a pour effet la modulation du potentiel de surface au niveau de l'interface gaz/isolant. Cette modulation induite par l'adsorption produit une variation du niveau de courant de drain [28].

La figure 14 illustre la variation des caractéristiques de transfert dans le cadre de la détection du  $\text{NO}_2$  (figure 14-a) et du  $\text{NH}_3$  (figure 14-b). Les tests ont été réalisés à température ambiante à faibles concentrations (entre 1ppm et 600 ppm).



**Figure 14 : détection à température ambiante de gaz à l'aide de transistor à grille suspendue de type N. (a) détection de  $\text{NO}_2$  et (b) détection de  $\text{NH}_3$  [31].**

Le courant  $I_{\text{ON}}$  diminue sous l'effet de la présence du  $\text{NO}_2$ . En effet, la molécule de  $\text{NO}_2$  (gaz fortement oxydant) physisorbe à la surface et se transforme en ion négatif  $\text{NO}_2^-$  en capturant un électron du matériau où elle est adsorbée. Ces charges négatives sur la couche active jouent le rôle d'une charge négative  $-Q_{\text{SS}}$ , impliquant une augmentation de la tension de seuil du transistor observée figure 14(a).

Inversement, le gaz  $\text{NH}_3$  étant un gaz fortement réducteur quand il est adsorbé à la surface du silicium polycristallin, on observe une diminution de la tension de seuil.

### III. Les biocapteurs

Un biocapteur est constitué d'un composé biologique appelé biorécepteur, immobilisé sur une surface, engendré par la reconnaissance biorécepteur-analyte. De manière générale, deux types de reconnaissances cible-sonde peuvent être distinguées : la reconnaissance par affinité et la reconnaissance catalytique.

Par ailleurs, la fabrication de nombreux capteurs biologiques repose sur les technologies de fabrication de la microélectronique classique.

### **III.1. Les différentes techniques d'immobilisation**

#### **III.1.1. Immobilisation par adsorption**

L'immobilisation par adsorption ne fait intervenir aucun élément chimique externe. La fixation de l'espèce chimique à détecter se fait directement sur le transducteur. L'adsorption s'effectue grâce aux forces ioniques de Van Der Waals ou aux interactions entre la surface du transducteur et l'analyte. Les matériaux à privilégier pour ce type d'immobilisation sont : le caoutchouc, le plastique ou le verre [32]. Cette technique offre une simplicité de mise en œuvre et un faible coût, ce qui justifie son utilisation très répandue dans les tests cliniques.

Toutefois, elle présente quelques inconvénients tels que :

- Les risques de désorption spécialement en milieux aqueux [30].
- La distribution aléatoire et irrégulière de la couche biologique
- L'impossibilité de contrôler la qualité et la quantité des biorécepteurs immobilisés.

#### **III.1.2. L'immobilisation par liaison covalente**

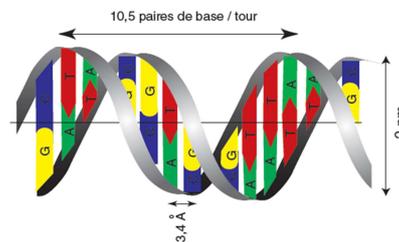
Cette technique est une alternative de l'adsorption directe et permet de fixer le récepteur sur la surface du capteur par le biais de liaisons chimiques. Il faut donc faire appel à un agent de fixation pour modifier chimiquement la couche sensible. Le choix de la fonctionnalisation est déterminé par l'espèce à détecter mais aussi la nature de la couche sensible, cette couche pouvant être : du nitrure de silicium, un oxyde métallique, un métal noble (généralement de l'or). Ces matériaux présentent de très bonnes affinités avec certaines molécules, les fonctions terminales les plus couramment utilisées sont : le groupement carboxyle (-COOH), l'hydroxyle (-OH), le groupement amine (NH<sub>2</sub>) et enfin la terminaison méthyle (-CH<sub>3</sub>). Cette technique nécessite un bon compromis entre la nature du transducteur, du biorécepteur et de l'analyte afin de réaliser une détection spécifique.

### III.1.2. Les modes de reconnaissance

#### III.1.2.1. La reconnaissance par affinité

On parle de reconnaissance par affinité quand par contact, deux entités X et Y se lient afin de former une entité XY. Ce phénomène se produit non seulement pour l'hybridation de l'ADN mais aussi pour d'autres éléments tels qu'anticorps/antigène.

Un exemple connu de reconnaissance par affinité est celui de l'hybridation de l'ADN, support de patrimoine génétique et héréditaire, qui se présente sous la forme d'une hélice à deux brins (modèle de Watson et Crick).



**Figure 15 : Structure hélicoïdale de l'ADN [33].**

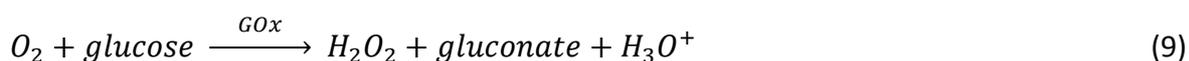
La structure de l'ADN (figure 15) suit une séquence précise de quatre bases qui sont : l'Adénine (A), la Guanine (G), la Thymine (T) et la Cytosine (C).

Il est possible de dénaturer par chauffage l'ADN et de passer ainsi d'une configuration double brins à une configuration simple brin résultant d'une rupture des liaisons C-G et A-T. Ces liaisons sont rétablies après refroidissement et l'ADN retrouve alors sa structure normale.

#### III.1.2.2. La reconnaissance catalytique

Elle concerne spécialement les enzymes, les tissus cellulaires et les organes. Pour ce mode, la détection repose sur le fait que le contact entre le récepteur et la cible à analyser produit une troisième entité, dont un exemple est donné par l'équation (9) traduisant la réaction du

glucose en présence de son catalyseur le glucose d'oxydase (GOx ou GOD). L'action du glucose oxydase sur le glucose se traduit par une forte consommation du dioxygène (O<sub>2</sub>), et produit du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), du gluconate et des ions hydronium (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>). La variation de la concentration du glucose peut alors être estimée en fonction de celle du dioxygène ou du peroxyde d'hydrogène.



### III.2. Les différents types de biocapteurs à ADN

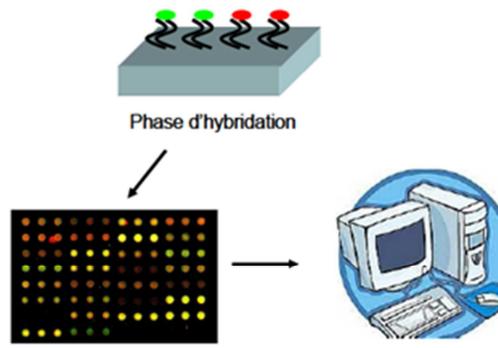
De nos jours, les avancées technologiques ainsi que les progrès de la biologie ont permis de mettre sur pied des capteurs pour la détection d'espèces ou de phénomènes biologiques dont certains sont présentés dans ce qui suit.

#### III.2.1. Les puces à ADN

La puce à ADN ou biopuce est le fruit d'une réalisation pluridisciplinaire. En effet, sa mise en oeuvre nécessite les techniques et compétences des domaines tels que: la biologie, la biochimie, la génétique, les microtechnologies et la bio-informatique. Il s'agit le plus souvent d'un support (en polymère, verre ou silicium) sur lequel sont greffées des sondes à ADN. Elle permet de mesurer et de vérifier la structure des molécules à ADN. La technique consiste à immobiliser sur le support de la puce, de façon bien définie de longues séquences d'ADN pouvant atteindre 60 bases. Ceci est rendu possible par adressage mécanique ou par adressage électrochimique, grâce à une microélectrode spécifique couverte d'un film de polymère déposé par électropolymérisation.

Le contact entre les molécules simples brins à analyser et les sondes crée l'hybridation. Il suffit donc de localiser sur la puce les endroits présentant des hybridations afin de déceler les différentes séquences génétiques.

Les puces à ADN nécessitent aussi l'utilisation de marqueurs magnétiques ou fluorescents (figure 16). L'acquisition des informations requiert cependant un temps de traitement assez élevé.



**Figure 16 : Schéma du principe de détection à l'aide de puce à ADN. D'après [29].**

### **III.2.2. Biocapteur à base de transistor à effet de champ**

Les transistors à effet de champ utilisés dans le cadre de la détection chimique peuvent être fonctionnalisés en vue d'une détection biologique. Il s'agit généralement de transistors dont la modification chimique de la couche sensible rend possible l'immobilisation de biorécepteurs. Ils permettent ainsi la détection des enzymes, des protéines, la reconnaissance de l'hybridation de deux brins d'ADN. L'ISFET, de par son ancienneté et sa grande sensibilité aux espèces chargées, reste celui le plus couramment utilisé.

Le protocole de détection consiste à mesurer les caractéristiques électriques du transistor. Ce transistor est d'abord fonctionnalisé et les brins sondes d'ADN y sont immobilisés. A la suite de cette première étape, le transistor fonctionnalisé est électriquement testé. Après apport des brins cibles, les caractéristiques électriques du transistor sont à nouveau mesurées, et la détection se traduit par une variation de ces caractéristiques. En effet, étant donné que l'ADN de par sa structure moléculaire est porteur de charges électriques, sa présence sur la surface du transistor contribue à la création d'une grille chimique. Cette grille a pour effet la modification des caractéristiques électriques du transistor.

La figure 17 illustre les effets de l'hybridation sur la caractéristique de transfert d'un capteur génétique réalisé à partir d'un ISFET [34] : décalage vers des tensions de grille plus élevées.

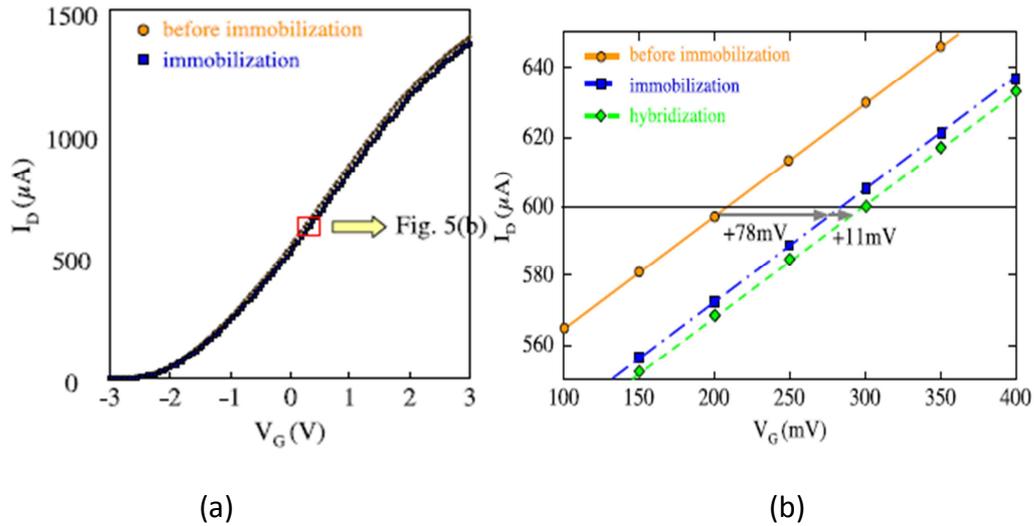


Figure 17 Détection de l'hybridation de brins d'ADN à l'aide du « genetic FET » [34].

De précédents travaux menés au sein du DM2-IETR ont permis de réaliser un biocapteur à partir d'un transistor à grille suspendue pour la reconnaissance de l'hybridation de l'ADN [29].

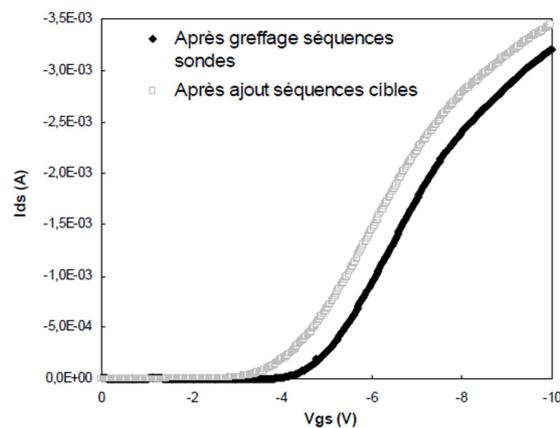


Figure 18 : caractéristiques de transfert d'un SGFET fonctionnalisé après accrochage de la sonde et après ajout de la cible (hybridation sonde/cible) [29].

Le signal électrique résultant de l'hybridation, est ainsi quantifié par le décalage en courant de la caractéristique de transfert du SGFET.

#### **IV. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principes de mise en œuvre et de fonctionnement de quelques capteurs biologiques et chimiques. L'accent a été mis sur des capteurs à base de transistors à effet de champ tels que : l'ISFET, le SGFET, mais aussi la puce à ADN. Nous y évoquons les différents modes de reconnaissances.

Le chapitre suivant présente l'état de l'art sur la synthèse des nanofils de silicium ainsi que leurs diverses applications



## **Chapitre 2**

# **SYNTHESE ET FABRICATION DE DISPOSITIFS A BASE DE NANOFILS DE SILICIUM**

## I. Introduction

La société est actuellement en train d'assister à la révolution des nanotechnologies dont l'implication est présente dans différents domaines (mécanique, électronique, médecine...). Les nanomatériaux ainsi que les nano-objets, de par leur taille et leurs propriétés spécifiques à l'échelle nanométrique, sont des éléments prometteurs pour de nombreuses applications innovantes dans ces domaines. Grâce au facteur de forme (rapport surface/volume) élevé des nanofils, leur utilisation comme éléments sensibles laisse entrevoir la possibilité de développement de capteurs innovants présentant une sensibilité élevée, pouvant être utilisés aussi bien pour le diagnostic des maladies infectieuses, la détection des mutations d'ADN [35], que pour l'estimation de la qualité de l'air [36]. En particulier, la fabrication de transistors à effet de champ avec un nanofil comme élément de canal, ainsi que l'intégration de ces transistors pour le développement de tels capteurs fait actuellement l'objet de nombreuses études.

Le choix du silicium comme matériau de fabrication des nanofils se justifie par le fait que, ce dernier se positionne comme le candidat idéal et qu'il est l'élément le plus utilisé et le mieux maîtrisé dans le domaine de la micro-électronique.

Ce chapitre présente les principales techniques de synthèses des nanofils de silicium, ainsi que des dispositifs à base de ces nanofils.

## II. Techniques de synthèse des nanofils

### II.1 Synthèses par la méthode « Bottom up »

Les méthodes « bottom-up » ou approche ascendante [37] que nous présentons ici consistent à assembler des blocs élémentaires (atomes ou molécules). Il existe plusieurs méthodes de synthèses suivant cette approche, les plus connues sont : la méthode VLS (Vapor Liquid Solid) et la méthode SLS (Solid Liquid Solid) dont la croissance des nanofils se fait à l'aide d'un catalyseur métallique (Or, cuivre, Aluminium...) d'une épaisseur de quelques nanomètres (<10nm). Une troisième technique utilise une matrice avec des pores de dimensions nanométriques dans lesquelles croissent les nanofils.

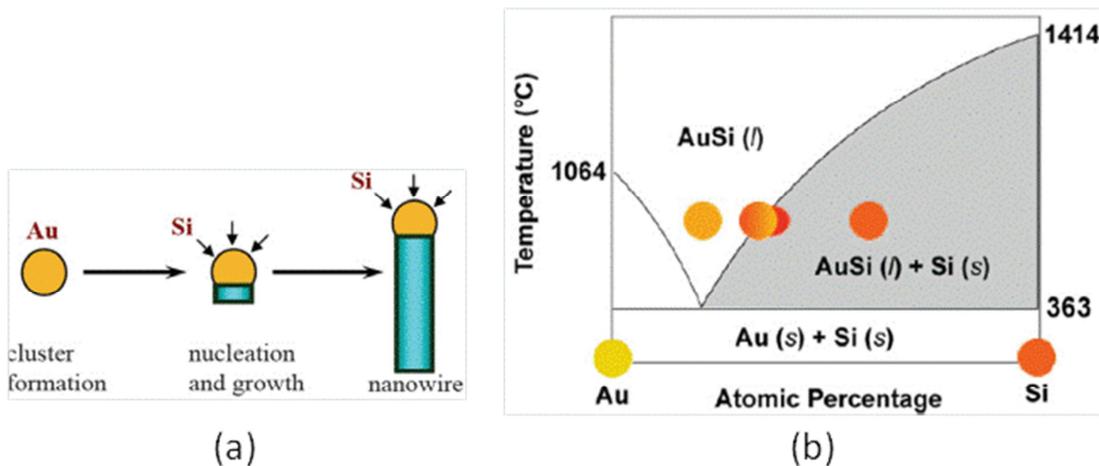
Dans ce qui suit nous allons détailler ces techniques de croissance des nanofils de silicium.

### II.1.1. Méthode Vapor Liquid Solid (VLS)

Une fois recouvert de métal-catalyseur, le substrat est soumis à une température supérieure à celle de l'eutectique Si-métal. Sous l'effet de la température, le métal va se présenter sous forme de gouttes de dimensions nanométriques. La croissance des nanofils se fait le plus souvent à l'aide d'un procédé CVD (Chemical Vapor Deposition). Dans ce cas, le gaz précurseur (le plus souvent du silane) est injecté, et sous l'effet de la température, il va se décomposer d'après l'équation de réaction simplifiée suivante :



La synthèse des nanofils de silicium utilisant l'or comme catalyseur (le plus utilisé) est illustrée à la figure 19. Les atomes de silicium vont donc s'associer aux gouttes de métal pour former un alliage Si-métal jusqu'à saturation en silicium des gouttes. Après saturation, l'injection du silane continue et les atomes de silicium vont se précipiter à la base des nanogouttes, puis s'auto-assembler pour former du silicium cristallin. Il se produit alors une croissance qui apparaît sous forme de nanofils dont le diamètre dépend de celui des nanogouttelettes de métal. Une croissance épitaxiale des nanofils est possible à partir d'un substrat de silicium monocristallin (sous certaines conditions de préparation de l'état de surface du substrat).

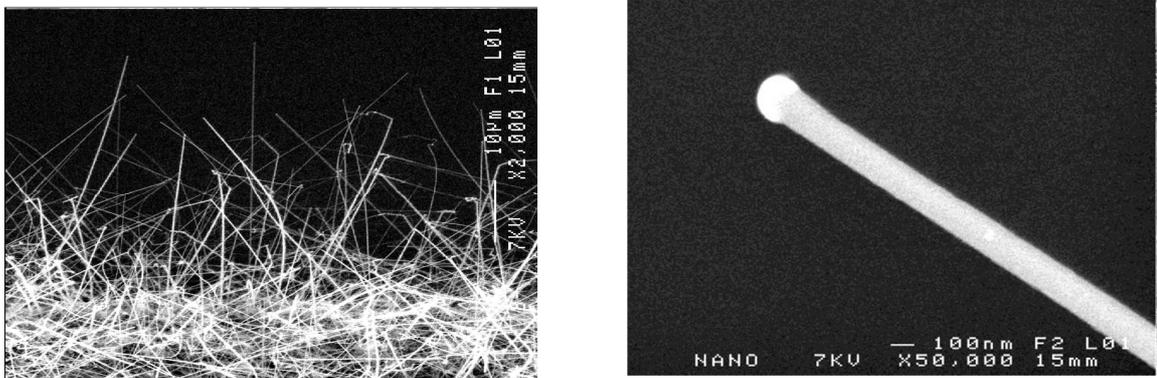


**Figure 19 : Schéma de croissance de nanofils de silicium par la méthode VLS (a). Diagramme de phase binaire or/silicium (b) [38].**

La méthode VLS utilise un procédé dont la mise en œuvre est très peu complexe. Il s'agit néanmoins d'un procédé assez peu reproductible. En effet, la croissance des nanofils

s'effectue de façon aléatoire et présentant une dispersion dans le diamètre des nanofils. Les cas de contaminations métalliques [39] y sont aussi très récurrents. De plus, cette technique de croissance n'est pas compatible avec la technologie planaire CMOS classique, et une étape de report des nanofils est nécessaire pour une intégration dans des dispositifs électroniques. Toutefois, la méthode VLS laisse entrevoir de réelles perspectives pour le développement d'une électronique 3D (pour la réalisation de transistors verticaux).

Par ailleurs, cette technique permet aussi de faire varier la composition à l'intérieur du nanofil en contrôlant la composition de la phase vapeur. Il est alors possible de réaliser des nanofils de silicium dopés [40] ou non, voire de contrôler dans une certaine mesure la composition du nanofil (exemple nanofils de Si/Ge [40]).



**Figure 20 : Image MEB de nanofils réalisés par la technique VLS. A gauche une forêt de nanofils et à droite le zoom sur un de ces nanofils. [40].**

La figure 20 illustre un réseau de nanofils de silicium synthétisés au DM2-IETR, obtenus par la méthode VLS avec utilisation de l'or comme catalyseur.

### II.1.2. Méthode solid liquid solid (SLS)

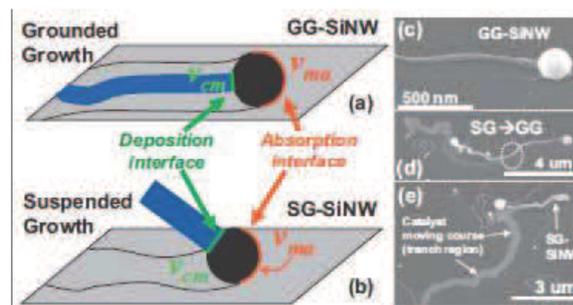
Cette technique a été mise au point par le Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (LPCIM) de l'école Polytechnique. Elle permet la synthèse des nanofils à basse température (200°C) grâce à l'utilisation de l'indium comme catalyseur (température d'eutectique Si/In T=180°C). Dans ce cas les nanoparticules d'indium, sont obtenues par l'application d'un plasma PECVD (Plasma Enhanced-CVD) d'oxygène sur une couche d'ITO (Indium Tin Oxide) initialement déposée sur le substrat.

Un dépôt de silicium amorphe est ensuite réalisé par voie PECVD sur le substrat. La synthèse d'un nanofil de silicium s'effectue par absorption du silicium amorphe par la nano-gouttelette d'indium qui se déplace sous l'effet d'un recuit pour former le nanofil (figure 21) [41]. La révélation de ces nanofils est obtenue par gravure plasma de la matrice de silicium amorphe n'ayant pas participé à la formation des nanofils.

Cette méthode donne lieu à deux types de nanofils différents selon la vitesse de déplacement des nano-gouttelettes d'indium [42] :

- Le type GG (Grounded-Growth) suivant lequel les nanofils restent en contact avec le substrat,
- Le type SG (Suspended-Growth) où les nanofils sont suspendus.

Outre l'avantage d'être réalisé à basse température, ce procédé permet de contrôler la forme géométrique des nanofils. En effet, le rapport entre l'épaisseur de la couche de silicium amorphe et la taille des nano-gouttelettes d'indium influence la direction de croissance ainsi que la forme des nanofils. Ainsi, si ce rapport est inférieur à 1, l'allure des nanofils sera plutôt rectiligne [42]. Enfin, à la différence du procédé VLS, la méthode SLS permet une croissance bidimensionnelle (c'est-à-dire à la surface du substrat) et directionnelle des nanofils de silicium monocristallin à partir de motifs en silicium amorphe prédéfinis, laissant entrevoir la possibilité de réalisation de transistors de façon reproductible (figure 22).



**Figure 21 : Synthèse des nanofils par la méthode SLS : nanofil de type GG (Grounded-Growth) (a), nanofil de type SG (b), images MEB de nanofils type GG (Suspended-Growth) (c), type SG(d), résultat intermédiaire(e) [42].**

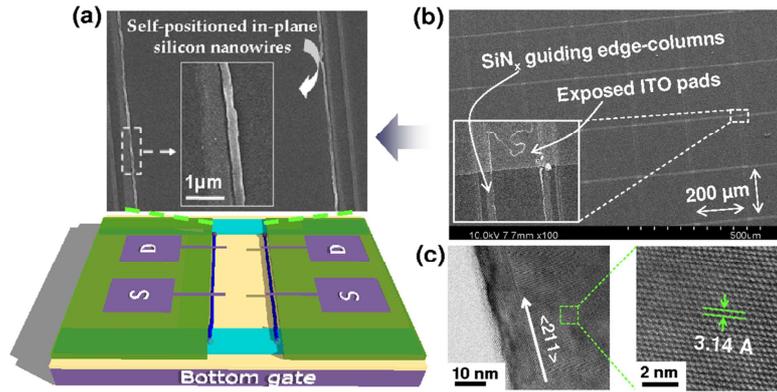


Figure 22 : (a) transistor à effet de champ à base de nanofils de silicium obtenu par croissance SLS guidée dans une gouttière de silicium amorphe image MEB (b). (c) Image TEM d'un nanofil monocristallin orienté  $\langle 211 \rangle$  [42].

### II.1.3. La méthode Supercritical Fluid-Liquid-Solid (SFLS)

La croissance des nanofils se déroule en phase liquide. Cette technique est une variante de la méthode VLS où les nanofils sont synthétisés à haute pression (entre 200 et 270 bar) à des températures inférieures à 600°C [43].

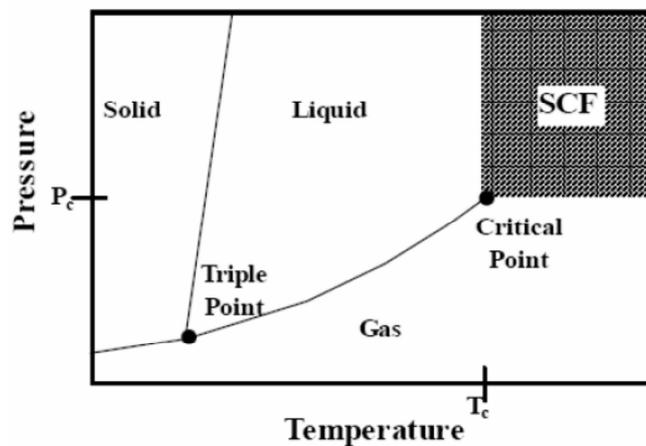


Figure 23 : Diagramme de phase schématique montrant le point triple, le point critique et la région supercritique (SCF : SuperCritical fluid).

Dans l'exemple présenté dans la référence [43], le substrat est préalablement recouvert de nanoparticules d'or. Le diphenylsilane de formule brute  $(C_6H_5)_2SiH_2$ , joue le rôle de précurseur. A une température de 500°C et à 270 bars de pression, la dégradation thermique du diphenylsilane produit la libération des atomes de silicium. Ces atomes vont alors former

un alliage avec les nanoparticules d'or. La sursaturation de cet alliage provoque l'expulsion des atomes de silicium produisant ainsi la formation de nanofils (figure 24) dont le diamètre peut atteindre 5 nm (figure 25).

Les nanofils ainsi synthétisés présentent néanmoins une qualité cristalline moindre comparés à ceux réalisés par la technique VLS. Ceci est dû au fait que la synthèse peut être réalisée à plus basse température [43, 44].

Par ailleurs, cette méthode permet la synthèse des nanofils de divers semi-conducteurs tels que : Si, Ge, GaAs, Gap, InP [45].

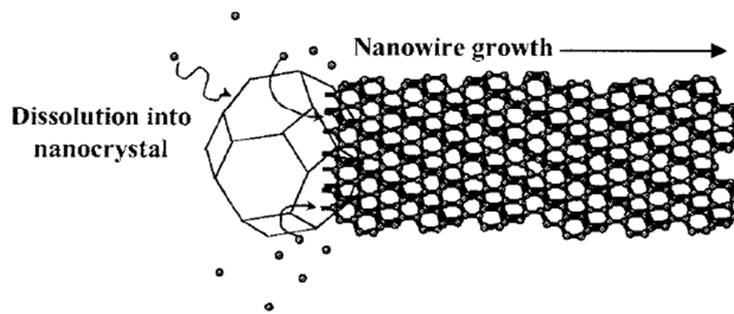


Figure 24 : Croissance d'un nanofil orienté  $\langle 111 \rangle$  réalisé par la méthode SFLS [43].

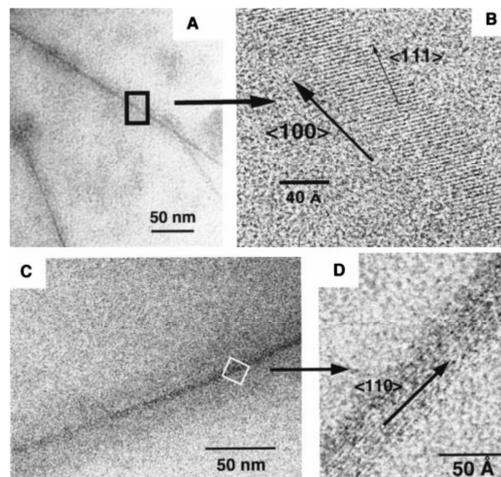
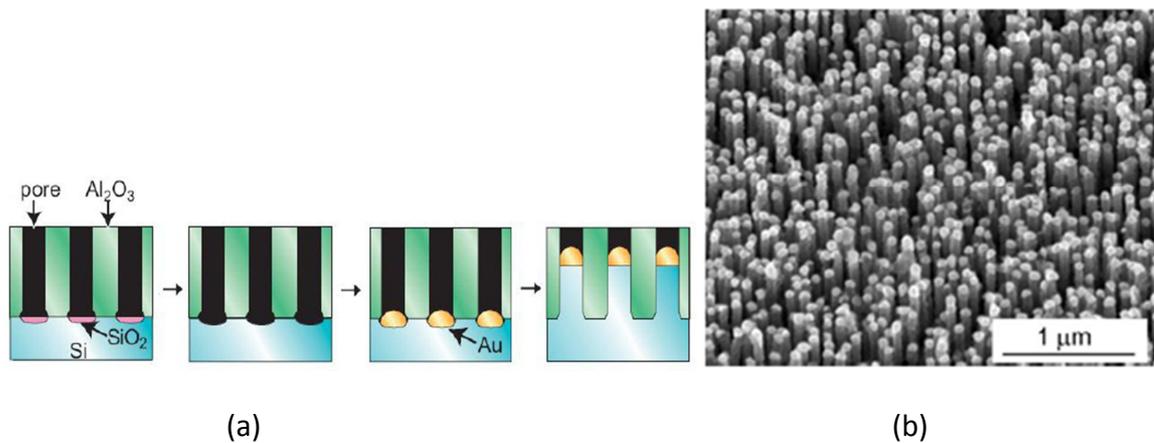


Figure 25 : Observation de nanofils à l'aide d'un microscope électronique à transmission. Les nanofils sont synthétisés par la technique SFLS à 500°C à des pressions de 200 bar (images A et B) et 270 bar (images C et D) [43].

### II.1.4. Matrices poreuses

Cette méthode consiste à remplir de matière (ici du silicium) un réseau poreux. Pour ce faire, une matrice 3D généralement en alumine composée de nano-pores est créée sur un substrat de silicium [46]. Ces nano-pores sont ensuite comblés par un matériau semiconducteur (généralement du silicium). Le remplissage peut être obtenu par différentes voies : électrochimique (anodisation), injection à haute pression, ou par évaporation. Cependant c'est la voie électrochimique qui semble être la mieux adaptée, car elle permet d'obtenir des nanofils continus particulièrement longs. La dernière étape consiste à se débarrasser de la matrice poreuse par dissolution, il en résulte un réseau de nanofils (figure 26).



**Figure 26 : (a) matrice servant à la synthèse des nanofils ; (b) nanofils réalisés grâce à une matrice nano-poreuse [46].**

## II.2. Synthèses par la méthode « top-down »

Il s'agit de l'approche la plus utilisée dans l'industrie microélectronique [47-48], car les étapes qui y interviennent sont semblables à celles généralement utilisées dans la fabrication des composants en électronique. Cette approche consiste à réduire les dimensions d'un matériau jusqu'à ce que cette réduction d'échelle conduise à la réalisation de motifs, à l'échelle nanométrique dans notre cas.

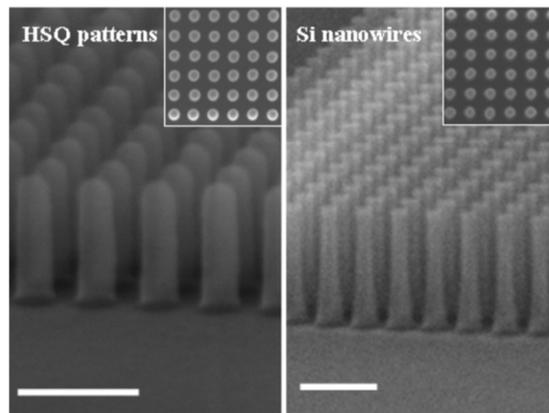
Les technologies associées se déclinent sous plusieurs variantes qui sont :

- La lithographie électronique,
- La lithographie AFM,

- La nano-impression,
- La lithographie UV.

### II.2.1. La lithographie électronique

La lithographie électronique (ou lithographie e-beam) est un processus permettant de réaliser des motifs par bombardement électronique dans un matériau donné [49]. Celle-ci offre l'avantage d'atteindre des limites de résolution impossibles à atteindre avec la lithographie optique classique. Ceci la rend intéressante pour la fabrication de façon contrôlée et reproductible de motifs à l'échelle nanométrique en technologie planaire. De façon générale, une résine sensible aux électrons est utilisée comme support de masque de gravure du matériau utilisé pour les nanofils de silicium (figure 27).



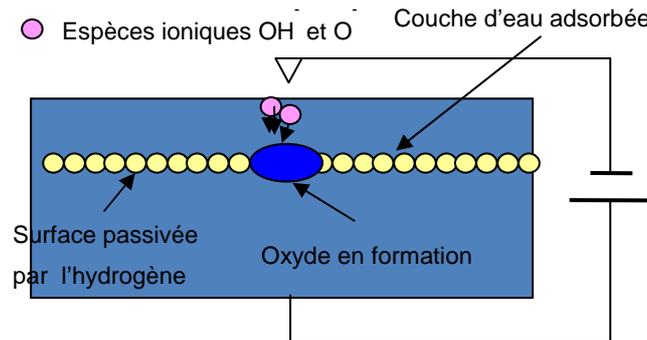
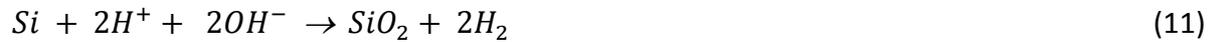
**Figure 27 : Images MEB de réseaux de nanofils verticaux réalisés par lithographie électronique [49].**

Elle présente toutefois des inconvénients liés au coût d'acquisition du dispositif, mais aussi au temps de fabrication assez élevé (méthode séquentielle) qui rend difficile son exploitation dans le domaine industriel.

### II.2.2. La lithographie AFM

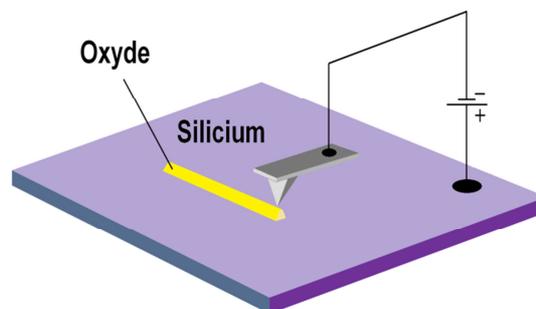
Le principe repose sur la réalisation de motifs d'oxyde nanométriques par oxydation locale d'un substrat de silicium, utilisant un procédé d'anodisation de surface à l'aide de la sonde d'un microscope AFM (Atomic Force Microscope).

Une polarisation négative de la sonde par rapport au substrat, provoque une dissociation des molécules d'eau de l'environnement à la surface du silicium, produisant la formation d'oxyde suivant la réaction globale :



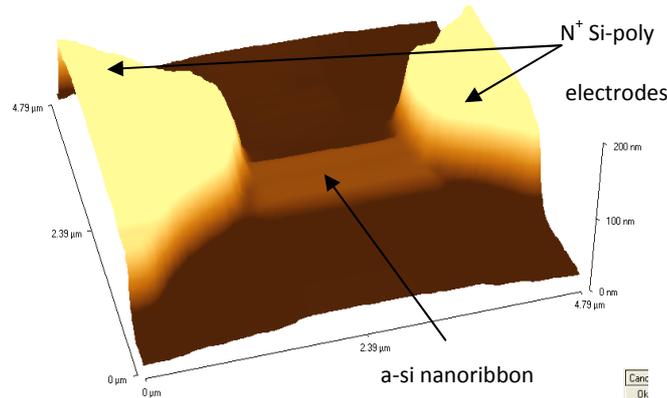
**Figure 28 : illustration de l'oxydation locale du silicium par anodisation AFM**

Cette réaction, couplée aux déplacements de la pointe, produit des motifs en oxyde de silicium (voir figure 29), pouvant être utilisé comme masque de gravure par la suite.



**Figure 29 : procédé d'oxydation locale du silicium par AFM**

Cette technique a permis au Département Microélectronique et Microcapteurs de l'IETR de réaliser des résistances électriques à base de nano-rubans en silicium amorphe (figure 30) [50].



**Figure 30 : Résistance électrique à base de nano-ruban réalisé par lithographie AFM. D'après [50].**

Il s'agit néanmoins d'une technique basée sur un principe séquentiel qui limite ainsi la fabrication en masse.

### II.2.3. La nano-impression

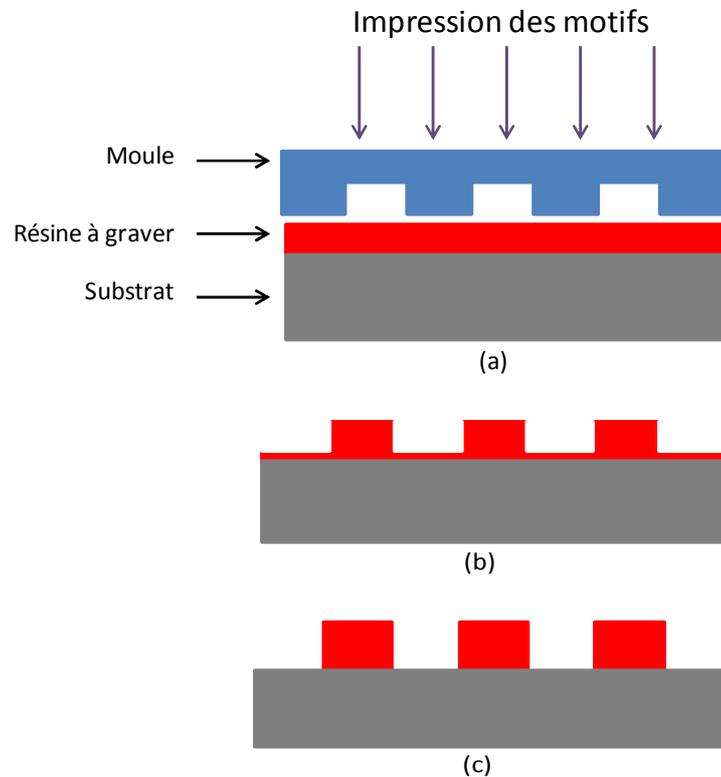
La nano-impression est une méthode basée sur la création de motifs nanométriques à partir d'un moule. Le principe consiste à effectuer premièrement un dépôt de polymère (ou résine) sur un substrat, puis à effectuer l'impression par transfert des motifs du moule vers le polymère (principe du tampon encreur). Une fois le moule retiré, la réalisation d'une gravure sèche permet d'éliminer des traces de résine indésirables et d'obtenir ainsi des motifs bien définis.

Le moule est lui-même constitué d'un verre ou d'une résine suffisamment dure dont les motifs nanométriques ont été réalisés généralement par procédé e-beam.

Les deux types de nano-impression les plus couramment utilisés sont la nano-impression thermique et la nano-impression assistée par UV.

La nano-impression thermique consiste à transférer les motifs du masque vers une résine spéciale (PMMA). L'impression se fait alors grâce au chauffage de la résine (200°C) puis compression ( $13 \times 10^6$  Pa) du moule sur la résine (figure 31) [51].

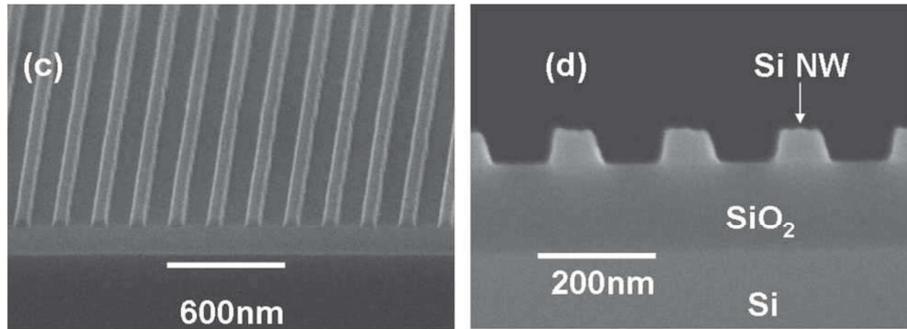
La nano-impression assistée par UV est semblable à la nano-impression thermique à la différence qu'elle associe une résine liquide qui durcit après exposition aux rayons UV.



**Figure 31 : Schéma de principe de la nano-impression : (a) impression des motifs, (b). séparation du moule, (c). illustration des motifs après le retrait des résidus par gravure plasma.**

Cette méthode s'adapte bien aux autres procédés traditionnels de la microélectronique. Elle présente l'avantage d'atteindre les résolutions voisines de la lithographie e-beam tout en étant moins coûteuse.

Une bonne résolution du moule, ainsi qu'un choix adéquat du type de résine, de la température et/ou de la pression favorisent une bonne définition des motifs (figure 32).



**Figure 32 : Images MEB de nanofils réalisés par la nano-impression sur substrat SOI [52].**

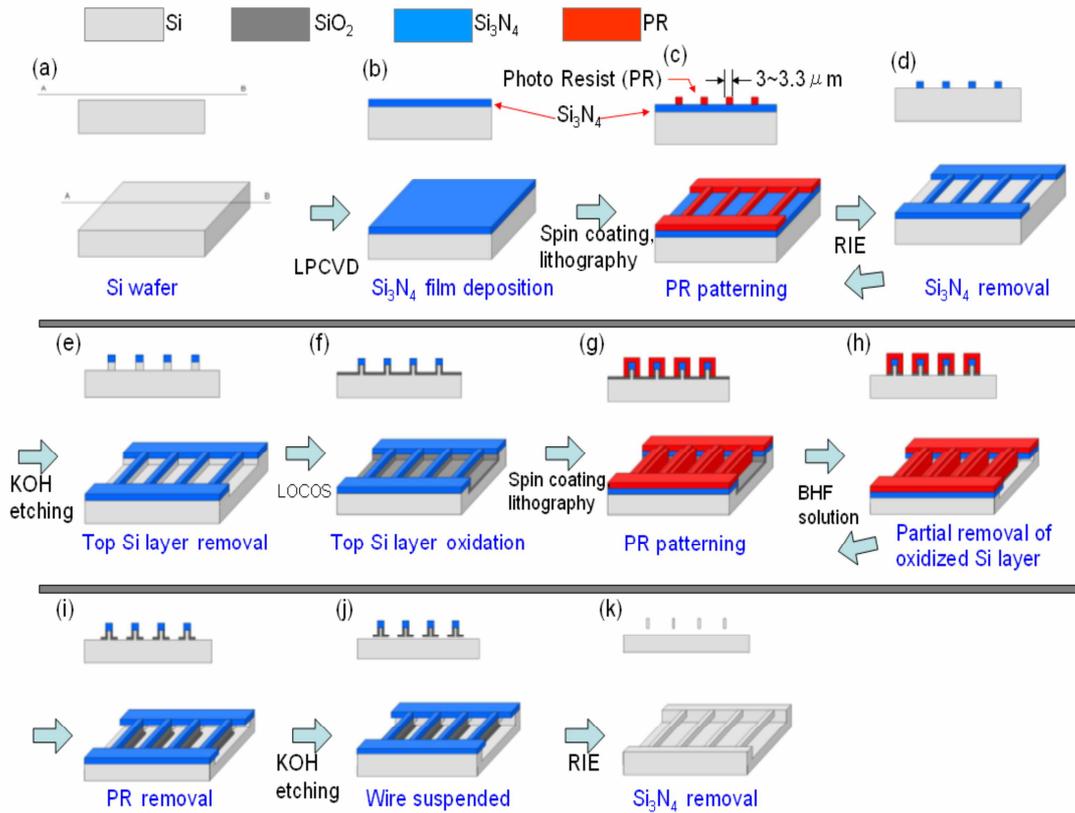
Il existe des variantes pour lesquelles l'impression des motifs du masque peut aussi se faire directement sur un matériau suffisamment mou plutôt qu'une résine.

#### **II.2.4. Lithographie UV classique**

Il existe des technologies de fabrication de nanofils de silicium qui ont été développées à partir de la lithographie UV classique, ne permettant pas d'atteindre les résolutions limites adéquates. Cela signifie que la fabrication de nanofils fait appel à des artifices technologiques couplés aux possibilités offertes par la lithographie conventionnelle. Deux exemples sont présentés dans ce qui suit :

- fabrication de nanofils (suspendus) par gravure humide sur substrat SOI,
- réalisation des nanofils par la méthode des espaceurs.

Le premier exemple présenté a été mis au point par Y.T. Cheng et al. à l'Université de Tokyo [53] : il permet de réaliser sur un substrat SOI des nanofils suspendus en silicium monocristallin à l'aide d'une gravure l'hydroxyde de potassium (KOH) (figure 33).



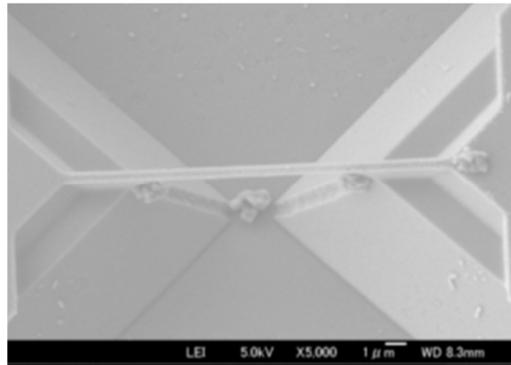
**Figure 33 : Fabrication des nanofils suspendus en silicium monocristallin [53].**

Pour ce faire, le substrat SOI est premièrement recouvert d'une couche sacrificielle de nitrure de silicium. Une première étape de lithographie classique suivie d'une gravure sèche permet de créer des lignes de 3 µm de largeur (figure 33 a-d).

Ces lignes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> servent alors de masque pendant une première gravure du silicium à l'aide de l'hydroxyde de potassium. Une oxydation thermique du silicium est ensuite réalisée à 1100°C. Une seconde photolithographie classique est effectuée et l'oxyde thermique est gravé (figure 33 e-h).

Une seconde gravure KOH permet une attaque latérale du silicium sous les lignes de nitrure de silicium. Les couches de nitrure et d'oxyde sont ensuite complètement gravées par voie humide à l'aide d'une solution à base d'acide fluorhydrique tamponnée (BHF Buffered HydroFluoric acid), et les nanofils ainsi libérés sont alors suspendus (figure 33 i-j). La couche de nitrure de silicium servant de masque ainsi que les résidus d'oxyde de silicium sont enfin gravés par voie humide à l'aide d'une solution de BHF.

Cette méthode permet de réaliser des nanofils de silicium suspendus dont la largeur est environ  $0.35 \pm 0.2 \mu\text{m}$  (figure 34). Elle présente l'avantage de ne pas utiliser d'outils lithographiques onéreux, et permet la réalisation de réseaux de nanofils de silicium parfaitement définis, compatible avec la technologie MOS conventionnelle. Néanmoins, cette méthode nécessite l'utilisation de substrats SOI coûteux.



**Figure 34 : Observation MEB d'un nanofil suspendu de longueur  $20\mu\text{m}$  [53].**

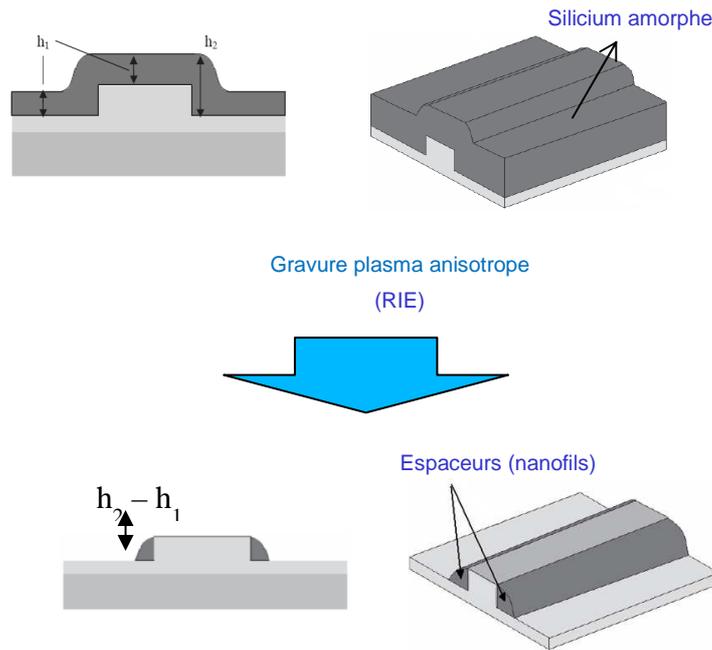
### **II.2.5. La méthode des espaceurs**

La méthode des espaceurs est celle que nous avons choisie dans le cadre de ce travail de thèse. Comme la méthode présentée précédemment, elle fait appel à une technologie compatible avec la technologie MOS conventionnelle, et ne nécessite pas d'outils lithographiques spécifiques. Elle est basée sur les techniques de dépôt CVD en couches minces, la photolithographie UV classique et la gravure par voie plasma. La méthode repose sur la réalisation d'espaceurs pouvant être utilisés comme nanofils.

La réalisation d'espaceurs est couramment utilisée en technologie CMOS submicronique pour l'isolation des parties actives des composants. Elle est de plus assez simple à mettre en œuvre et se déroule comme le montre la figure 35.

Un premier matériau est déposé (de l'oxyde) puis gravé par voie sèche afin de réaliser une marche. Les conditions opératoires de cette première étape de gravure sont optimisées afin d'assurer une bonne verticalité des flancs de la marche servant de support à la formation des espaceurs-nanofils.

La deuxième étape qui intervient est le dépôt d'une couche de silicium amorphe (ou polycristallin) par procédé LPCVD (Low Pressure CVD). Cette couche est ensuite gravée par voie sèche. Le but de cette seconde gravure (anisotrope) est d'obtenir un résidu situé sur les flancs de la marche, grâce à l'épaisseur de la couche de silicium plus importante sur ces flancs. Ces résidus de taille nanométrique le long de la marche constituent les nanofils en silicium (amorphe ou polycristallin).



**Figure 35 : Schéma de réalisation des nanofils de silicium par la méthode des espaceurs.**

Des travaux antérieurs ont été menés au sein du Département Microélectronique et Microcapteurs de l'IETR, et ont démontré la faisabilité de nanofils de silicium par cette méthode, présentant un rayon de courbure de 50nm (voir figure 36), ainsi que leur intégration dans la fabrication de composants électroniques (résistances, et transistors à effet de champ) [54].

Par ailleurs, des études sur le dopage *in-situ* (lors du dépôt à 550°C de la couche de silicium amorphe puis cristallisé à 600°C) des nanofils de silicium polycristallin ont démontré un contrôle du dopage (de type N ou P) sur une grande gamme de concentration (figure 37). Les effets du dopage sur la résistivité électrique des nanofils sont similaires à ce qui a été observé pour des couches de silicium polycristallin dopé, obéissant au modèle de Seto [55].

Aux faibles dopages, la résistivité des nanofils est plus élevée que pour du silicium monocristallin ; au-delà d'une certaine concentration critique, la résistivité chute pour atteindre des valeurs conformes à celle du silicium monocristallin.

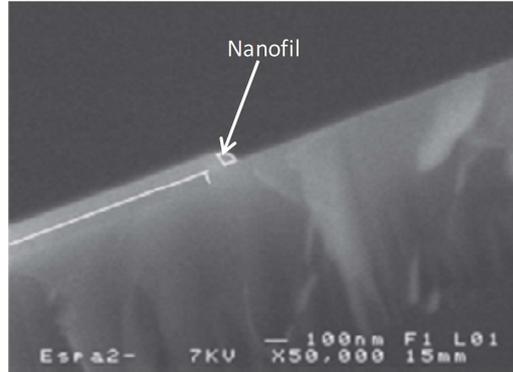


Figure 36 : Image d'un nanofils de silicium de rayon de courbure  $r = 50\text{nm}$  réalisé par la méthode des espaceurs [54].

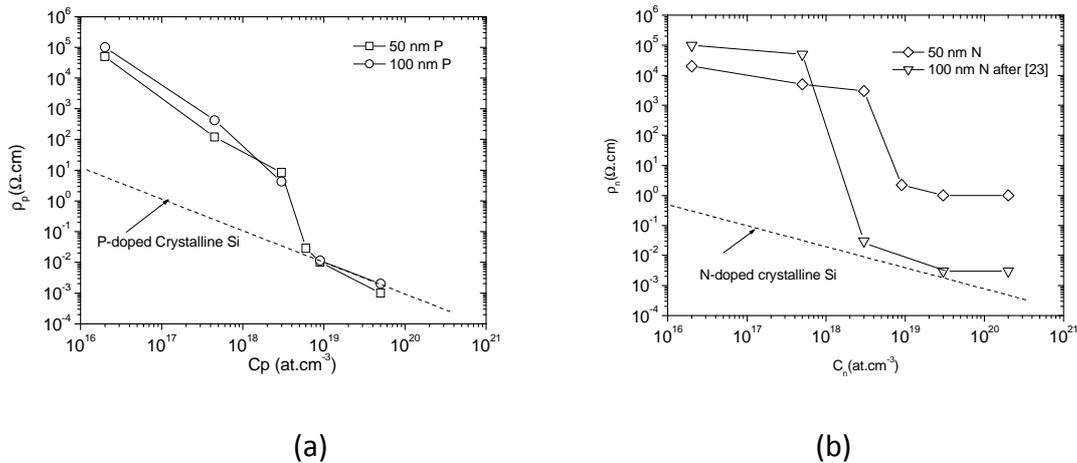


Figure 37 : Courbes de résistivités électriques de nanofils de silicium polycristallin dopé *in-situ* fabriqués au laboratoire en fonction de la concentration du phosphore (dopage N (a)) et de la concentration du bore (dopage P (b)). D'après [54].

La méthode des espaceurs est une technique de réalisation simple, qui possède un grand potentiel et plusieurs avantages :

- la conformité des dépôts CVD,
- la reproductibilité,
- la réalisation de réseaux de nanofils en technologie planaire,

- la possibilité de contrôler le dopage des nanofils,
- la compatibilité avec une technologie CMOS basse température (<600°C).

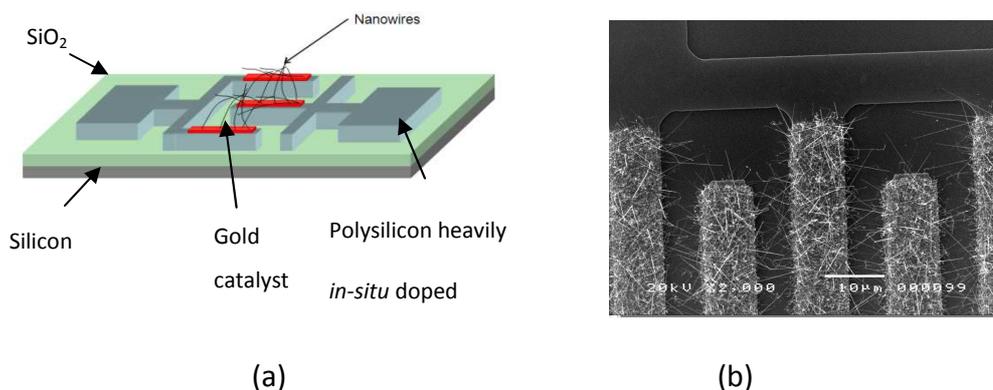
### III. Dispositifs à base de nanofils de silicium

La synthèse des nanofils ouvre la voie à mise en œuvre de divers composants. En effet, ceux-ci peuvent être intégrés à la fabrication de divers dispositifs électroniques allant des plus simples (résistances, transistors...) aux plus complexes (capteurs, cellules solaires...).

#### III.1. Résistance à base de nanofils

Des résistances électriques ont été réalisées au Département Microélectronique et Microcapteurs à partir de nanofils de silicium obtenus, soit par la méthode VLS utilisant l'or comme catalyseur, soit par la méthode des espaceurs [54].

Nous présentons à titre d'exemple des résistances à base de nanofils de silicium obtenus par la méthode VLS (figure 38). Les électrodes sont créées à l'aide d'une couche de silicium polycristallin fortement dopé *in-situ* de type N (phosphore). Ces résistances présentent une surface d'échange importante avec l'environnement grâce à la configuration 3D du réseau de nanofils et une géométrie en peignes inter-digités des électrodes. De telles résistances peuvent être utilisées comme capteurs de gaz (ammoniac) [40].



**Figure 38 : Représentation schématique des résistances à base nanofils VLS (a) (configuration 3D), (b) cliché MEB [40].**

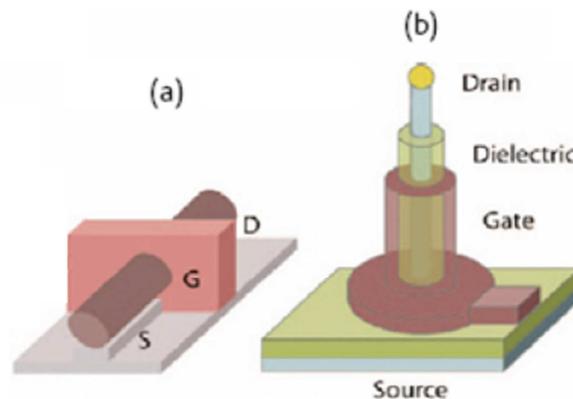
### III.2. Les transistors à base de nanofils

Dans cette partie nous présenterons différents types de transistors à effet de champ réalisés avec des nanofils de silicium comme zone de canal.

Dans la technologie des transistors à effet de champ classique, la partie supérieure (au niveau de l'isolant de grille) de la couche active participe à la conduction. Toutefois, de nouvelles architectures de ces transistors, appelées aussi SGNWFET (Surround-Gated Nanowire Field Effect Transistor), sont à l'étude en utilisant tout le volume du nanofil comme canal de conduction (figure 39). Dans ce cas, la grille englobe tout le nanofil de façon homogène.

La structure de ces transistors présente quelques avantages :

- conduction essentiellement dans le volume,
- pas de capacité parasite de recouvrement au niveau du drain et de la source.



**Figure 39 : structure de transistors à effet de champ à base de nanofil (SGNWFET) : (a) transistor à nanofil horizontal, (b) transistor à nanofil vertical [56].**

#### III.2.1. Transistors verticaux

Pour les transistors verticaux les nanofils sont généralement synthétisés par l'approche « bottom-up », ils sont ensuite recouverts d'un isolant puis de la grille

La figure 40 montre des transistors verticaux réalisés à partir de nanofils de silicium [57]. Les nanofils sont synthétisés par la méthode VLS sur un substrat de silicium fortement dopé de type P. Ils sont ensuite recouverts d'un oxyde thermique (isolant de grille) dont l'épaisseur varie entre 30 et 40nm. La grille est enfin réalisée à partir d'un dépôt de chrome.

Les caractéristiques électriques de ces transistors sont montrées sur la figure 41.

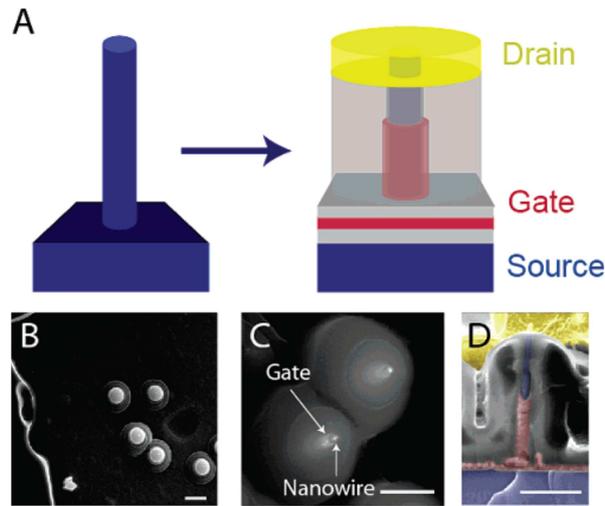


Figure 40 : De gauche à droite : nanofil de silicium vertical et représentation schématique du transistor à nanofil vertical (A). Vue de dessus de plusieurs transistors à nanofil vertical (B). Coupe horizontale (C) et verticale (D) d'un transistor mettant en évidence un nanofil (canal) complètement recouvert par la grille [57].

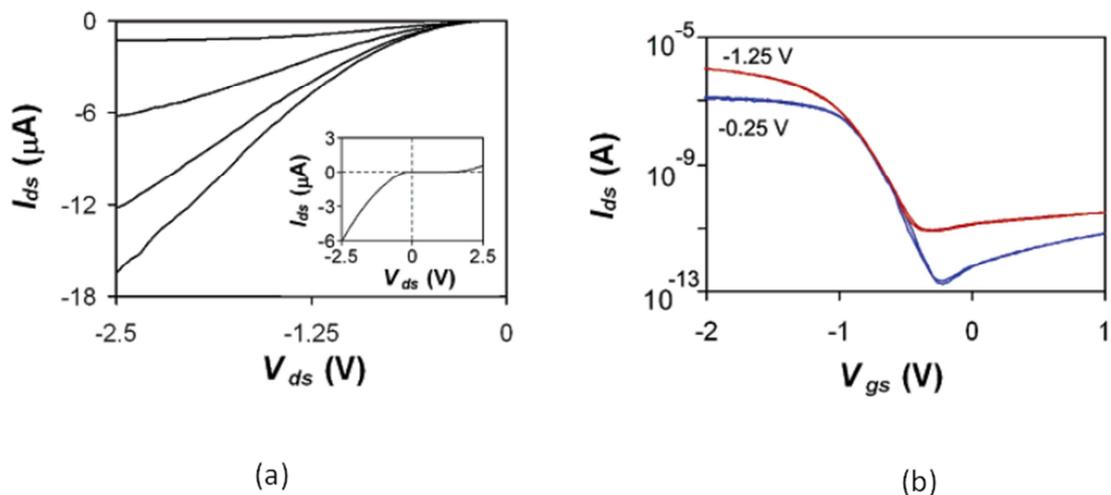


Figure 41 : caractéristiques électriques du transistor à nanofil vertical de la figure 41 : (a) caractéristique de sortie pour 131 nanofils en parallèle avec  $-2,5V < V_{GS} < -1V$  et un pas de  $0,5V$ , (b) caractéristique de transfert pour 20 nanofils en parallèle avec  $V_{DS} = -0,25V$  (courbe en bleue) et  $V_{DS} = -1,25V$  (courbe en rouge) [57].

Ces transistors présentent aussi les avantages suivant :

- L'augmentation de la densité d'intégration (intégration 3D),

- La réduction du courant de fuite.

### III.2.2. Transistors à base de nanofils espaceurs

Des premiers transistors à base d'espaceurs ont été réalisés au Département Microélectronique et Microcapteurs lors d'un travail de thèse précédent (figure 42) [54]. Le substrat de silicium fortement dopé (type N) est utilisé comme grille. Les nanofils sont encapsulés par un oxyde déposé par APCVD. Les caissons Source et Drain sont en silicium polycristallin fortement dopé *in-situ* au phosphore. Les nanofils utilisés comme canal présentent un rayon de courbure compris entre 50 nm et 100 nm. Les électrodes métalliques sont constituées d'aluminium. La température maximale du procédé de fabrication est de 600°C.

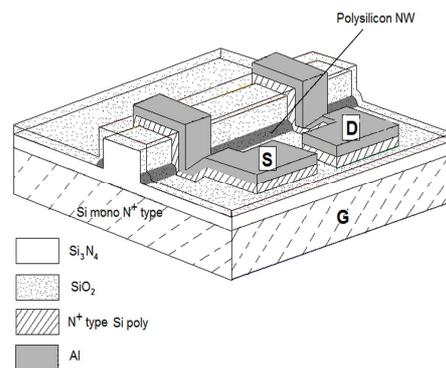
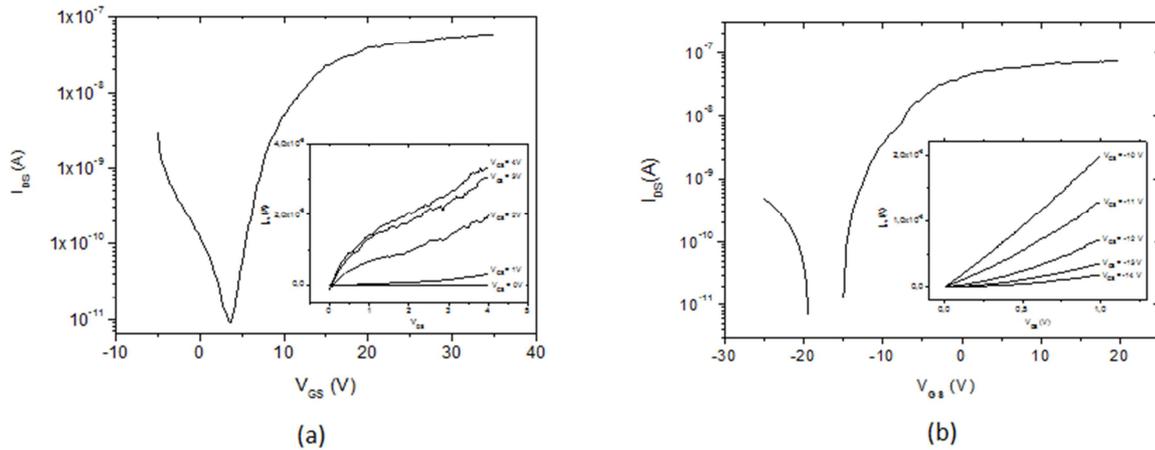


Figure 42 : Transistor à base de nanofils de silicium [54].

Les caractéristiques de sortie et de transfert des transistors ainsi réalisés sont montrées figure 43. Elles permettent de constater la présence d'un effet de champ ainsi que la modulation du courant avec la tension de grille. Toutefois, les performances électriques de ceux réalisés avec un rayon de courbure de 50 nm sont moins bonnes. Ceci est attribué à une moins bonne qualité cristalline des nanofils par rapport à ceux présentant un rayon de courbure plus élevé [54].



**Figure 43 : caractéristiques de sortie et de transfert d'un transistor à base de nanofils de silicium espaceurs avec un rayon de courbure de 100nm (a), 50nm (b).  $W=100\text{nm}$ ,  $L=10\mu\text{m}$  [54].**

### III.3. Capacité à haute densité d'intégration

Les capacités à haute densité d'intégration sont réalisées à partir de nanofils fabriqués par l'approche « bottom-up ». Elles sont utilisées comme des capacités traditionnelles pour la conversion de courant ou le stockage d'énergie.

La figure 44 illustre un exemple de procédé de fabrication de ces capacités. Un substrat de silicium est recouvert de trois matériaux successivement : du nitrure de titane, du cuivre et de l'oxyde de silicium (figure 44 b-1). La couche d'oxyde est gravée afin de réaliser des cavités dans lesquelles s'effectue la croissance des nanofils (figure 44 b-2 et 3). Le diélectrique est alors réalisé à l'aide du dépôt d'une couche d'alumine, elle-même recouverte de nitrure de titanium (figure 44 b-4). Un alliage aluminium-silicium est enfin déposé puis gravé pour la prise des contacts (figure 44 b-5 et 6) [58].

Des telles capacités sont réalisées à basse température ( $<425^\circ\text{C}$ ). Grâce à une surface interne effective très grande, elles offrent une densité de  $18 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  [58].

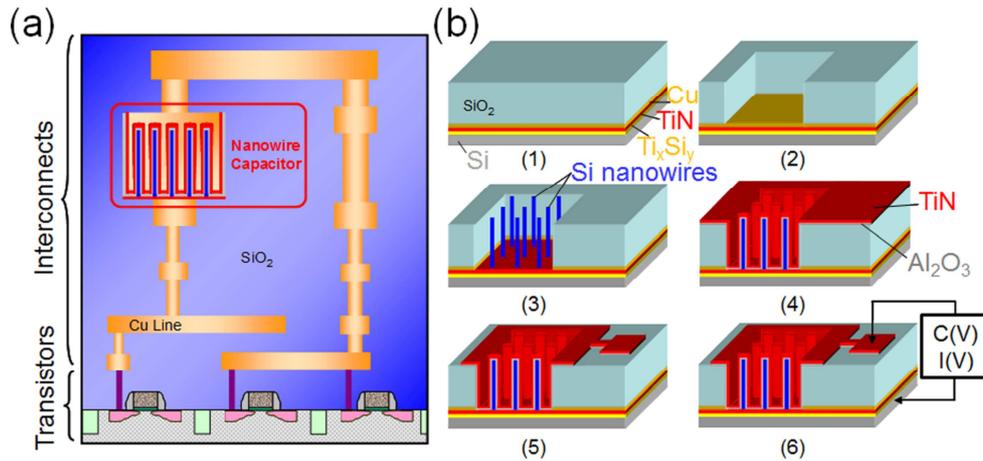


Figure 44 : Illustration de capacité à haute densité (a), différentes étapes du procédé de fabrication (b) [58].

### III.4. Nano-résonateur

Grâce à leurs propriétés piézoélectriques, les nanofils de silicium permettent aussi la fabrication de nano-résonateurs ou jauges piézorésistives (figure 45). Leur taille réduite les rend plus sensibles aux contraintes mécaniques grâce à un facteur de jauge très élevé (dont la valeur est de 2 pour un métal, et de 100 pour le silicium).

Le principe de mesure est basé sur la mesure de la fréquence de résonance, en effet la présence d'une masse sur la jauge produit un décalage de cette dernière comme le montre la figure 46.

Le facteur de qualité d'un résonateur, donné par l'équation (12), est un élément déterminant pour la sensibilité d'un tel dispositif, car un facteur de qualité élevé implique la possibilité de mesurer de faible variation de fréquence.

$$Q = \frac{f_0}{\Delta f} \quad (12)$$

Où  $\Delta f$  est proportionnelle à la variation de masse du résonateur.

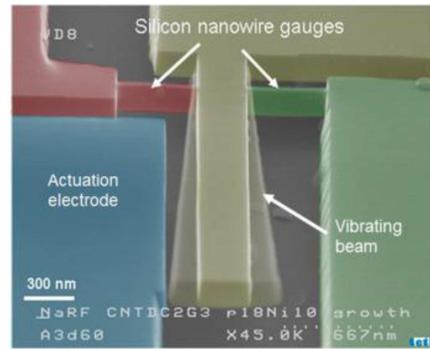


Figure 45 : nano-résonateur comportant deux nanofils comme jauges et une poutre résonante (en jaune) [59].

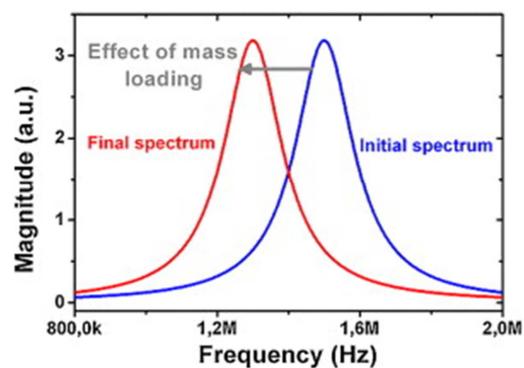


Figure 46 : Décalage de la fréquence de résonance. Courbe bleue : courbe de résonance initiale. Courbe rouge : courbe de résonance relevée avec la présence d'une masse sur la jauge [59].

De tels dispositifs présentent de nombreux avantages :

- Une fréquence de résonance élevée,
- La détection de masse avec une sensibilité de l'ordre de  $10^{-20}$  Kg),
- La détection d'un champ magnétique,
- Un facteur de qualité autour de 13000.

### III.5. Cellules solaires

La mise en œuvre de cellules photovoltaïques permet la production d'énergies propres et renouvelables. Elles sont alors une bonne alternative aux énergies fossiles et nucléaires dont les dangers pour l'homme et l'environnement sont parfaitement connus.

Les nanofils sont aussi de bons prétendants dans la course pour les cellules solaires. Contrairement au silicium massif, les nanofils présentent une bonne absorption des photons et favorisent aussi le guidage de la lumière grâce à leur forme filaire.

La figure 47 représente un exemple de cellule solaire à base de nanofils de silicium synthétisés par la méthode VLS avec le bismuth comme catalyseur. Cette méthode permet de réaliser des cellules solaires à partir d'un procédé basse température ( $T < 240^\circ\text{C}$ ).

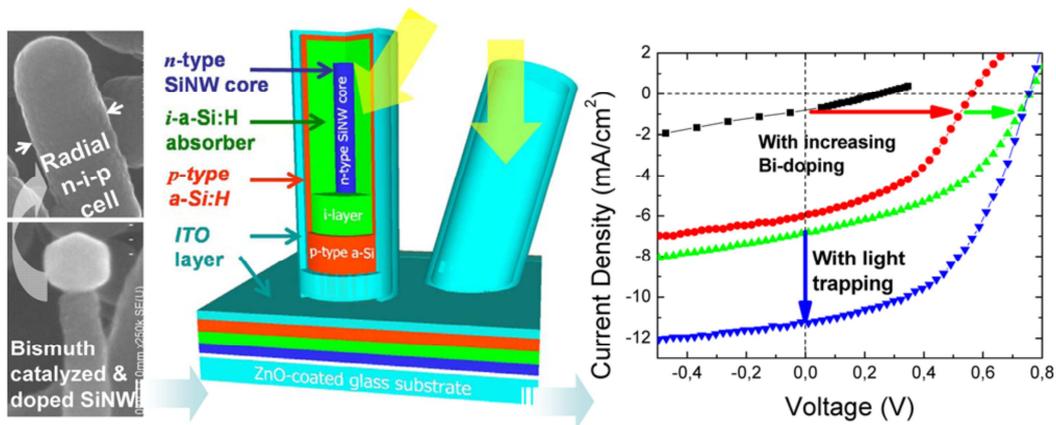


Figure 47 : De la gauche vers la droite : Image MEB de nanofils synthétisés par VLS avec du bismuth comme catalyseur, schéma d'illustration de la diode n-i-p réalisée sur substrat de verre recouvert de ZnO, caractéristique J-V d'une diode ainsi réalisée [60].

### III.6. Electronique numérique : inverseur CMOS

Les nanofils peuvent être aussi intégrés à la réalisation de dispositifs complexes tels que les portes logiques. La figure 48 montre un inverseur réalisé à base de nanofils de silicium, obtenus par gravure humide TMAH, dopés (type N ou P) par implantation ionique, puis reportés sur un substrat plastique [61]. Les caractéristiques électriques de cet inverseur sont illustrées par les figures 49 et 50.

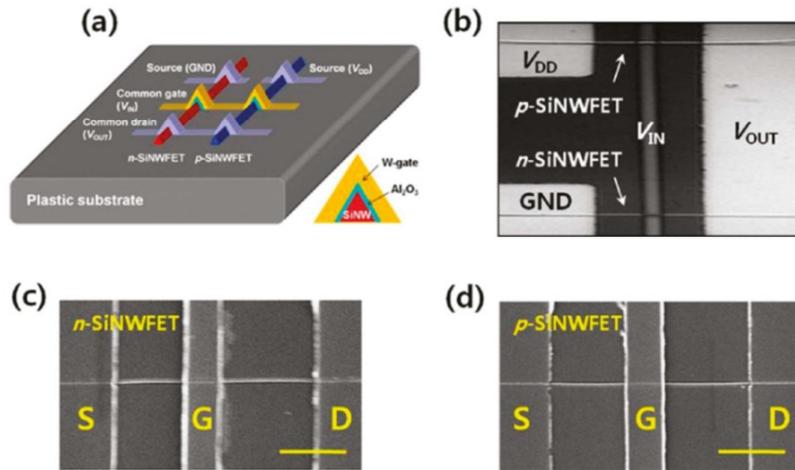


Figure 48 : Inverseur CMOS base de nanofils de silicium dopé n et p réalisés sur un substrat en plastique. (a) Illustration 3-D- and (b) vue de dessus de l'inverseur à l'aide d'un microscope optique. Images MEB des transistors type N (c) et type P (d). Images réalisées avec une échelle=5  $\mu\text{m}$  [61].

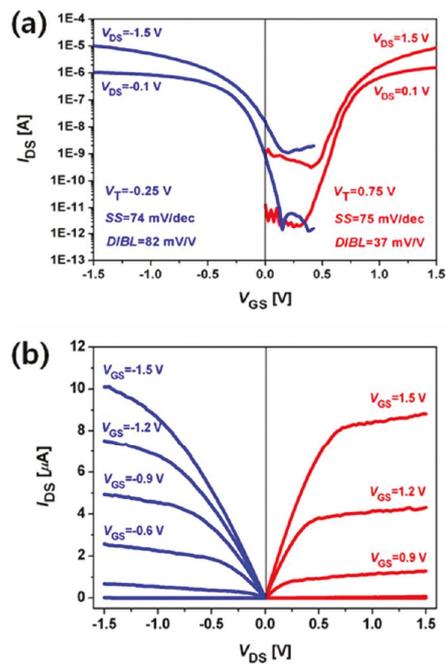
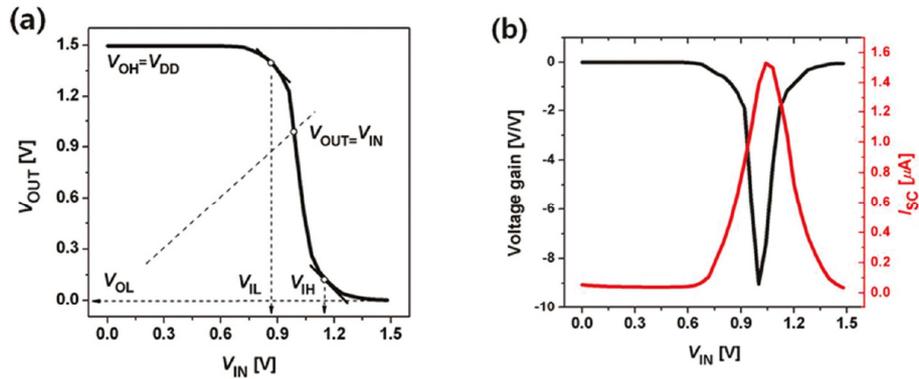


Figure 49 : caractéristiques électriques des transistors type N (courbe rouge) et type P (courbe bleue). (a) caractéristiques de transfert (b) caractéristiques de sortie [61].



**Figure 50 : Caractéristiques en statique d'un inverseur à nanofils de silicium (a) caractéristique de transfert en statique, gain de tension et courant d'alimentation en fonction de la tension d'entrée avec  $V_{DD} = 1.5$  V (b) [61].**

De tels inverseurs présentent un gain en tension de 9V/V avec une tension de transition à 0,32V pour une tension de polarisation de 1,5V, et un basculement de la tension sortie entre 0V et la tension d'alimentation VDD (1,5V).

### III.7. Les capteurs chimiques et biologiques à base de nanofils de silicium

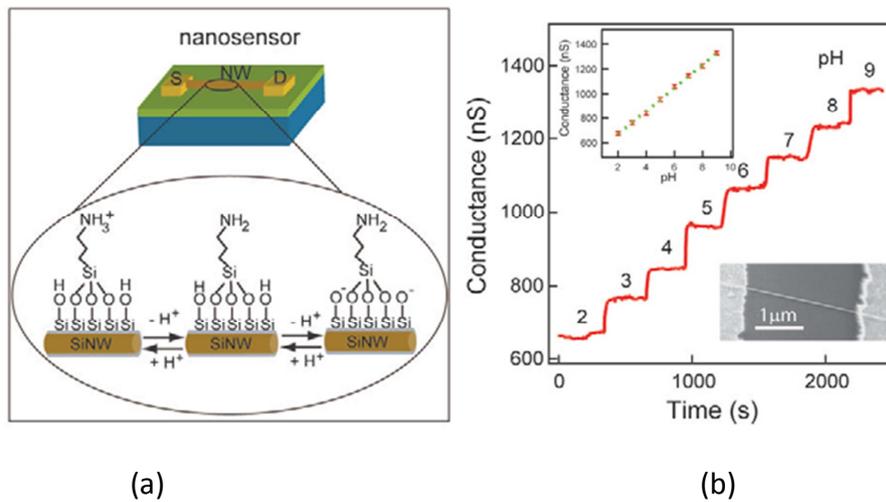
#### III.7.1. Les capteurs de pH à base de nanofils de silicium

Le ratio surface/volume important et la sensibilité des nanofils aux espèces électriquement chargées font d'eux d'excellents candidats dans la mise en œuvre de capteurs d'espèces chimiques. L'apport de ces espèces chargées (ions, brins d'ADN,...) sur la surface des nanofils produit un transfert et/ou un effet de charges qui contribuent à modifier la conductance de la couche active.

Les nanofils permettent la détection de différentes espèces chargées telles que des ions  $H_3O^+/OH^-$  [62-63], des gaz ( $NH_3$ ,  $NO_2$ ) [64-65], des protéines [66], ainsi que des brins d'ADN [67-70].

La faisabilité de la détection du pH à partir des nanofils de silicium a été démontrée pour la première fois par Lieber et al [71]. Il s'agit alors de nanofils de silicium recouverts d'oxyde de silicium, fonctionnalisés par silanisation à l'aide de l'APTES (3-Aminopropyl triéthoxysilane), le tout protégé par une couche de PDMS (Polydiméthylsiloxane). La fonctionnalisation de la

surface favorise la présence de groupements amines ( $\text{NH}_2$ ) en plus des groupements  $\text{SiOH}$  sur la surface des nanofils (figure 51-a). Lors de la détection, il se produit une protonation des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  qui transforme le groupement  $\text{NH}_2$  en ion  $\text{NH}_3^+$ . Ceci a pour effet de créer une grille positive pour les faibles valeurs de pH et contribue à l'augmentation de la conductance. Pour les valeurs élevées de pH, le groupement  $\text{SiOH}$  subit une déprotonation et devient un ion  $\text{SiO}^-$  ceci a pour effet la création d'une grille négative et la diminution de la transconductance [72]. La figure 51-b montre la variation de la conductance en fonction des différentes valeurs de pH. Ce capteur présente de très bonnes performances avec une sensibilité égale à 100 nS/pH.



**Figure 51 : Mesure du pH à l'aide de résistances à base de nanofils de silicium. (a) Nanofils fonctionnalisés par l'APTES. (b) Variation de la conductance en fonction de la valeur du pH [71].**

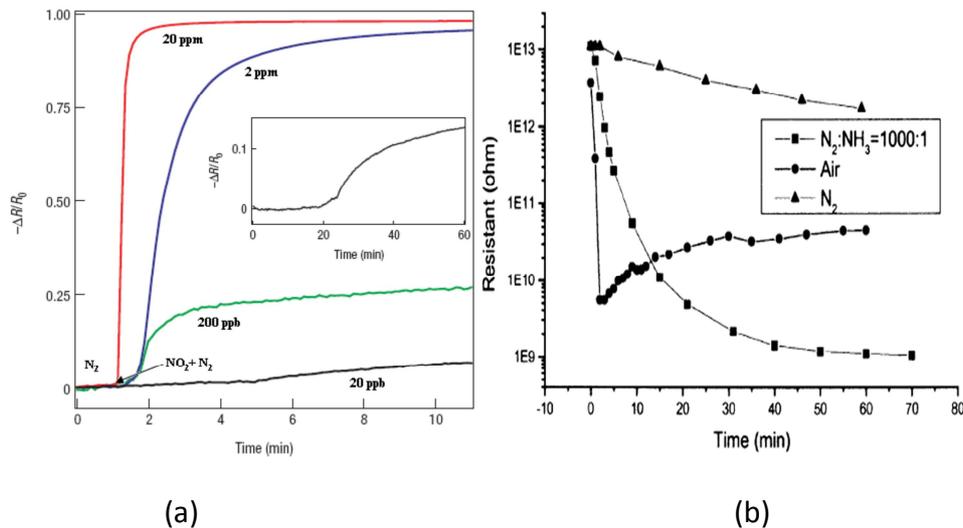
### III.7.2. Capteurs de gaz à base de nanofils de silicium

Les nanofils font partie des technologies émergentes qui suscitent beaucoup d'intérêt de part leurs potentialités (rapport surface/volume élevé, fonctionnalisation de surface...). Ils peuvent être introduits dans la réalisation de capteurs de gaz.

Le groupe de X.T. Zhou et al. [73] a ainsi démontré leur usage pour la détection de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) alors que J.R. Heath et al. [74-76] l'ont fait pour la détection du dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ).

Le mécanisme de conduction est alors similaire à celui des capteurs de gaz à base de transistor à effet de champ, car l'adsorption d'espèces chargées ou le transfert de charges à la surface des nanofils conduit à la modification des caractéristiques électriques du dispositif.

La figure 51 illustre la réponse électrique de résistances à base de nanofils de silicium pour la détection de l'ammoniac (figure 51-a) et pour la détection du dioxyde d'azote (figure 51-b).



**Figure 51 : détection de gaz à l'aide de résistance à base de nanofils de silicium dopés de type P : (a) détection de  $\text{NO}_2$  d'après [73] et (b) détection de  $\text{NH}_3$  [73].**

J. Wan et al. [77] ont obtenu des réponses relatives de l'ordre de -19,7% pour la détection du  $\text{NH}_3$  et 61,8% pour la détection du  $\text{NO}_2$ . Cette détection est réalisée avec des nanofils dopés P de largeur 75 nm et de longueur 20 $\mu\text{m}$ .

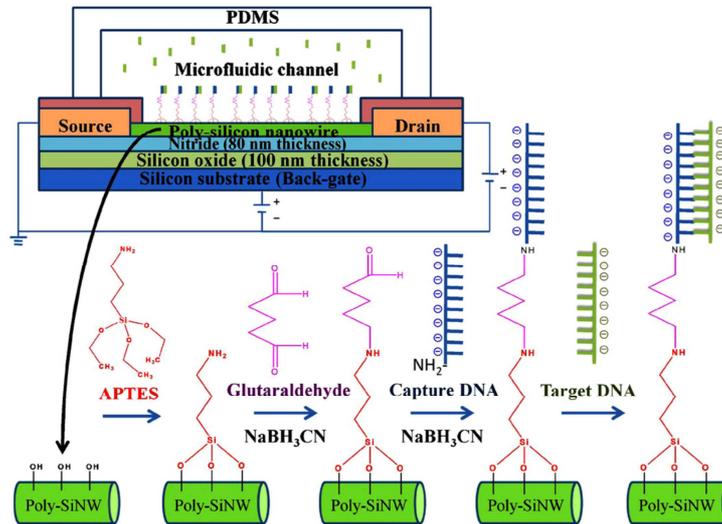
### III.2.3. Biocapteur à base de nanofils

Les dispositifs à base de nanofils n'échappent pas à cette règle qui tend à adapter les capteurs chimiques à la détection biologique. En effet, la possibilité de fonctionnalisation des nanofils favorise la mise en œuvre de capteurs pour la détection d'espèces spécifiques. Comme pour les capteurs cités plus haut, un transistor à base de nanofils de silicium ne peut détecter les charges extérieures de manière sélective. Il est donc nécessaire d'y effectuer divers traitements de la surface active (nanofil utilisé comme élément de canal) du transistor, afin de permettre l'immobilisation du site récepteur. La fonctionnalisation de surface est donc une étape importante. Il existe diverses techniques de fonctionnalisation à

base de sels de diazonium [78] ou faisant appel à la photochimie [79-80] La technique d'immobilisation la plus courante est le greffage covalent avec utilisation d'APTES et de Glutaraldéhyde pour la création des groupements carboxyle [81-83].

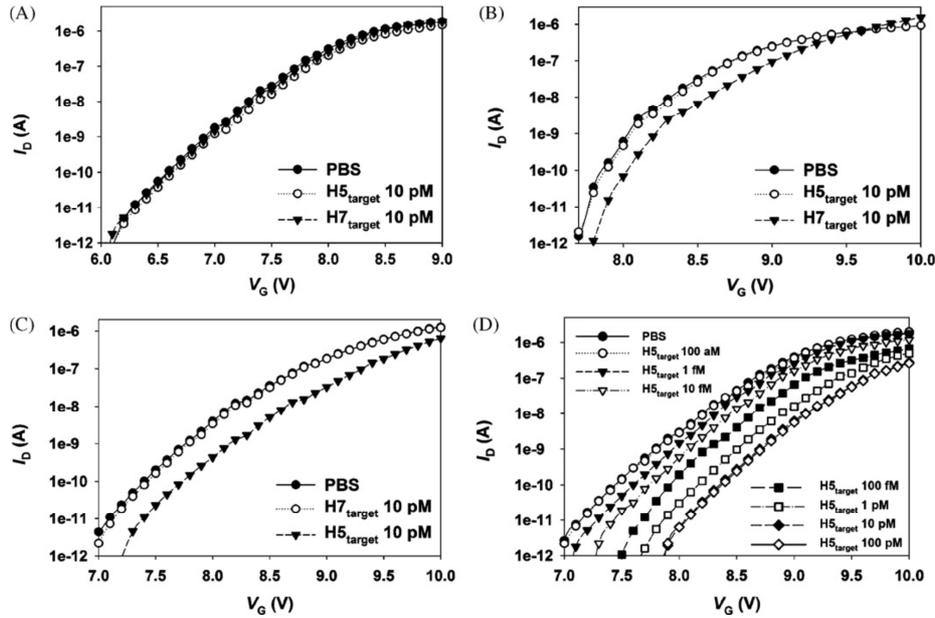
La première détection de l'hybridation de l'ADN à l'aide des nanofils de silicium quant à elle a été effectuée en 2001 à l'université de Harvard par l'équipe de C.M Lieber [84]. Comme expliqué précédemment, la présence de brins d'ADN tend à modifier la conduction dans les nanofils ce qui occasionne un changement des caractéristiques électriques du dispositif.

La figure 52 représente un exemple de capteur à base de nanofils de silicium dont la fonctionnalisation permet de détecter l'hybridation de brins d'ADN.



**Figure 52 : Illustration d'un capteur à base de nanofils de silicium ayant subi diverses étapes de fonctionnalisation en vue de la détection de l'hybridation de l'ADN [85].**

La figure 53 illustre les caractéristiques de transfert d'un transistor ainsi fonctionnalisé. On y constate les variations des caractéristiques de transfert en fonction de la nature de la fonctionnalisation, de l'espèce à détecter et pour différentes concentrations de la solution contenant l'espèce à détecter. Ce capteur offre un seuil de détection à 1fM.



**Figure 53 : Caractéristiques électriques d'un capteur réalisé à partir d'un Poly-SiNW FET : (a) Caractéristique de transfert du Poly-SiNW FET non fonctionnalisé, (b) caractéristique de transfert après fonctionnalisation et accrochage de la sonde  $CH_7$  capture, (c) caractéristique de transfert après fonctionnalisation et accrochage de la sonde  $CH_5$  capture, (d) caractéristiques de transfert pour différentes valeurs de concentration de la solution d'ADN cible  $H5_{target}$  [85].**

#### IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons dressé un état de l'art des techniques de synthèse des nanofils. Nous avons montré que ces nanofils peuvent être intégrés dans la fabrication de divers dispositifs électroniques (résistances, transistors, capacités, cellules solaires...).

De précédents travaux au sein du Département Microélectronique et Microcapteurs de l'IETR ont montré la faisabilité de capteurs à base de nanofils pour la détection de l'ammoniac.

Le travail de thèse présenté dans ce qui suit est de synthétiser des nanofils de silicium par la méthode des espaceurs puis de les intégrer dans la fabrication de capteurs pour la détection de gaz (ammoniac), la mesure du pH d'une solution, ou encore la détection de l'hybridation de deux brins d'ADN.

## **CHAPITRE 3**

# **PROCEDES DE FABRICATION ET CARACTERISATIONS DES DISPOSITIFS A NANOFILS DE SILICIUM**

## I. Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons la technique de synthèse des nanofils de silicium par la méthode des espaceurs, puis les procédés de fabrication de divers composants réalisés à partir de ces nanofils. Tous ces développements sont effectués au sein de la centrale de technologie du Département Microélectronique et Microcapteurs de l'IETR. L'ensemble des procédés de fabrication est réalisé à basse température (<600°C).

La première partie de ce chapitre présente les conditions d'élaboration de la marche servant de support aux espaceurs. Nous détaillerons ensuite la fabrication des nanofils de silicium, les dispositifs associés et leurs caractéristiques électriques.

## II. Réalisation de la marche

La synthèse des nanofils s'effectue par l'approche « top-down » avec la méthode des espaceurs présentée dans le paragraphe II.2. du chapitre 2. La qualité de cette marche est alors déterminante pour la forme géométrique de résidus (espaceurs) dans les flancs de la marche. Nous devons donc étalonner la gravure afin de créer des marches dont les flancs présentent une bonne verticalité.

Deux types de marches peuvent servir de support à la formation des nanofils-espaceurs et seront utilisés suivant la configuration de deux types de transistors :

- une marche d'oxyde pour les transistors dits « Bottom gate »
- une marche de silicium fortement dopé *in-situ* recouverte d'oxyde pour les transistors dits « Step gate »

Ces deux configurations seront décrites dans les paragraphes III et V.

### II.1. La marche d'oxyde

La création de la marche d'oxyde s'effectue en deux phases : le dépôt d'oxyde puis la gravure de la marche.

### II.1.1. Le dépôt d'oxyde

Le dépôt d'oxyde est réalisé par la technique APCVD (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition). Cette technique de dépôt permet l'obtention d'oxyde de silicium grâce à une association de deux gaz : le dioxygène ( $O_2$ ) et le silane ( $SiH_4$ ) dilués dans l'azote ( $N_2$ ). Ce dépôt est effectué à  $420^\circ C$ , à pression atmosphérique et à une vitesse de  $29\text{nm}/\text{minute}$ . Il s'agit d'une technique maîtrisée et optimisée au sein de l'IETR [87-88].

### II.1.2. La gravure

L'oxyde est gravé par la méthode RIE (Reactive-Ion Etching) ou gravure ionique réactive qui a pour principal avantage son anisotropie. Le dispositif utilisé dans le cadre de cette gravure est un réacteur Microsys 400, muni d'un système de détection de fin de gravure par l'interférométrie laser. Cette gravure doit être directionnelle (verticale) pour permettre d'obtenir une marche avec de flancs verticaux. La bonne verticalité de cette marche favorise la création de nanofils bien profilés. Cette méthode fait intervenir différentes propriétés physiques et chimiques :

- Sur le plan chimique, la nature du gaz à utiliser pour la création du plasma est assez déterminante pour la qualité de gravure de la marche et la rugosité.
- Sur le plan physique, des propriétés telles que: la puissance, la pression, le flux de gaz et le temps de gravure sont à déterminer afin d'optimiser la verticalité de la marche à obtenir.

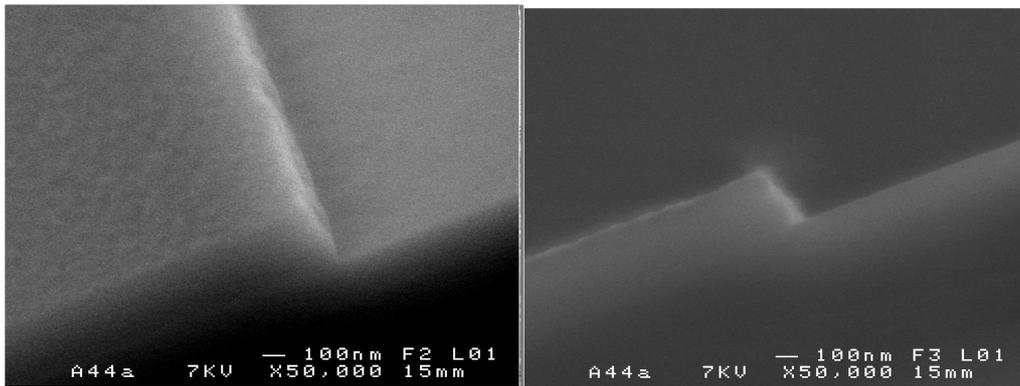
Les tests de gravure de la marche d'oxyde ont été effectués avec l'utilisation de tétrafluorure de carbone ( $CF_4$ ) comme gaz réactif.

Des premiers tests de gravure d'une couche d'oxyde (épaisseur  $300\text{nm}$ ) sont effectués selon les conditions du tableau 1, pour deux pressions différentes lors de la gravure. Une observation de la marche au MEB (figure 54) montre que la verticalité de la marche n'est pas totalement satisfaisante, pour une pression de  $10\text{mTorr}$ .

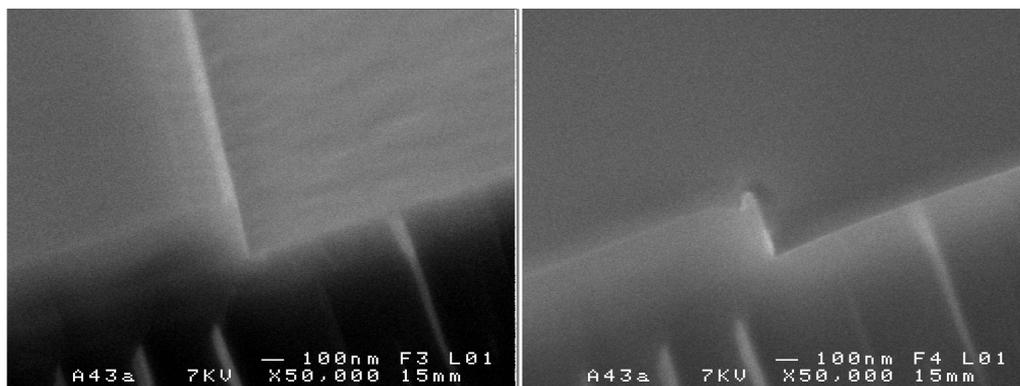
D'autres essais ont été réalisés en faisant varier la pression dans le réacteur de gravure pour deux épaisseurs d'oxyde différentes.

Epaisseur (nm)	Image de référence	Nature du gaz	Puissance (W)	Pression (mTorr)	Flux (sccm)	Durée
300	Figure 54	CF <sub>4</sub>	200	10	10	7'
300	Figure 55	CF <sub>4</sub>	200	1	10	12'

**Tableau 1 : Conditions de gravure de 300 nm d'oxyde de silicium à l'aide d'un plasma CF<sub>4</sub> à deux pressions différentes.**



**Figure 54 : Images MEB de la marche d'oxyde gravée à une pression de 10 mTorr.**



**Figure 55 : Gravure de 300 nm d'oxyde à une pression de 1 mTorr**

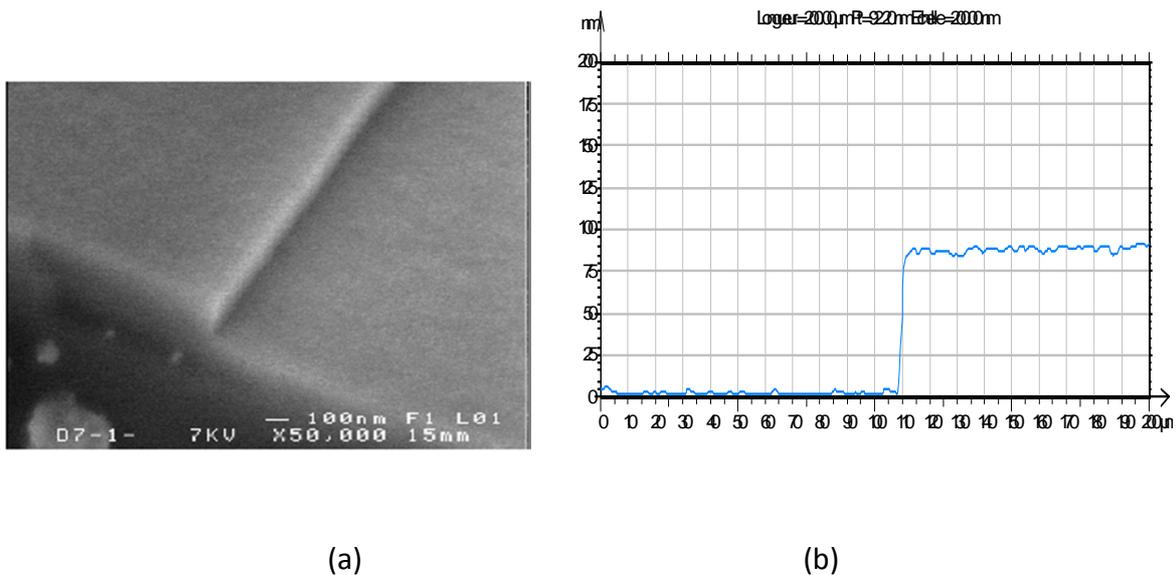
Ainsi la figure 55 montre qu'en réduisant la pression dans le réacteur (de 10 à 1 mTorr), la marche d'oxyde présente une meilleure verticalité. Le diamètre effectif (ou rayon de courbure) du nanofil étant conditionné par la hauteur de la marche, les conditions de

gravure données dans le tableau 1 sont alors appliquées, pour la gravure d'une couche d'oxyde de 80 nm d'épaisseur.

La figure 56 illustre une marche d'oxyde de 80 nm d'épaisseur pour laquelle les conditions de gravure sont optimales. On peut noter la bonne verticalité de la marche, ainsi que l'homogénéité de sa surface. Ces conditions seront appliquées par la suite pour la réalisation des nanofils.

Epaisseur (nm)	Image de référence	Nature du gaz	Puissance (W)	Pression (mTorr)	Flux (sccm)	Durée
80	Figure 56	CF <sub>4</sub>	100	1	10	3'30

**Tableau 2 : Paramètres de gravure de 80 nm d'oxyde de silicium à l'aide du CF<sub>4</sub> à une pression de 1 mTorr.**



**Figure 56 : Marche d'oxyde de 80nm d'épaisseur pour la fabrication de nanofils. (a) image MEB ; (b) mesure de la marche à l'aide d'un profilomètre.**

## II.2. La marche en silicium polycristallin fortement dopé de type N

Les paramètres de gravure de la marche en silicium polycristallin ont fait l'objet d'une étude lors de travaux antérieurs [54]. Ces différents paramètres sont répertoriés dans le tableau 3 ci-dessous. Dans ce cas, la gravure de la marche du silicium a été réalisée sous plasma RIE utilisant de l'hexafluorure de soufre (SF<sub>6</sub>). La figure 57 montre une marche réalisée à partir

d'une couche en silicium polycristallin fortement dopé *in-situ* de type N, présentant des flancs verticaux.

Epaisseur (nm)	Image de référence	Nature du gaz	Puissance (W)	Pression (mTorr)	Flux (sccm)	Durée
300	Figure 57	SF <sub>6</sub>	30	4	10	2'

Tableau 3 : Paramètres de gravure de 100 nm de silicium polycristallin à l'aide du SF<sub>6</sub> à une pression de 4 mTorr.

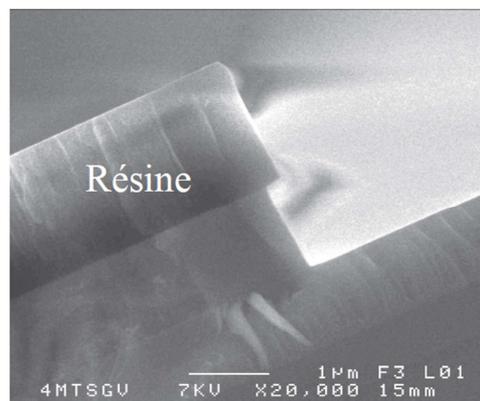


Figure 57 : Marche en silicium polycristallin [54].

### III. Les transistors à base de nanofils de silicium en configuration « bottom-gate »

Pour ce type de transistor le substrat sera utilisé comme électrode de grille.

#### III.1. La préparation du substrat

Pour les transistors en configuration « Bottom-gate », le substrat est fortement dopé et de type N (dopage à l'arsenic, la résistivité  $\rho$  est comprise entre 1 et 5 m $\Omega$ .cm). Il est avant tout soumis à un nettoyage de type RCA, afin d'éliminer les impuretés organiques et métalliques présentes sur la plaque de silicium.

### III.2. Les couches d'isolation

L'isolation du substrat est réalisée à l'aide de deux dépôts successifs, i) d'une couche d'oxyde de silicium (servant d'isolant de grille) suivi ii) d'une couche de protection de nitrure de silicium (figure 58). La première couche d'isolation (oxyde de silicium) d'une épaisseur de 50 nm est déposée par la technique APCVD à 420°C. Le dépôt de la couche de nitrure de silicium est réalisé par la technique LPCVD par décomposition pyrolytique d'un mélange de silane ( $\text{SiH}_4$ ) et d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ). Il est effectué à 600°C et à une pression de 400  $\mu\text{bar}$ . La figure 56 montre un substrat de silicium recouvert d'une couche d'oxyde de silicium (partie jaune) et d'une couche de nitrure de silicium (partie verte).

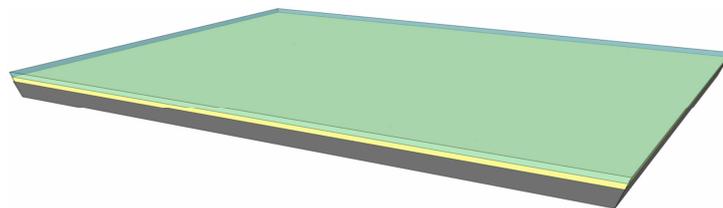


Figure 58 : Substrat après dépôt des couches d'isolation et de protection

### III.3. Dépôt et gravure de la marche d'oxyde

Une seconde couche d'oxyde d'une épaisseur de 100 nm est déposée dans les mêmes conditions que la première (figure 59).

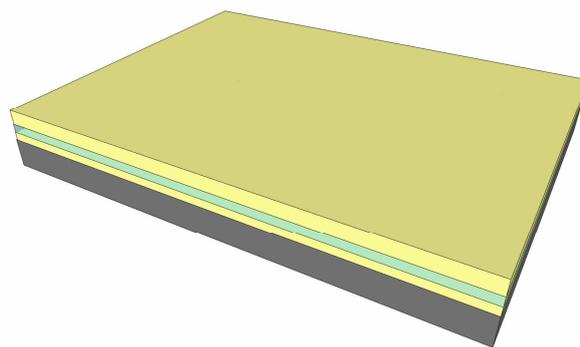
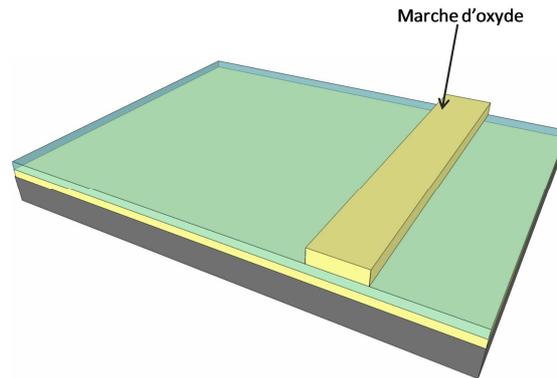


Figure 59 : Dépôt de la deuxième couche d'oxyde

Cette couche d'oxyde est ensuite gravée par plasma RIE afin de réaliser une marche d'oxyde, selon le protocole indiqué au paragraphe II.1.2. (voir figure 56).

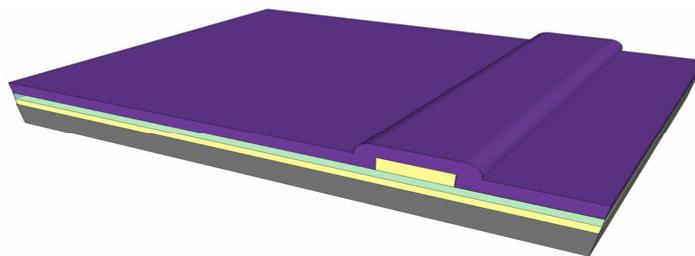


**Figure 60 : Marche d'oxyde**

### III.4. Les nanofils de silicium

Une fois la marche d'oxyde réalisée, un dépôt de silicium polycristallin non-intentionnellement dopé est effectué par la technique LPCVD (figure 61). Le dépôt se déroule comme suit :

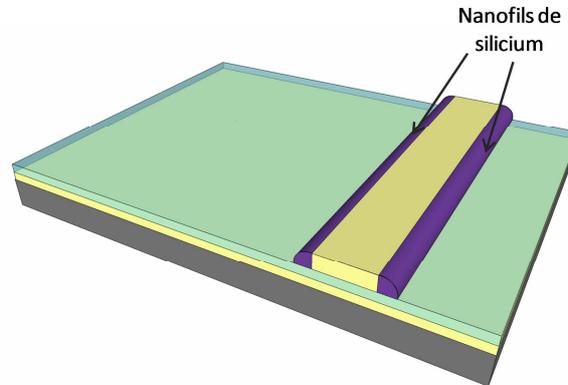
- dépôt d'une couche de 500 nm de silicium amorphe à 550°C pour une pression de 90 Pa (gaz précurseur le silane -  $\text{SiH}_4$ )
- puis cristallisation en phase solide (en anglais SPC: Solid Phase Crystallization) à 600°C pendant 12 heures sous azote.



**Figure 61 : Dépôt de la couche de silicium**

La gravure du silicium polycristallin comme celle de la marche d'oxyde se fait par voie sèche (gravure RIE). Nous utilisons ici le  $\text{SF}_6$  comme gaz réactif car contrairement à l'oxyde, le silicium se grave bien avec ce gaz.

La détection de fin de gravure se fait grâce au système d'interférométrie laser. Dès la disparition complète du silicium sur la marche, la gravure est arrêtée, il subsiste alors un fin résidu dans les flancs de marches qui constitue les nanofils ou espaceurs (figure 62).



**Figure 62 : Marche d'oxyde entourée par deux nanofils.**

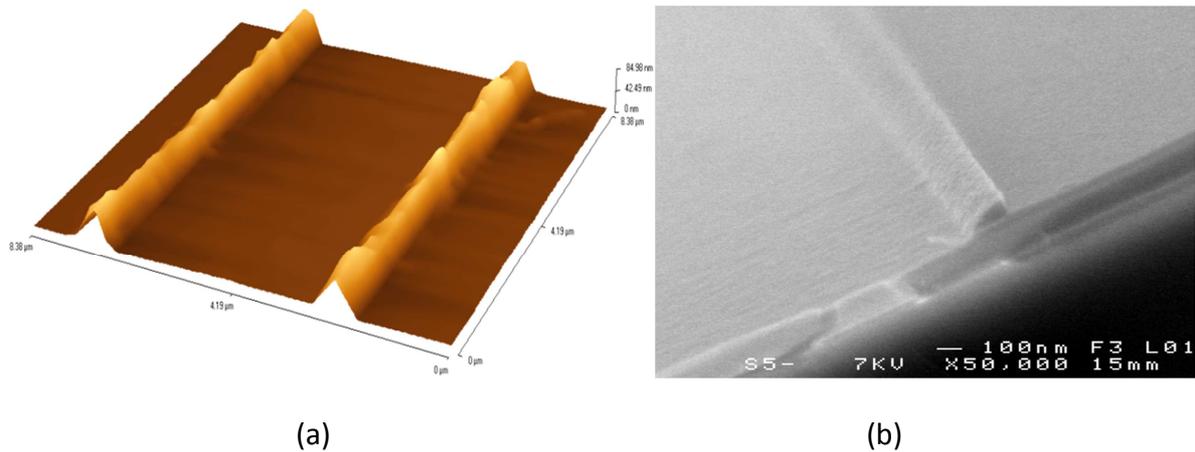
Les conditions de gravure des nanofils sont données par le tableau 4 :

Epaisseur (nm)	Nature du gaz	Puissance (W)	Pression (mTorr)	Flux (sccm)	Durée
500	SF <sub>6</sub>	30	10	10	3'30

**Tableau 4 : Conditions de gravure des nanofils de silicium à l'aide du SF<sub>6</sub> à une pression de 10 mTorr.**

### III.5. Gravure de l'oxyde sacrificiel

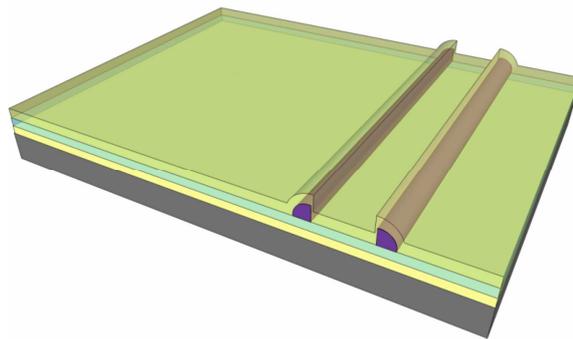
Après création des nanofils, la marche d'oxyde est entièrement gravée. Seule la gravure par voie humide est envisageable si on veut conserver les nanofils intacts. A ce stade, la couche de nitrure de silicium préalablement déposée permet de protéger le premier oxyde déposé sur le substrat dopé (électrode de grille). Une solution à base d'acide fluorhydrique dilué à 5% est utilisée et permet de graver 100 nm d'oxyde (temps estimé à 30 secondes). La figure 63 présente des nanofils dont la hauteur est estimée à 70 nm.



**Figure 63 : Images de nanofils après gravure de la marche d'oxyde (a) image AFM (b) image MEB.**

### III.6. Dépôt de la couche d'oxyde de silicium d'encapsulation

Une troisième couche d'oxyde APCVD, d'une épaisseur de 70nm est déposée dans les mêmes conditions que les précédentes. Les nanofils en silicium étant très sensibles à leur environnement, il est donc important de les isoler avant de les caractériser électriquement. Par ailleurs, cette couche d'oxyde de silicium jouera aussi le rôle de couche sensible. En effet, la composition chimique de cette dernière favorise la fonctionnalisation de surface en vue de la mise en œuvre de biocapteurs (cas de l'hybridation d'ADN, voir chapitre 4).



**Figure 64 : Nanofils encapsulés**

### III.7. Ouverture dans la couche d'encapsulation d'oxyde de silicium pour la prise des contacts

Une deuxième photolithographie (masque 2) permet la création des ouvertures dans l'oxyde pour la prise des contacts (figure 65). La gravure pour la création des ouvertures est alors réalisée par voie humide à l'aide d'une solution à base d'acide fluorhydrique diluée à 5%.

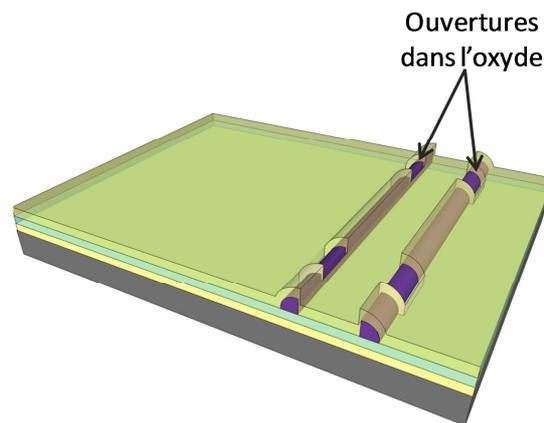


Figure 65 : création des ouvertures dans l'oxyde

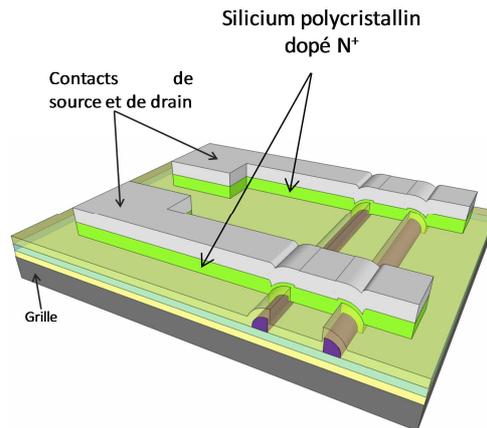
### III.8. Création des contacts électriques

La réalisation des contacts se déroule en deux étapes :

La première étape consiste à déposer par la technique LPCVD une couche de silicium polycristallin de type N fortement dopé *in-situ* (gaz dopant la phosphine –  $\text{PH}_3$ , rapport molaire  $\gamma = \frac{\text{PH}_3}{\text{SiH}_4} = 4 \times 10^{-4}$ ), d'une épaisseur de 150nm.

La deuxième étape est matérialisée par le dépôt d'une couche d'aluminium d'une épaisseur de 400 nm déposée par évaporation par effet joule. La dernière photolithographie (masque 3) est alors réalisée, suivie d'une gravure humide de l'aluminium puis d'une gravure plasma RIE du silicium polycristallin fortement dopé, afin de définir les zones de contacts de source et de drain.

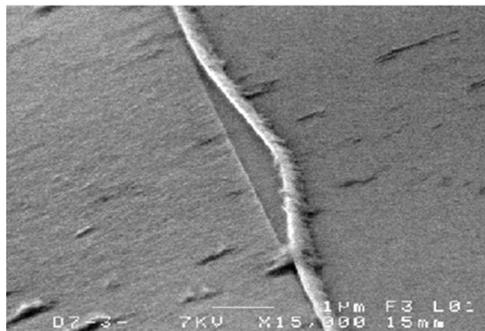
La figure 66 illustre la vue 3-D de la structure finale d'un transistor ainsi réalisé.



**Figure 66 : Vue 3-D d'un transistor TFT en configuration « bottom-gate » dont le canal est situé dans la partie inférieure de chacun des nanofils en silicium polycristallin.**

Quelques étapes sont particulièrement délicates. Dans les trois cas de gravure sèche, il est préférable d'effectuer une légère sur-gravure des différentes couches :

- une gravure insuffisante de la couche d'oxyde de silicium (marche d'oxyde sacrificiel) est néfaste pour la suite du procédé : une gravure incomplète entraînerait la perte complète des nanofils de silicium. La figure 67 est une bonne illustration des défauts pouvant survenir. L'image montre un nanofil décollé du substrat. En effet, l'oxyde n'ayant pas été suffisamment gravé lors de la définition de la marche, le nanofil repose sur une fine couche d'oxyde. Pendant la gravure humide de la marche sacrificielle, la fine couche d'oxyde sur laquelle repose le nanofil est ôtée et ce dernier se retrouve sans support,
- une gravure incomplète du silicium polycristallin fortement dopé produirait un court circuit de toutes les structures réalisées.



**Figure 67 : Exemple de défaut dû à une sous-gravure de la marche d'oxyde**

### III.9. Structure finale des transistors en configuration « bottom gate »

La figure 68 ci-dessous illustre un transistor dont le canal est constitué de six nanofils en parallèle.

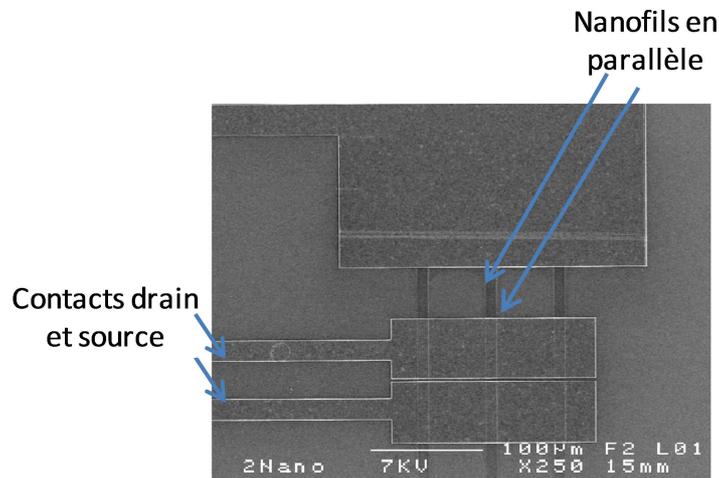


Figure 68 : Structure finale d'un transistor constitué de 6 nanofils en parallèle.

Une dernière gravure est effectuée face arrière, pour éliminer toutes traces de nitrure de silicium et/ou de silicium polycristallin qui se seraient déposés face arrière, pendant les diverses étapes du procédé de fabrication afin d'assurer un bon contact électrique sur la grille.

Les nanofils en silicium polycristallin non-intentionnellement dopé constituent la couche active des transistors. En configuration « bottom gate » le canal se situe dans la partie inférieure des nanofils. Les transistors réalisés possèdent entre 2 et 16 nanofils pour une longueur comprise entre 3 et 20 $\mu\text{m}$ .

## IV. Caractérisations électriques des transistors à base de nanofils de silicium en configuration « bottom-gate »

### IV.1. Rappel sur le principe de fonctionnement d'un transistor à effet de champ

Un transistor MOS est principalement caractérisé par les paramètres suivants:

- La tension de seuil ( $V_T$ ) : elle correspond à la valeur de la tension de grille pour laquelle commence le début de l'accumulation (ou inversion) des porteurs conduisant à la formation d'un canal conducteur entre la source et le drain.
- La transconductance ( $g_m$ ) : c'est le rapport entre la variation du courant de sortie ( $I_{DS}$ ) et la variation de la tension de grille ( $V_{GS}$ ) après formation du canal
- La mobilité d'effet de champ des porteurs ( $\mu$ ) dans le canal.

Un transistor comporte deux modes de fonctionnement différents :

- L'état passant : il se produit lorsque la grille, polarisée par une tension supérieure à la tension de seuil permet le passage du courant entre la source et le drain. Le transistor est assimilable à un interrupteur fermé
- L'état bloquant : il se produit lorsque la tension de grille plus faible que la tension de seuil ( $|V_{GS}| < |V_T|$ ), est incapable de créer un canal de conduction entre le drain et la source. Le transistor est alors considéré comme un interrupteur ouvert.

Pour un fonctionnement en régime linéaire, les variations du courant entre le drain et la source sont données par :

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu C (V_{GS} - V_T - \frac{V_{DS}}{2}) V_{DS} \quad (13)$$

et donc

$$g_m = \left( \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \right) = \frac{W}{L} \mu C V_{DS} \quad (14)$$

Avec  $W$  la largeur du canal,  $L$  la longueur du canal et  $C$  la capacité surfacique de l'isolant de grille.

Le régime saturé a lieu lorsque  $V_{DS} = (V_{GS} - V_T)$ , il se produit alors un pincement du canal coté drain. Lorsque la tension de drain  $V_{DS}$  augmente jusqu'à apparition d'un excédent de tension, ce dernier se retrouve alors aux bornes de la zone désertée. La tension aux bornes du canal va approximativement se stabiliser autour d'une valeur égale à  $V_{DS_{sat}}$ , avec un courant de saturation  $I_{DS_{sat}}$ . Dans ce cas les variations du courant entre le drain et la source sont données par :

$$I_{DS_{sat}} = \frac{W}{2L} \mu C (V_{GS} - V_T)^2 \quad (15)$$

D'où la déduction de la transconductance suivante:

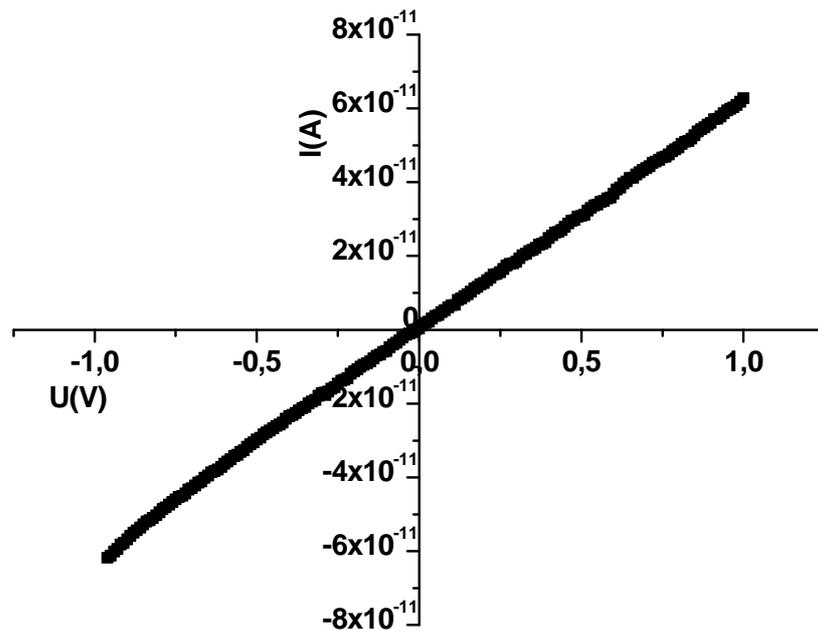
$$g_{m_{sat}} = \left( \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \right) = \frac{W}{L} \mu C (V_{GS} - V_T) \quad (16)$$

Afin d'évaluer le fonctionnement des structures réalisées, nous avons effectué les tracés des différentes caractéristiques.

## IV.2. Caractéristique courant-tension en mode résistance ( $V_{GS}=0V$ )

La première étape de ces caractérisations électriques est de vérifier le comportement ohmique des nanofils réalisés. Ces mesures sont effectuées (à température ambiante) à l'aide d'un testeur sous pointes et d'un analyseur HP 4155B. La mesure de la caractéristique est réalisée sur un réseau de dix nanofils en parallèle, d'une longueur de 20  $\mu m$  avec pour rayon de courbure  $r=100nm$ .

La figure 69 montre une courbe  $I(V)$  linéaire et symétrique traduisant un bon comportement ohmique du dispositif.



**Figure 69 : Caractéristique I(V) de résistance à base de 10 nanofils de silicium, de longueur 20  $\mu\text{m}$ , et de rayon 100nm.**

Par ailleurs, afin de qualifier électriquement les nanofils nous avons estimé la résistivité d'après l'équation suivante :

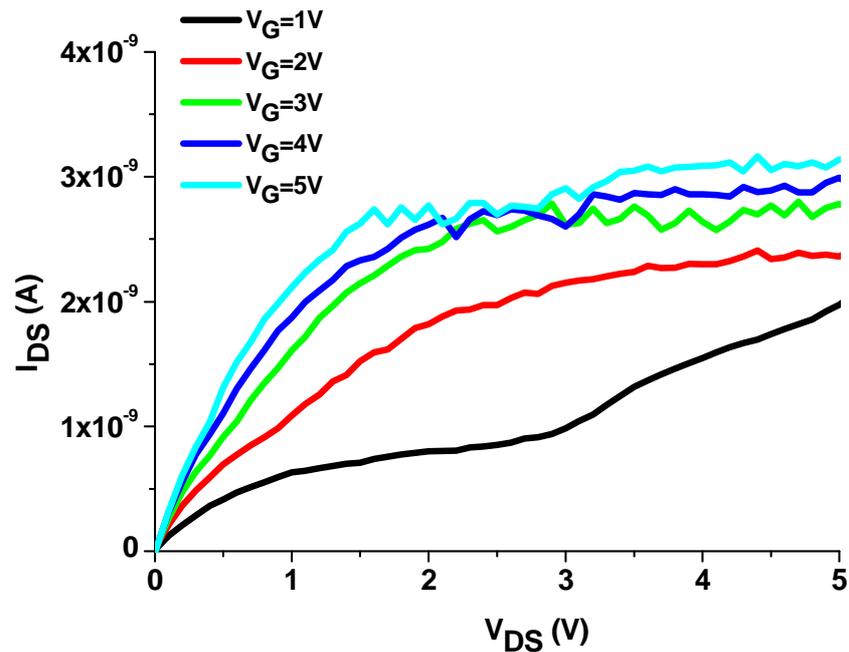
$$R = \rho l/s \quad (17)$$

Où R est la résistance et l la longueur des nanofils, s la section, et  $\rho$  la résistivité du silicium polycristallin non-intentionnellement dopé. La section du nanofil est calculée en considérant que ce dernier forme un quart de cercle (de 100 nm de rayon).

A partir de l'équation 17, nous déduisons la valeur de la résistivité qui est de  $1,6 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ , valeur conforme à celle du silicium polycristallin non-intentionnellement dopé [89].

### IV.3. Caractéristique de sortie des transistors

Le tracé de la courbe  $I_{DS} = f(V_{DS})$  est effectué pour une tension de grille  $V_G$  comprise entre 0 et 5V dont le pas est 1V, et  $V_S=0V$ .



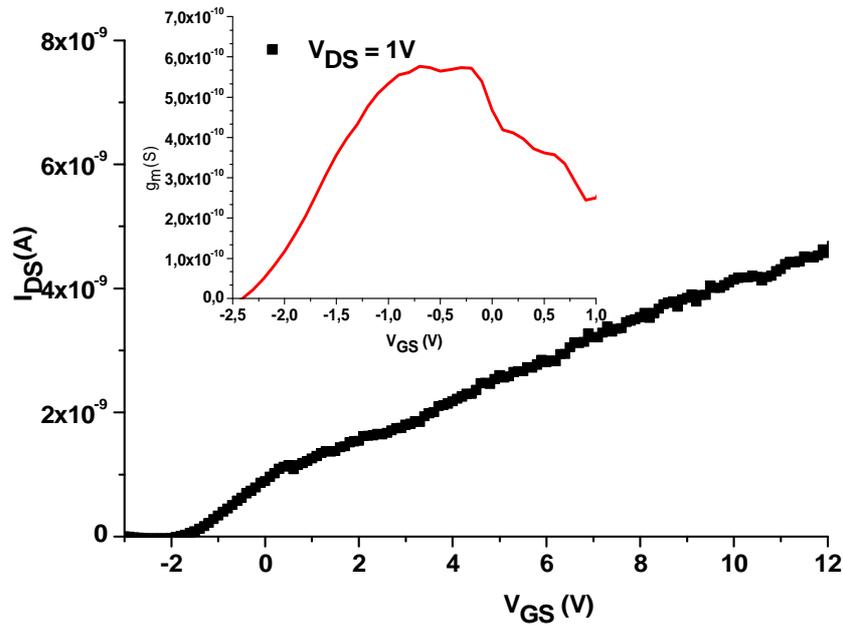
**Figure 70 : caractéristiques de sortie d'un transistor en configuration « bottom-gate » constitué de 10 nanofils.  $W=1\mu\text{m}$  et  $L=20\mu\text{m}$ .**

Le réseau de caractéristiques de sortie représenté sur la figure 70 met en évidence la présence d'un effet de champ. Nous observons un régime linéaire pour les faibles tensions  $V_{DS}$  et un régime de saturation pour  $V_{DS} > (V_{GS} - V_T)$ .

#### **IV.4. Caractéristique de transfert des transistors.**

La caractéristique de transfert est mesurée avec une tension  $V_{DS}=1\text{V}$ . Ces résultats permettent de vérifier le bon fonctionnement des dispositifs ainsi réalisés.

La courbe présente une double pente. Ce phénomène est dû à une mauvaise passivation de la face arrière du substrat. D'après [90], la présence de charges de charges électriques sur la face arrière produit la création d'un canal supplémentaire responsable de cette rupture de pente dans la caractéristique de transfert.



**Figure 71 : (en noir) caractéristique de transfert en échelle linéaire d'un transistor en configuration « bottom-gate » constitué de 10 nanofils.  $W=1\mu\text{m}$  et  $L=20\mu\text{m}$  ; (en insert) caractéristique  $g_m=f(V_{GS})$ .**

Les paramètres des différentes caractéristiques sont déterminés conformément au modèle classique de conduction électrique d'un transistor MOS.

Le tracé de la caractéristique de transfert en échelle linéaire (figure 71) nous permet de déduire la valeur de la tension de seuil, par extrapolation linéaire avec l'axe des tensions de grille de la courbe  $I_{DS}=f(V_{GS})$ . La courbe de transconductance est obtenue par la dérivée de la courbe de la caractéristique  $I_{DS}=f(V_{GS})$ .

La caractéristique de transfert en échelle semi-logarithmique (figure 72) présente quatre zones de fonctionnement distinctes :

Zone (1) : état bloquant du transistor ( $I_{DS}=I_{OFF}$  courant minimum).

Zone (2) : la conduction ohmique a lieu dans toute la couche active.

Zone (3) : le canal se forme et le courant  $I_{DS}$  croît rapidement avec la tension de grille  $V_G$ . L'inverse de la pente de cette partie de la courbe correspond à la pente sous le seuil du transistor

Zone (4) : état passant du transistor qui se comporte alors comme un interrupteur fermé ( $I_{DS}=I_{ON}$  courant maximum).

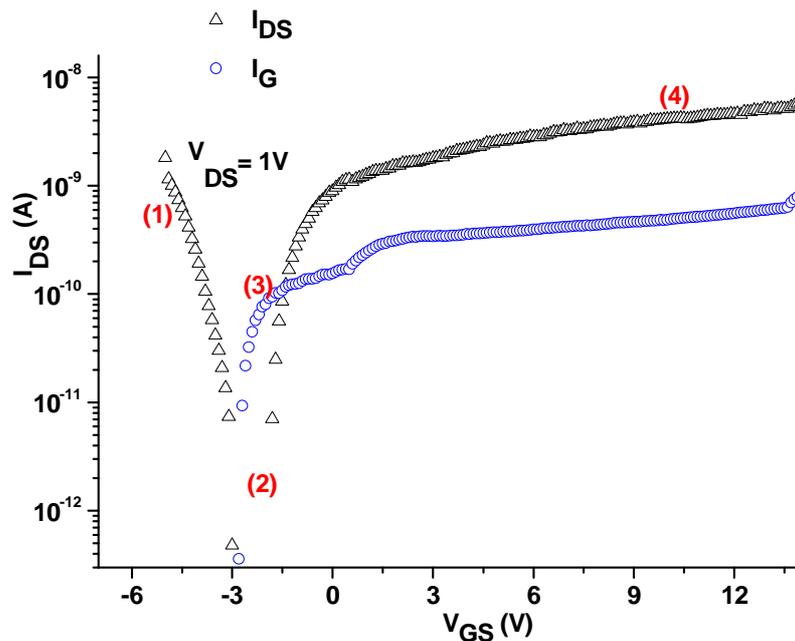


Figure 72 : caractéristique de transfert en échelle semi-logarithmique d'un transistor en configuration « bottom-gate ».  $W=1\mu\text{m}$  et  $L=20\mu\text{m}$  ; ( $\Delta$ ) courant  $I_{DS}$  ; ( $\circ$ ) courant  $I_G$ .

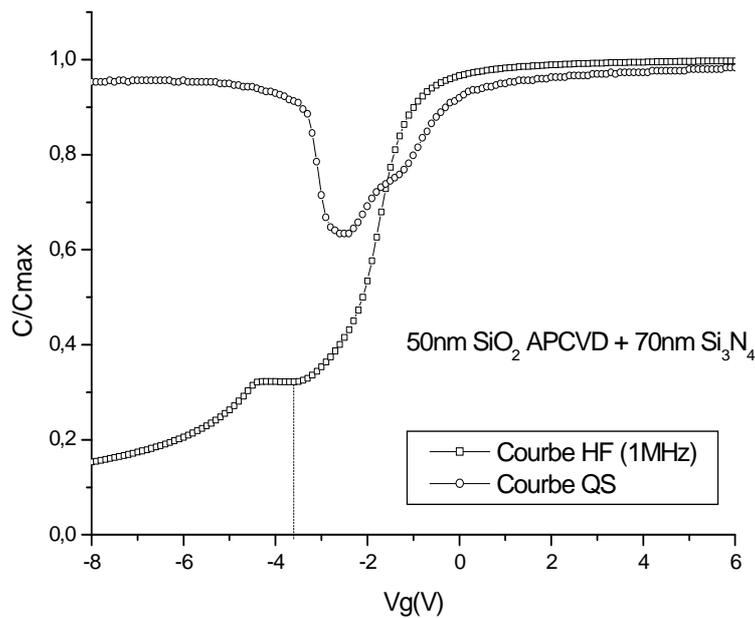
Nous pouvons noter un important courant de fuite à travers la grille, mettant en cause la qualité de l'isolant de grille. Ce courant de fuite élevé a pour conséquence l'amointrissement de l'effet de champ dans les transistors.

Toutefois, les paramètres du transistor extraits de cette courbe sont les suivants :

La tension de seuil vaut  $V_T = -1,6\text{V}$ , la mobilité  $\mu_{FE} \approx 0,12 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  et le rapport  $I_{ON}/I_{OFF} \approx 7,5 \times 10^3$ .

Une valeur négative de la tension de seuil traduit la présence de charges positives soit dans l'interface entre l'oxyde de grille et le nitrure de silicium, ou dans le nitrure lui-même. Des

capacités MIS réalisées à partir du même isolant de grille et les mesures C(V) présentées figure 73 ainsi que les valeurs résumées dans le tableau 5 montrent une tension seuil négative élevée, ainsi qu'une densité de charges équivalente  $Q_{ss}$  d'un ordre de grandeur plus élevée par rapport à un isolant constitué d'oxyde déposé par APCVD. Ces résultats corroborent l'existence de charges positives au niveau de l'isolant pouvant en partie expliquer la tension de seuil négative des transistors.



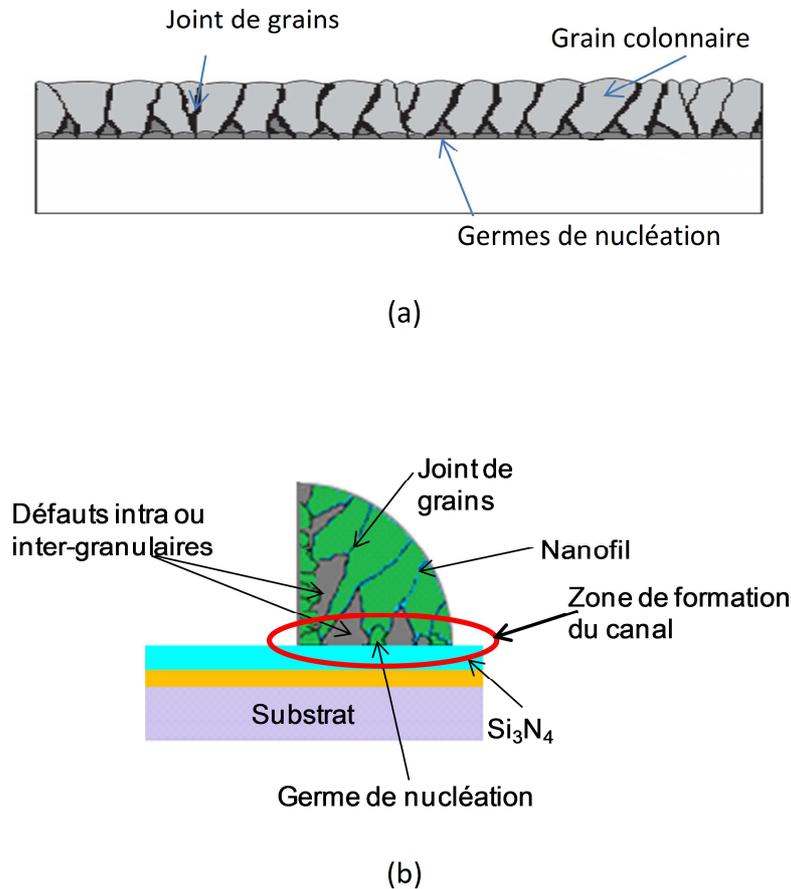
**Figure 73 : Caractéristique C(V) d'une capacité MIS réalisée avec une couche d'oxyde déposée par APCVD d'épaisseur 50nm ; et d'une couche de nitrure de silicium déposé par LPCVD d'épaisseur 70nm.**

Tension de seuil $V_T(V)$	Tension des bandes plates $V_{fb}(V)$	Densité de charges $Q_{ss}/q$ ( $cm^{-2}$ )	Constante diélectrique
-3,6	-1,3	$2,35 \times 10^{12}$	Oxyde 3,34 Nitrure : 7,5

**Tableau 5 : paramètres électriques de capacité MIS réalisées à partir des deux couches d'isolation.**

Par ailleurs, la très faible valeur de la mobilité d'effet de champ est le reflet mauvaise qualité de l'état de l'interface isolant de grille/couche active liée à la fois à la nature de l'isolant de grille (ici  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), et d'autre part à la qualité cristalline du nanofil (voir figure 74). Cela peut s'expliquer en particulier par la structure colonnaire d'une couche silicium [91] déposé amorphe à  $550^\circ\text{C}$ , puis cristallisé à  $600^\circ\text{C}$  (figure 74-a). En effet, la qualité de partie inférieure de la couche (zone de nucléations, figure 74-b), où se forme le canal de nos transistors, présente une structure mal cristallisée voisine de l'amorphe.

Toutefois, la faisabilité de structures à effet de champ à l'aide de ces nanofils comme élément de canal est démontrée. Tous les paramètres de tels transistors doivent être maîtrisés pour une meilleure application à la détection.



**Figure 74 : (a) Structure colonnaire d'une couche de silicium polycristallin déposé par la technique LPCVD, (b) vue en coupe schématique d'un nanofil.**

Des améliorations devront être apportées particulièrement sur la qualité de l'interface isolant de grille/nanofil où se forme le canal. A cette fin, une autre configuration de transistor est présentée dans ce qui suit.

## V. Les transistors à base de nanofils de silicium par la configuration « step-gate »

Dans cette configuration, l'électrode de grille est constituée d'une marche de silicium polycristallin fortement dopé.

Les wafers subissent au préalable un nettoyage RCA. L'isolation du substrat est réalisée à l'aide d'une seule couche d'oxyde de silicium d'une épaisseur de 100 nm. Cette couche est déposée par la méthode APCVD comme dans le cas précédent.

### V.1. Réalisation de la marche en silicium polycristallin

Une couche de silicium fortement dopé de type N d'une épaisseur de 100nm est déposée par LPCVD. Après une première étape de masquage, une gravure sèche (voir conditions tableau 3) permet non seulement de réaliser une marche (figure 75) qui sert de support pour la future formation des nanofils, mais aussi d'électrode de grille du transistor.

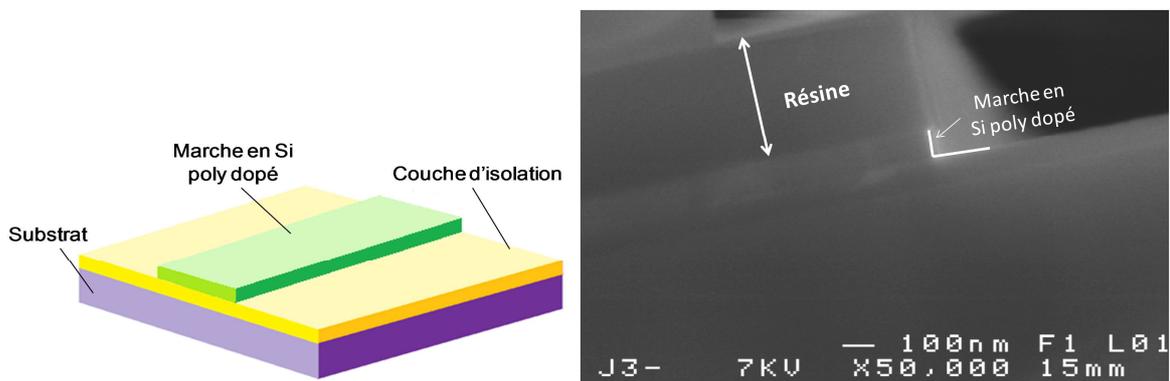


Figure 75 : Réalisation de la marche en silicium polycristallin fortement dopé *in-situ* de type N.

## V.2. Isolant de grille

La marche de silicium polycristallin est ensuite recouverte d'une couche d'oxyde APCVD d'une épaisseur de 100 nm déposée à 420°C (figure 76). Cette couche permet d'isoler la grille.

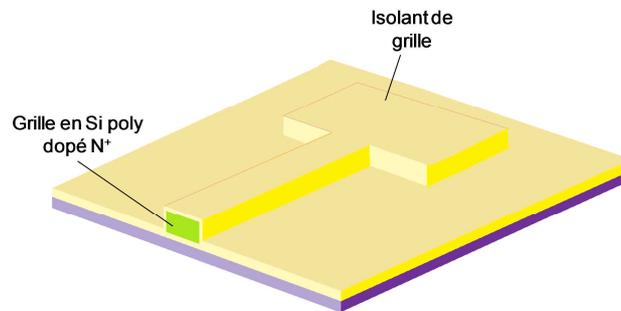


Figure 76 : Dépôt de la couche d'oxyde pour l'isolation de la grille.

## V.3. Dépôt de la monocouche

L'étape suivante consiste à déposer une seule couche de silicium polycristallin par la technique LPCVD : la partie inférieure est non-intentionnellement dopée alors que la partie supérieure est fortement dopée *in-situ* (de type N) (voir figure 77). Cette couche, appelée aussi « monocouche », est dédiée simultanément pour les contacts électriques (partie supérieure fortement dopée) ainsi que pour les nanofils (partie inférieure non dopée).

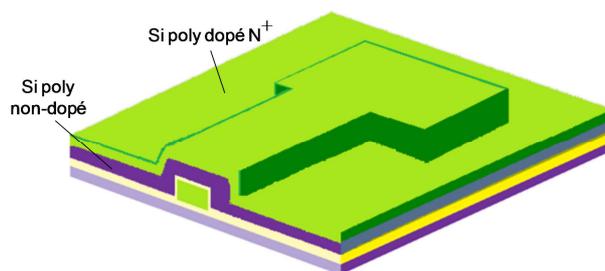


Figure 77 : Dépôt de la couche de silicium polycristallin : partie inférieure non dopée, partie supérieure fortement dopée *in-situ* (type N).

## V.4. Création d'une ouverture dans l'oxyde

Une deuxième photolithographie est effectuée. Elle permet de définir l'ouverture dans l'isolant (couche d'oxyde) pour la prise du contact de grille (figure 78). Il s'ensuit alors une

première gravure sèche par plasma  $\text{SF}_6$  pour graver la monocouche de silicium polycristallin, puis une gravure humide à l'aide de l'acide fluorhydrique pour graver l'oxyde.

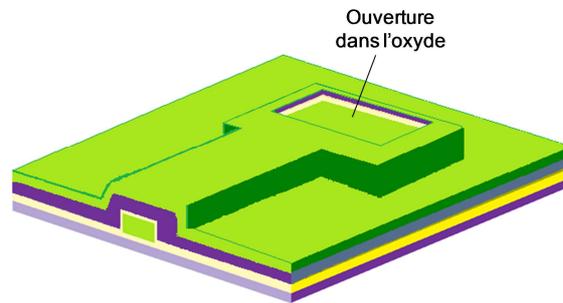


Figure 78 : Création d'une ouverture dans l'isolant pour la prise de contact de grille

### V.5. Création des nanofils

Une troisième étape de photolithographie est réalisée afin de définir les régions des contacts. Une gravure sèche par plasma  $\text{SF}_6$  permet de graver la couche de silicium polycristallin tout en conservant un résidu dans les flancs de la marche : ce résidu constitue les nanofils en silicium polycristallin non-intentionnellement dopé (figure 79).

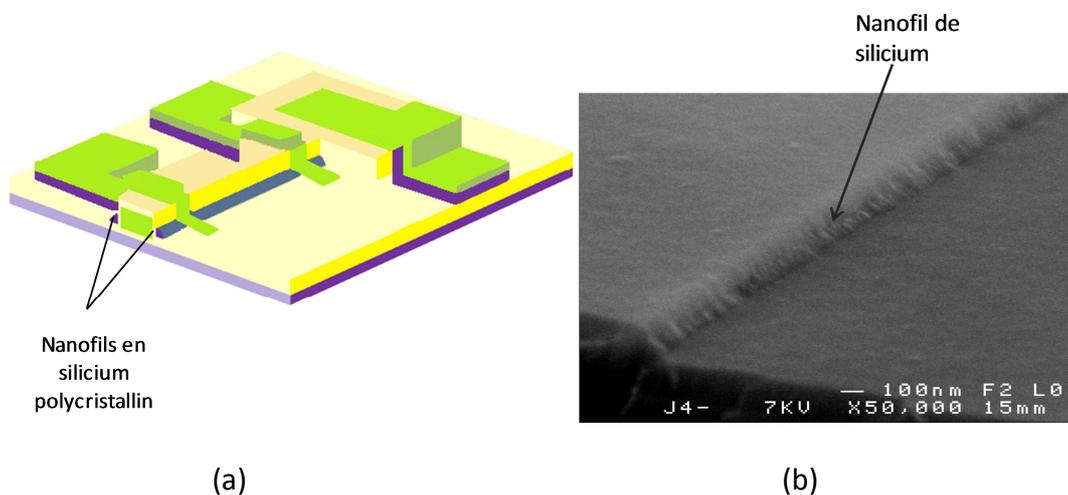
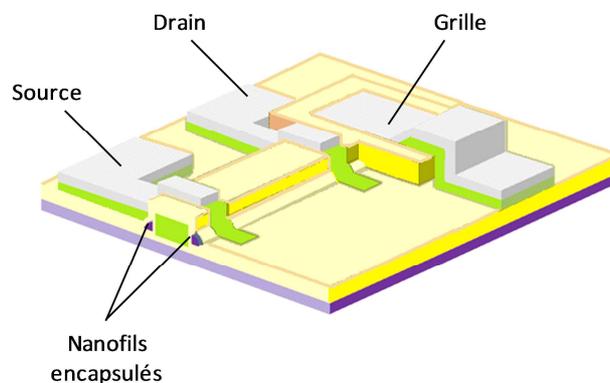


Figure 79 : (a) gravure du silicium polycristallin et création des non-intentionnellement dopé. (b) image MEB d'un nanofil obtenu après gravure de la monocouche de silicium polycristallin.

Les nanofils ainsi créés sont ensuite encapsulés par une couche d'oxyde APCVD d'une épaisseur de 70 nm. Puis une photolithographie est réalisée afin de définir les ouvertures des contacts dans la couche d'encapsulation.

### V.6. Dépôt de la couche d'aluminium

Le dépôt d'une couche d'aluminium est réalisé pour les contacts électriques. Cette couche est gravée par voie humide et permet la création des électrodes de contacts. La figure 80 représente la structure d'un transistor ainsi réalisé en configuration « Step gate ».



**Figure 80 : Structure d'un transistor à base de nanofils de silicium en configuration « Step-gate ».**

### V.7. Dépôt de la couche de passivation

Finalement, les transistors sont encapsulés grâce à une couche de nitrure de silicium (figure 81) déposée par la technique PECVD. Il s'agit d'une couche d'une épaisseur de 300nm déposée à 300°C. Elle assure la protection des contacts en cas de mesures en milieu liquide. Une dernière étape de photolithographie, suivie d'une gravure RIE permet de créer des ouvertures pour la prise des contacts, et un accès dans la zone localisée des nanofils.

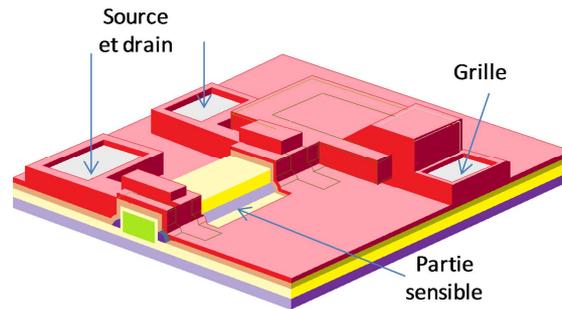


Figure 81 : Structure finale d'un transistor à base de nanofils de silicium en configuration « Step-gate » recouvert d'une couche de passivation de nitrure PECVD.

## VI. Caractérisation électrique des transistors à base de nanofils de silicium en configuration « step-gate »

### VI.1. Caractéristique de sortie

Pour cette configuration, le réseau des caractéristiques de sortie représenté sur la figure 82 met en évidence un régime linéaire ainsi qu'un régime de saturation.

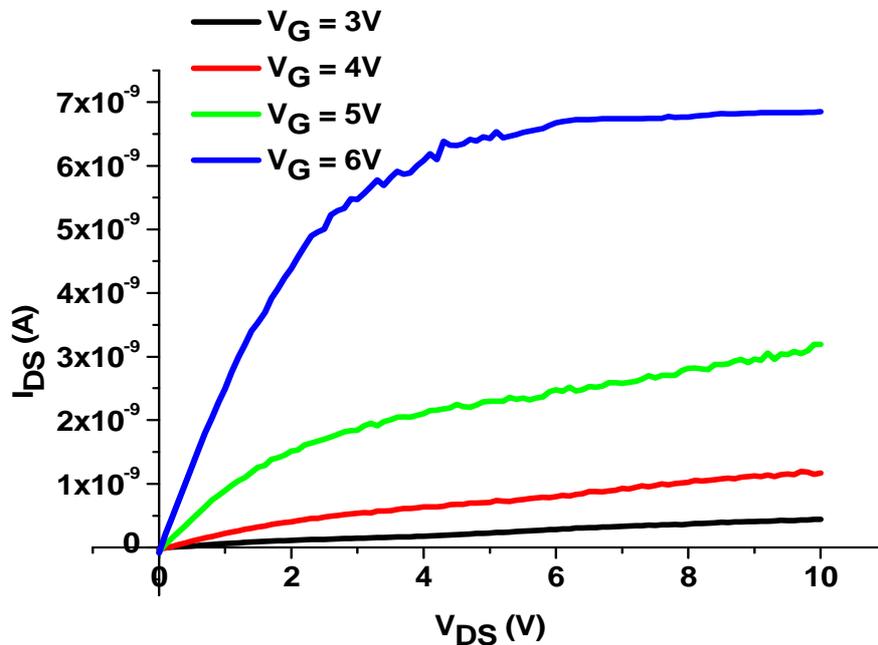


Figure 82 : caractéristique de sortie d'un transistor en configuration « step-gate » constitué de 2 nanofils.  $W=140\text{nm}$  et  $L=5\mu\text{m}$ .

## VI.2 Caractéristique de transfert

De même que pour les transistors précédents, la caractéristique de transfert en échelle linéaire (figure 83) permet de déterminer par extrapolation linéaire avec l'axe des tensions de grille la valeur de la tension de seuil. De plus, cette caractéristique montre un effet de champ avec une bonne modulation du courant  $I_{DS}$  avec la tension de grille  $V_{GS}$ .

La caractéristique de transfert en échelle semi-logarithmique (figure 84) présente les quatre zones de fonctionnement précédemment décrites.

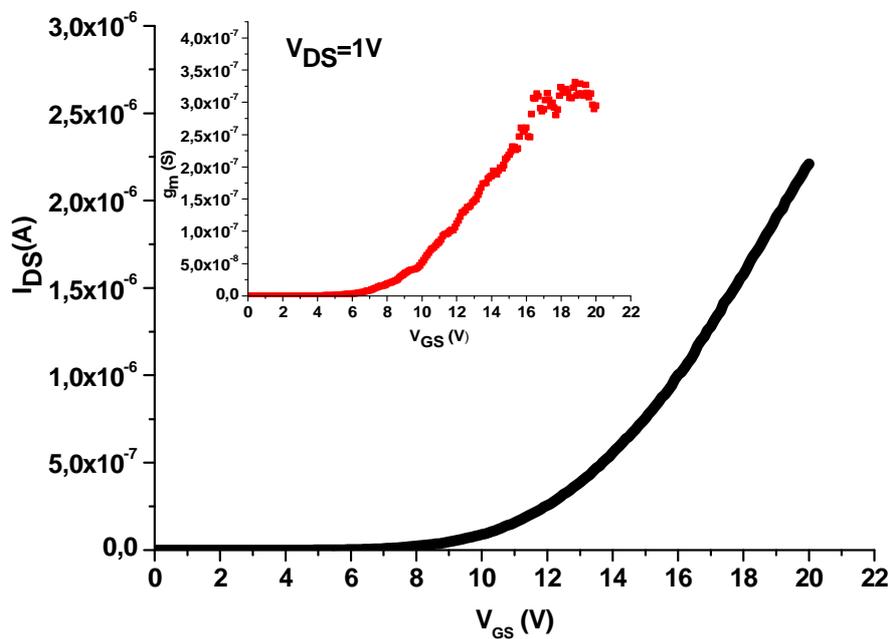
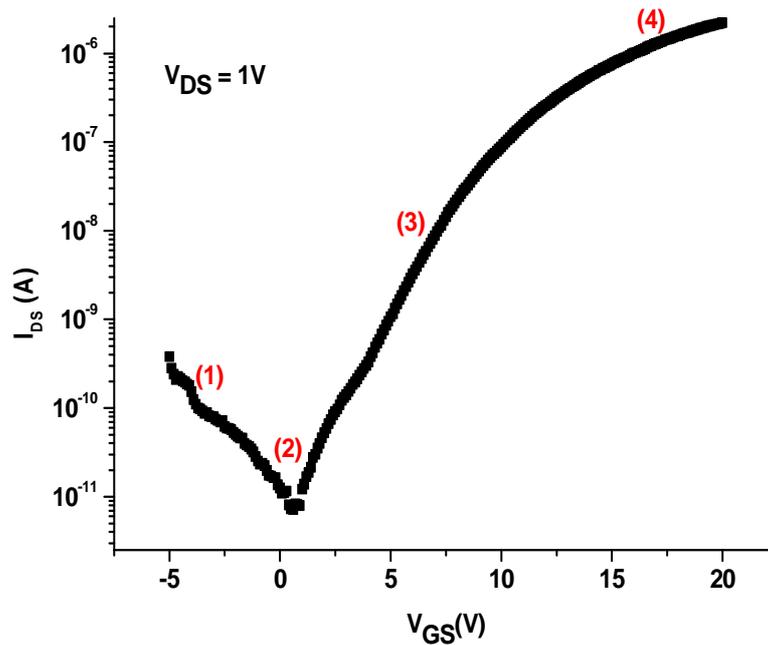


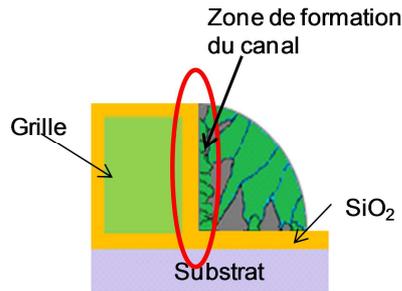
Figure 83 : caractéristique de transfert en échelle linéaire d'un transistor en configuration « step-gate » constitué de 2 nanofils.  $W=140\text{nm}$  et  $L=5\mu\text{m}$  ; (en insert) caractéristique  $g_m=f(V_{GS})$ .



**Figure 84 : caractéristique de transfert en échelle semi-logarithmique d'un transistor en configuration « step-gate » constitué de 2 nanofils.  $W=140\text{nm}$  et  $L=5\mu\text{m}$ .**

Nous pouvons donc déduire les valeurs des paramètres du transistor tels que : la tension de seuil  $V_T = 7,5\text{V}$ , la mobilité  $\mu_{FE} = 86,6 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ , la transconductance maximale  $g_m=332\text{nS}$  ou encore le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}=2,5 \times 10^5$ .

Hormis pour la tension de seuil, ces paramètres sont nettement meilleurs que ceux des transistors « bottom-gate ». En particulier, la valeur nettement plus élevée de la mobilité d'effet de champ peut se justifier par la nature de l'isolant de grille. En effet, l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  est de meilleure qualité que l'interface  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ , notamment grâce à une meilleure qualité de l'oxyde, et à une rugosité de surface de l'oxyde moins importante que celle du nitrure de silicium. De plus, la formation du canal a lieu dans une zone présentant une meilleure structure cristalline (figure 85).



**Figure 85 : vue en coupe schématique d'un nanofil dans le cas d'un transistor en configuration « step-gate ».**

Cependant, il se pose toujours le problème de la qualité cristalline des nanofils. La valeur élevée de la tension de seuil  $V_T$  peut se traduire d'une part, par la forte densité de défauts, présents dans les joints de grains. Elle peut être liée à l'épaisseur importante de la couche d'isolation de la grille (100nm), mais aussi à la qualité cristalline des nanofils (cristallisés ici par SPC (Solid Phase Crystallization)). Afin de réduire la valeur de la tension de seuil et d'augmenter celle de la mobilité, des travaux de thèse sont en cours au laboratoire dont l'étude est la cristallisation induite par catalyse métallique (technique MILC-Metal Induced Lateral Crystallization [92]) de nanofils espaceurs, en vue d'optimiser d'en optimiser la qualité cristalline.

## VII. Conclusion

Tout au long de ce chapitre, nous avons présenté les procédés de fabrication de transistors à base de nanofils de silicium polycristallin avec deux configurations différentes (« bottom-gate » et « step-gate »).

Dans un premier temps, nous avons étudié les paramètres de gravure permettant d'assurer la bonne verticalité de la marche, servant de support à la formation d'espaceurs-nanofils. Ensuite, nous avons synthétisés des nanofils, que nous avons ensuite intégrés comme éléments de canal dans des transistors à effet de champ avec deux configurations différentes.

Les caractérisations électriques de ces transistors ont montré la faisabilité des transistors à effet de champ, même si ces transistors (surtout ceux en configuration « bottom-gate ») présentent de faibles performances nécessitant des améliorations.

La suite de ce manuscrit sera consacrée à l'étude de l'utilisation de ces transistors dans le cadre de la détection d'espèces chimiques ou biologiques électriquement chargées.

## **CHAPITRE 4**

# **LES TRANSISTORS A BASE DE NANOFILS DE SILICIUM POUR LA MESURE DU PH ET LA DETECTION DE L'HYBRIDATION DE L'ADN**

## I. Introduction

Après avoir décrit les étapes de fabrication des transistors à base de nanofils de silicium polycristallin et comparé leurs caractéristiques électriques statiques dans l'air, nous nous sommes fixés comme objectif la démonstration de leur utilisation comme capteurs pour la détections d'espèces chimiques et biologiques.

Dans ce chapitre, nous présentons les protocoles ainsi que les résultats pour la mesure du pH, et pour la détection électronique de l'hybridation de deux brins d'ADN.

## II. Effet de l'ambiance

Dans un premier temps, nous testons l'effet de l'ambiance sur les caractéristiques électriques des transistors, en comparant les caractéristiques de transfert pour des mesures effectuées dans l'air, sous vide et sous azote.

Les résultats présentés par la figure 86 mettent en évidence une diminution du courant  $I_{ON}$ , sous l'effet du vide et de l'azote par rapport à l'air ambiant. En effet, l'air ambiant est majoritairement composé d'azote, d'oxygène et selon les milieux de vapeur d'eau. Or, la molécule de l'eau est connue pour être fortement dipolaire et en même temps réductrice. Les molécules d'eau s'adsorbent donc directement comme des charges positives, ce phénomène est dû à la nature réductrice de ces molécules. D'une manière générale, quand des molécules réductrices s'adsorbent sur la surface d'un matériau, elles donnent à ce matériau des électrons, ce qui crée des charges positives sur la surface du matériau [26].

Par contre, les caractéristiques de transfert sous vide et sous azote sont quasiment identiques. Ceci est interprété par l'absence d'espèces électriquement chargées dans les deux milieux.

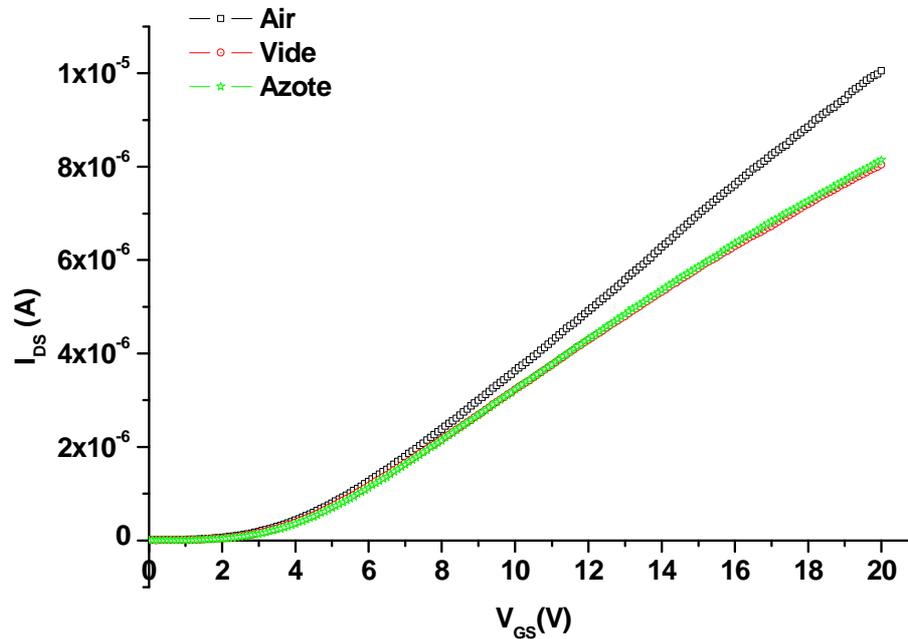


Figure 86 : caractéristique de transfert en échelle linéaire d'un transistor en configuration « step-gate », avec des nanofils encapsulés dans l'air, sous vide et sous azote.

Ces tests préliminaires démontrent que les transistors à base de nanofils de silicium sont sensibles aux espèces électriquement chargées. Cet effet est d'autant plus flagrant que les nanofils sont non encapsulés (silicium polycristallin non recouvert d'oxyde).

### III. Simulation

Nous venons de démontrer que le transistor à nanofils de silicium est sensible aux charges présentes sur la surface extérieure du nanofil. Pour comprendre cet effet, nous avons développé un modèle prenant en compte les spécificités de la structure à nanofils de silicium polycristallin. Ce modèle a été développé avec l'aide d'Anne-Claire Salaün [93-94] et nous l'avons adapté à notre structure. L'objectif est d'expliquer l'influence des charges sur le fonctionnement de notre capteur à base de nanofils de silicium.

### III.1. Résolution numérique de l'équation de Poisson

La résolution numérique bidimensionnelle de l'équation de Poisson permet de calculer le potentiel électrostatique en tout point du maillage en fonction de la tension de grille appliquée. Ce calcul est effectué grâce à une programmation en langage C. La résolution numérique doit tenir compte de tous les paramètres physiques caractérisant la structure : épaisseur des différentes couches, permittivité, travaux de sortie, dopage du silicium etc. Les étapes nécessaires pour résoudre l'équation de Poisson sont présentées en annexe 1 pour faciliter la lecture de ce chapitre.

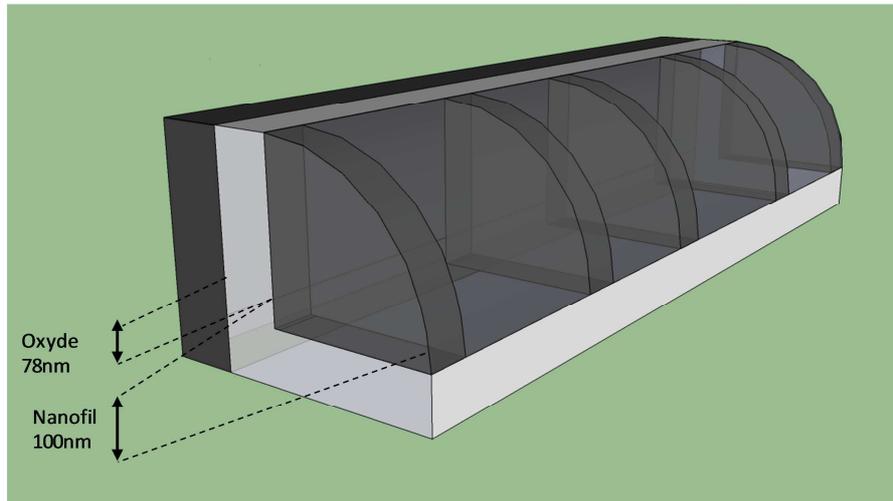
Un maillage spécifique à deux dimensions est adapté à la structure à nanofil en silicium polycristallin et permet de tenir compte des joints de grains dans le silicium polycristallin (taille des grains, tailles des joints de grains, pièges aux joints de grains). A partir du calcul du potentiel, il est possible de déterminer la concentration de porteurs en tout point du nanofil. Il est également possible de calculer la capacité dans la structure en fonction de la tension de grille appliquée et ainsi de tracer la courbe C(V).

L'originalité du modèle est qu'il permet d'estimer l'influence des charges fixes positives ou négatives présentes à la surface extérieure du nanofil sur la répartition spatiale des porteurs libres dans le nanofil, permettant de mieux comprendre l'influence des charges sur le courant du transistor.

### III.2. Modélisation de la structure Métal-Oxyde-SiNW polycristallin

La structure Métal/Oxyde/nanofil de silicium polycristallin est représentée figure 88. Une coupe à deux dimensions est effectuée pour la modélisation. Le silicium polycristallin est formé de grains constitués de cristallites qui ont une structure ordonnée proche de celle du silicium monocristallin. Ces grains sont séparés par des joints de grains, zones hautement désordonnées et très étroites, de l'ordre de quelques nanomètres. Cette séparation entre deux grains de structure est très proche d'une couche de silicium amorphe. Dans notre modèle, la couche de silicium polycristallin est modélisée par une superposition de grains monocristallins (4 grains de 80nm), séparés les uns des autres par des joints de grains perpendiculaires à l'interface oxyde/silicium (figure 87). Ces joints sont affectés d'une

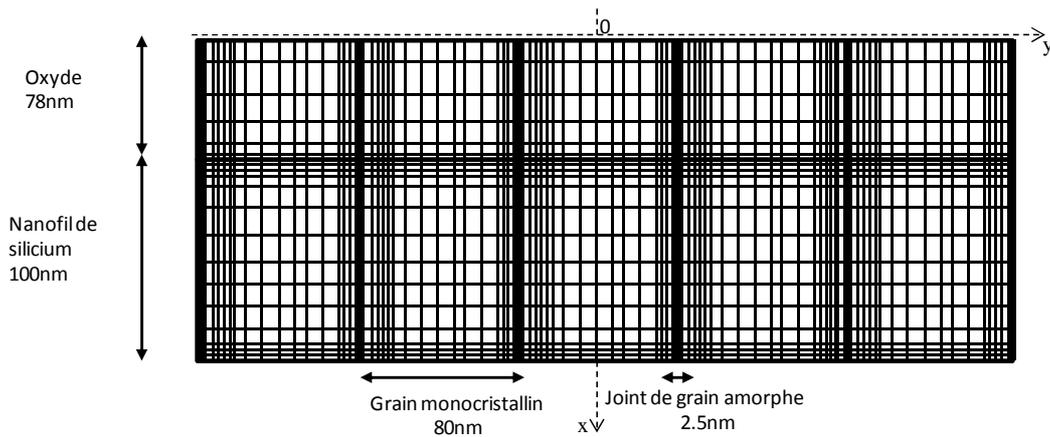
épaisseur de 2,5 nm et supposés constitués de silicium amorphe. Pour les joints amorphes, nous utiliserons un modèle de distributions de pièges présenté en annexe 2, prenant en compte les liaisons pendantes, les queues de bandes et les pièges discrets.



**Figure 87 : Schéma de la structure Métal-Oxyde-SiNW polycristallin. L'oxyde de grille a une épaisseur de 78nm. Le nanofil de largeur est constitué de 4 grains monocristallins (de largeur 80nm) et de 5 joints de grains amorphes (épaisseur 2,5nm). Le nanofil est recouvert d'un oxyde natif de 4nm.**

Le potentiel est calculé à tous les points du maillage. Pour des zones présentant des fortes variations de potentiel, le maillage doit être suffisamment serré pour assurer une bonne précision sur la solution calculée. Nous avons donc choisi un maillage à pas variable.

La figure 88 représente le maillage de la structure. Sur l'axe vertical, le pas est de 1 nm à l'interface oxyde/silicium polycristallin et augmente lorsqu'on s'éloigne de l'interface. Sur l'axe horizontal, chaque joint de grain représente un pas de 1 nm. Le maillage est très serré près des joints de grains et va en s'espacant vers le milieu du grain, afin de traduire les fortes variations de potentiel près des joints de grains.



**Figure 88 : Maillage de la structure: le maillage est très serré près des joints de grains ainsi qu'à l'interface puis s'espace vers le milieu du grain.**

La résolution de l'équation différentielle du second ordre nécessite de connaître le comportement aux frontières du domaine d'étude. La valeur de la solution en un point (i,j) situé sur la frontière sera donné par les conditions aux limites qui sont de deux types : condition de type Dirichlet (consiste à imposer le potentiel pour les points de maillage qui appartiennent au contact de la polarisation) et condition de type Neumann (conditions aux limites sur les bords libres du domaine d'étude).

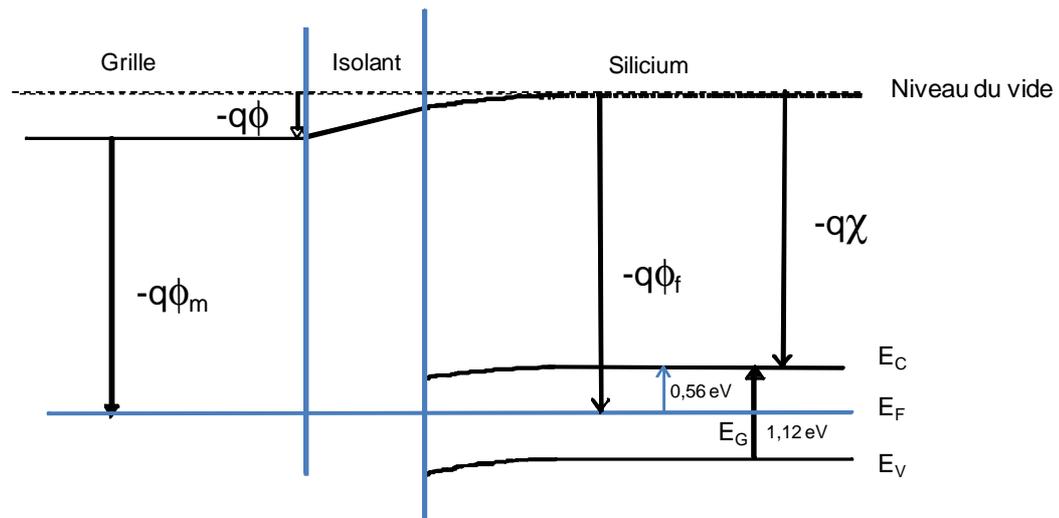
Permittivité relative du silicium	$\epsilon_{si} = 11,7$
Permittivité relative de l'oxyde	$\epsilon_{ox} = 3,82$
Dopage du silicium	$10^{15} \text{ cm}^{-3}$
Travail de sortie de l'aluminium	$\phi_m = 4,1 \text{ eV}$
Affinité électronique du silicium	$\chi = 4,04 \text{ eV}$
Largeur de la bande interdite	$E_g = 1,12 \text{ eV}$
Densité effective d'états dans la bande de conduction	$N_c = 2,8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Densité effective d'états dans la bande de valence	$N_v = 1,04 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

**Tableau 6 : Constantes usuelles à 300K.**

Les paramètres que nous allons faire varier dans la simulation ne concernent que la taille des nanofils et la concentration de charges à la surface du nanofil. Nous fixerons donc les

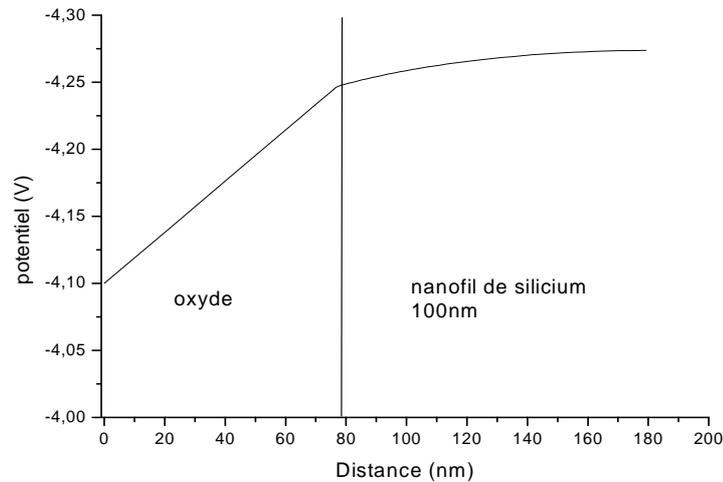
paramètres correspondants à la distribution de pièges aux joints de grains et à l'interface. Les valeurs par défaut sont données en annexe 2.

La représentation schématique du diagramme d'énergie dans la structure Métal (aluminium)/oxyde/nanofil de silicium (non dopé) à l'équilibre thermodynamique est donnée figure 89.



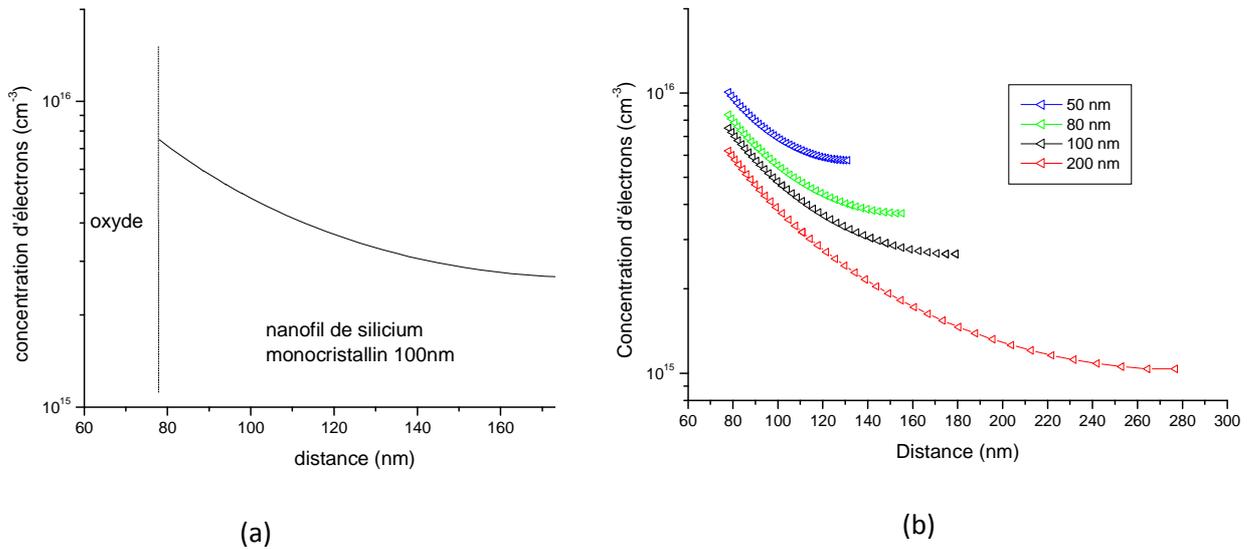
**Figure 89 : Représentation schématique du diagramme des bandes d'énergie du nanofil de silicium (non dopé) à l'équilibre thermodynamique**

L'allure du potentiel électrostatique  $\phi$  à l'équilibre thermodynamique, calculé à partir du modèle, est représenté figure 90. Dans le silicium, la courbure de bandes dans la région voisine de l'interface Si/SiO<sub>2</sub> montre que cette région est appauvrie en trous et enrichie en électrons, conséquence des valeurs de sortie du métal et affinités électroniques. Il y a donc une accumulation d'électrons à l'interface oxyde/silicium à l'équilibre thermodynamique.



**Figure 90 : Potentiel électrostatique dans la structure à l'équilibre thermodynamique suivant la distance  $x$  (en  $y=0$ ).**

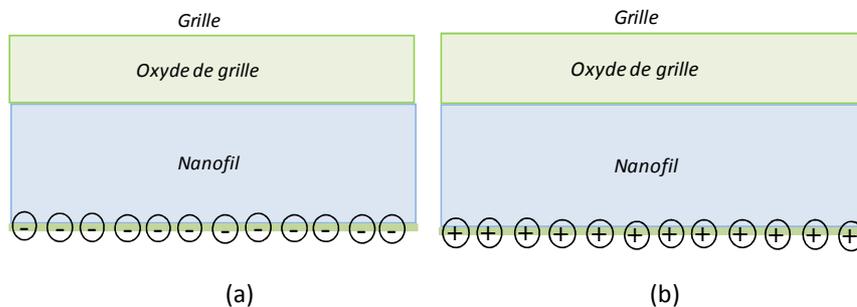
La répartition des électrons à l'équilibre thermodynamique dans le nanofil de silicium de 100 nm est donnée figure 91(a). On observe l'accumulation des électrons à l'interface oxyde/silicium à l'équilibre thermodynamique. On peut remarquer cependant que cette répartition évolue en fonction de la taille du nanofil. Des simulations ont été réalisées pour des nanofils dont la taille varie de 50 à 200nm (figure 91(b)) ; dans tous les cas, nous observons une accumulation de porteurs à l'interface oxyde/semiconducteur avec cependant une augmentation de porteurs lorsque la taille décroît. Pour des nanofils de plus petites tailles (de l'ordre de 10nm), il faudrait tenir compte des effets quantiques. En effet, dans ce cas, le confinement des porteurs engendre une déformation du diagramme de bandes et conduit plus particulièrement à augmenter l'énergie du gap.



**Figure 91 : Répartition des électrons dans un nanofil suivant  $x$  ( $y=0$ ) (a) dans un nanofil de 100nm à l'équilibre thermodynamique et (b) pour différentes tailles de nanofil entre 50 et 200nm.**

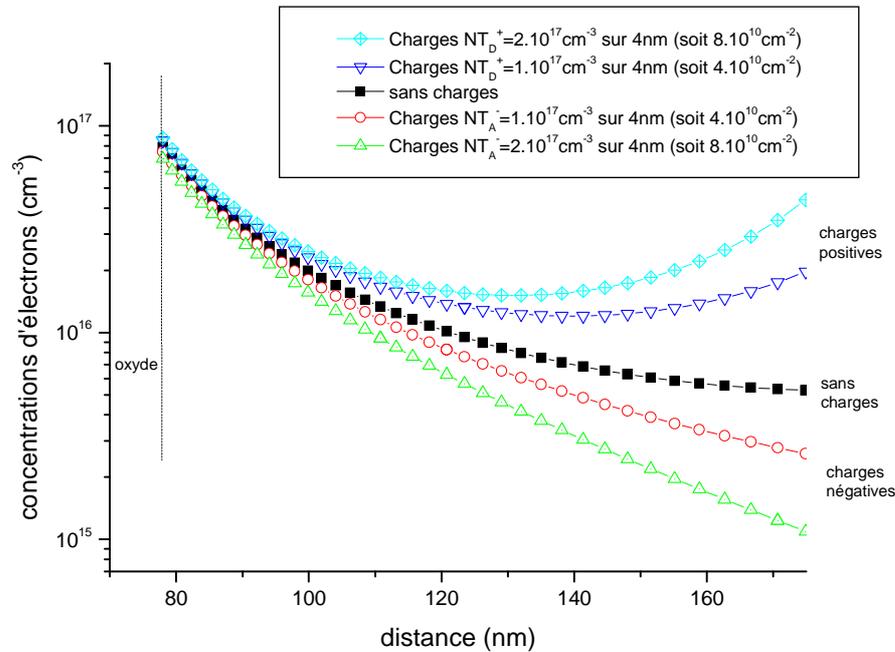
### III.3. Influence des charges à la surface du nanofil

Nous nous sommes intéressés à l'effet des charges positives et négatives présentes à la surface extérieure du nanofil (100nm). Pour cela, des états fixes donneurs ou accepteurs (états pièges positifs ou négatifs) ont été pris en compte dans la simulation. Ces charges sont situées sur la surface extérieure et sur une épaisseur de 4 nm. La figure 92 représente une vue schématique du nanofil en considérant des pièges accepteurs  $NT_A^-$  et des pièges donneurs  $NT_D^+$  (voir annexe 1).



**Figure 92 : (a) représentation schématique des charges a) négatives et b) positives positionnées sur la surface extérieure du nanofil.**

Nous avons simulé la concentration d'électrons dans la structure polarisée à  $V_G=0,5V$  et observé l'influence des charges  $NT_D^+$  et effet des charges  $NT_A^-$  sur la concentration d'électrons, dans un nanofil de 100nm (figure 93).

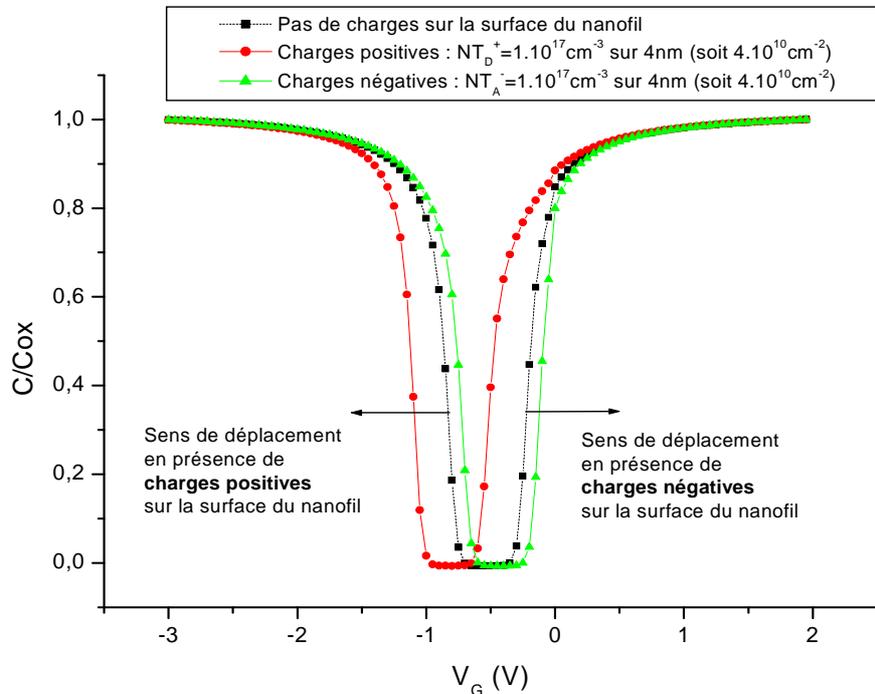


**Figure 93 : effet des charges positives ( $NT_D^+$ ) et des charges négatives ( $NT_A^-$ ) sur la répartition de la concentration en électrons. La structure est ici polarisée à  $V_G=0,5V$ .**

L'influence des charges positives  $NT_D^+$  se traduit par une augmentation des électrons près de la surface externe du nanofil. L'influence des charges négatives  $NT_A^-$  sur la concentration d'électrons quant à elle se traduit par une désertion des électrons dans cette même zone. L'influence des charges se traduit également par un changement de la concentration d'électrons au niveau de l'interface oxyde de grille/nanofil : on observe une légère diminution du nombre d'électrons lorsque des charges négatives sont présentes sur la surface extérieure.

On peut observer sur la figure 94 l'influence de la concentration de ces charges sur la courbe  $C(V)$ . En présence de charges négatives, on observe un décalage de la caractéristique vers les tensions de grille positives (augmentation de la tension de seuil). A l'inverse, en présence de

charges positives, on observe un décalage de la caractéristique vers les tensions de grille négatives (diminution de la tension de seuil).



**Figure 94 : Effet des charges présentes sur la surface extérieure du nanofil sur la caractéristique  $C(V)$  : augmentation de la tension de seuil en présence de charges négatives ( $NT_A^-$ ) et diminution de la tension de seuil en présence de charges positives ( $NT_D^+$ ).**

La présence de charges électriques sur la surface extérieure du nanofil va ainsi avoir une influence sur la caractéristique  $I(V)$ .

En présence de charges positives sur la surface extérieure du nanofil, l'augmentation de la concentration d'électrons au voisinage de la surface du nanofil observée figure 93 conduit à une augmentation du courant.

En théorie classique du transistor MOS, le courant  $I_{DS}$ , en régime linéaire, est lié à la valeur de la capacité de l'oxyde de Grille  $C_{isolant}$  grâce à la relation (13) cf. chapitre 3.

En présence de charges positives sur la surface extérieure du nanofil, la diminution de la tension de seuil implique une augmentation du courant  $I_{DS}$  pour une tension de grille fixe.

Inversement, le courant diminue en présence des charges négatives lié à une diminution de la concentration d'électrons au voisinage de la surface et à une augmentation de la tension de seuil.

#### IV. Les capteurs à base de nanofils de silicium pour la mesure du pH

Dans le cadre de la mesure du pH, nous utiliserons uniquement les transistors en configuration « step-gate », car ces derniers présentent des caractéristiques électriques meilleures et assez stables qui favorisent leur utilisation en milieu liquide.

Les transistors sont protégés par une couche de passivation de nitrure de silicium afin de garantir la qualité des mesures en solutions (figure 81).

Un essai préliminaire est réalisé, et permet de vérifier la bonne isolation de ces transistors. Pour ce faire, une goutte d'eau désionisée est déposée sur le transistor, et sa caractéristique de transfert est mesurée. La figure 95 présente les résultats de cette mesure. Le courant de fuite  $I_G$  est très important pour une tension de grille supérieure à 9V. Pour cette raison, il est judicieux d'étudier le comportement du capteur en deçà de 9V.

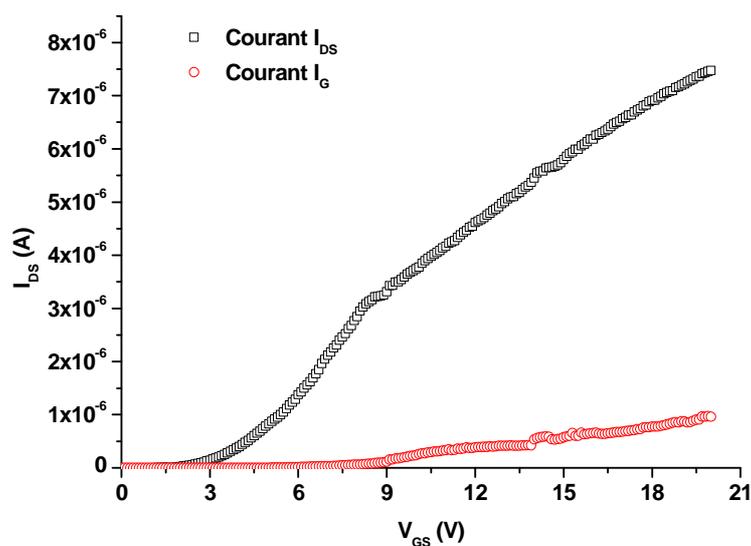


Figure 95 : Caractéristique de transfert d'un transistor dans de l'eau désionisée,  $V_{DS}=1V$ .

#### IV.1. Préparation des solutions

Afin de mener à bien nos mesures, des solutions sont préparées avec différentes valeurs de pH. Ces électrolytes sont réalisés en mélangeant l'acide borique (pour les solutions acides) ou l'hydroxyde de sodium (pour les solutions basiques) avec de l'eau désionisée. Le pH des électrolytes est déterminé grâce à un pH-mètre référencié IQ240, utilisant un ISFET comme sonde.

#### IV.2. Principe de mesure du pH à l'aide de capteurs à base de nanofils de silicium

Le principe de mesure consiste à étudier la variation de la caractéristique de transfert en fonction de la valeur du pH de la solution, pour une tension  $V_{DS}=1V$  (figure 96).

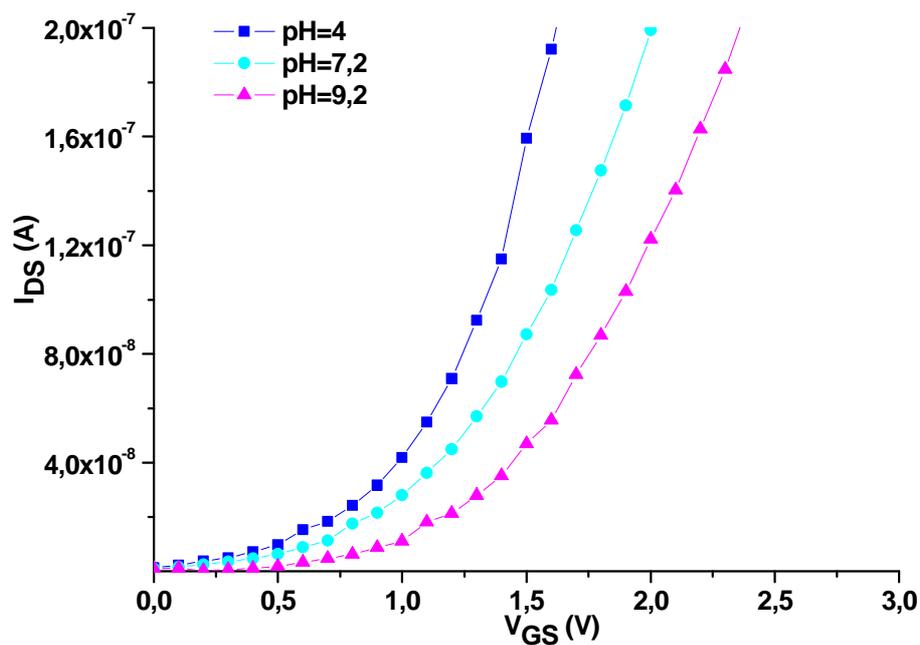


Figure 96 : Evolution de la caractéristique de transfert à différents pH.

Les variations de la caractéristique de transfert sont dues à la présence d'ions  $H_3O^+$  (pH acide), ou d'ions  $OH^-$  (pH basique). Cette caractéristique se déplace alors vers les tensions  $V_{GS}$  positives quand la valeur du pH augmente.

En effet, la quantité d'ions négatifs  $OH^-$  s'accroît avec la valeur du pH, et crée à la surface de l'oxyde de silicium un potentiel négatif proportionnel à la valeur du pH. Ceci a pour effet l'augmentation de la tension de seuil, et une diminution du courant pouvant être due, à la diminution de la concentration des électrons sur la surface des nanofils. Ces résultats sont en corrélation avec ceux de la simulation (voir figure 93).

### IV.3. Calcul de la sensibilité du capteur

Afin d'évaluer la sensibilité du capteur, une valeur  $I_0$  du courant de drain est arbitrairement fixée, et la sensibilité est donnée par l'équation suivante :

$$S = (V_1 - V_2)/(pH_1 - pH_2) \quad (18)$$

Avec  $V_1$  la tension de grille correspondant au courant  $I_0$  pour une solution de  $pH=pH_1$  et  $V_2$  la tension de grille mesurée pour un électrolyte de  $pH= pH_2$ .

Dans le cadre de nos travaux, nous avons fixé de manière arbitraire trois valeurs du courant  $I_{DS}$  : 50 nA, 80 nA et 100 nA ; puis nous avons tracé la courbe représentant la variation de la tension  $V_{GS}$  en fonction de la valeur du pH, pour une tension de polarisation  $V_{DS} = 1V$ . La figure 97 représente cette courbe de variation.

Nous obtenons trois sensibilités différentes  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  correspondant respectivement aux courants 50 nA, 80 nA et 100 nA ; avec  $S_1 = 87$  mV/pH,  $S_2 = 95$  mV/pH et  $S_3 = 103$  mV/pH. La sensibilité du capteur varie selon la valeur du courant, il est donc judicieux de choisir le niveau de courant permettant d'obtenir une sensibilité optimale. Néanmoins, ces valeurs de sensibilité sont nettement plus élevées, comparées à celle des ISFETs classiques qui possèdent une sensibilité maximale de 60 mV/ pH. Toutefois, celles-ci ne peuvent être considérées comme une référence absolue, dans la mesure où la reproductibilité des transistors « step-gate » à plus grande échelle, n'a pas été démontrée.

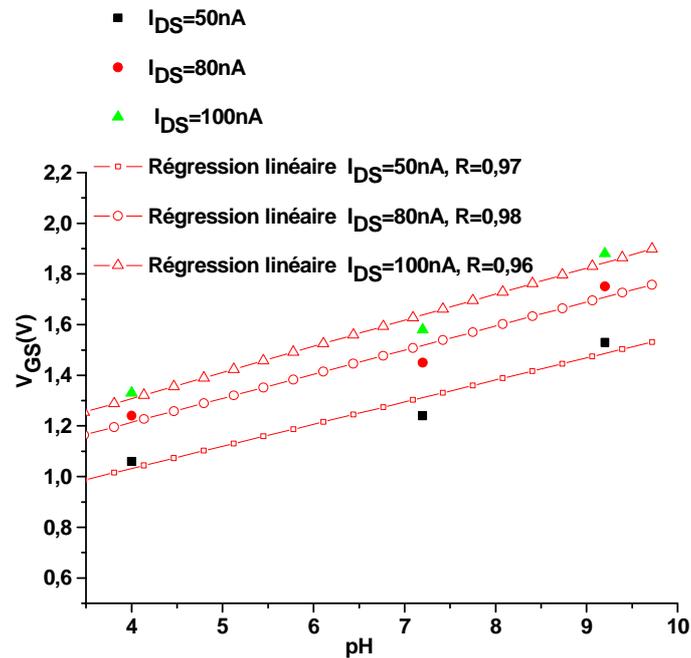


Figure 97 : Sensibilité au pH d'un capteur à base de nanofils de silicium

Une hypothèse permettant d'expliquer ces valeurs de sensibilité élevées est tirée des travaux de Schönenberger et al.[95], qui pourrait expliquer ce phénomène comme étant un effet d'amplification capacitif.

En effet, en admettant que les variations de charges (dans le canal) dues aux variations sont du même ordre de grandeur que celles induites par les variations de charges dans l'électrolyte en surface du nanofil alors :

$$\delta Q = C_{oxBOT} \delta V_{GS} \sim q C_{oxTOP} \delta pH \quad (19)$$

Avec :

$C_{oxBOT}$  : la capacité de l'oxyde isolant de grille,

$C_{oxTOP}$  : la capacité de la couche de l'oxyde d'encapsulation des nanofils.

Par conséquent la sensibilité mesurée vérifie :

$$S = \frac{\Delta V_T}{\Delta pH} \propto \frac{\delta V_{GS}}{\delta pH} \sim \frac{C_{oxTOP}}{C_{oxBOT}} \quad (20)$$

Ce qui revient à dire que :

$$S = S_0 \frac{C_{oxTOP}}{C_{oxBOT}} \quad (21)$$

Où  $S_0$  représente la sensibilité intrinsèques du capteur.

Or, dans notre cas,  $\frac{C_{oxTOP}}{C_{oxBOT}} = \frac{S_{oxBOT}}{S_{oxTOP}} \approx 2,1$  (oxyde de grille et d'encapsulation de même épaisseur), ainsi les valeurs des sensibilités intrinsèques du capteur sont alors : 41,1 mV/pH, 45,23 mV/pH et 49 mV/pH. Ces valeurs sont alors inférieures à la limite nernstienne.

Cela suggère qu'avec ce type de capteur, pour avoir une grande sensibilité il faudrait un oxyde plus mince que l'oxyde de grille et une surface d'échange du nanofil plus importante.

Dans le but d'obtenir une réponse linéaire, certains auteurs comme Lieber et al [69] ont réalisé une fonctionnalisation des nanofils grâce à l'APTES (cf. chapitre 1 figure 11). Cette modification d'état de surface produit la présence de groupements amines et hydroxyle sur la surface des nanofils, et permettrait de « linéariser » les différentes variations de charges en surface.

Après chaque mesure, les transistors sont rincés à l'eau désionisée pendant 10 secondes, séchés puis caractérisés. Le suivi des caractéristiques de transfert après rinçage, nous permet de constater la stabilité de la réponse des transistors. La figure 98 montre les caractéristiques de transfert du même transistor à l'air, puis après le rinçage.

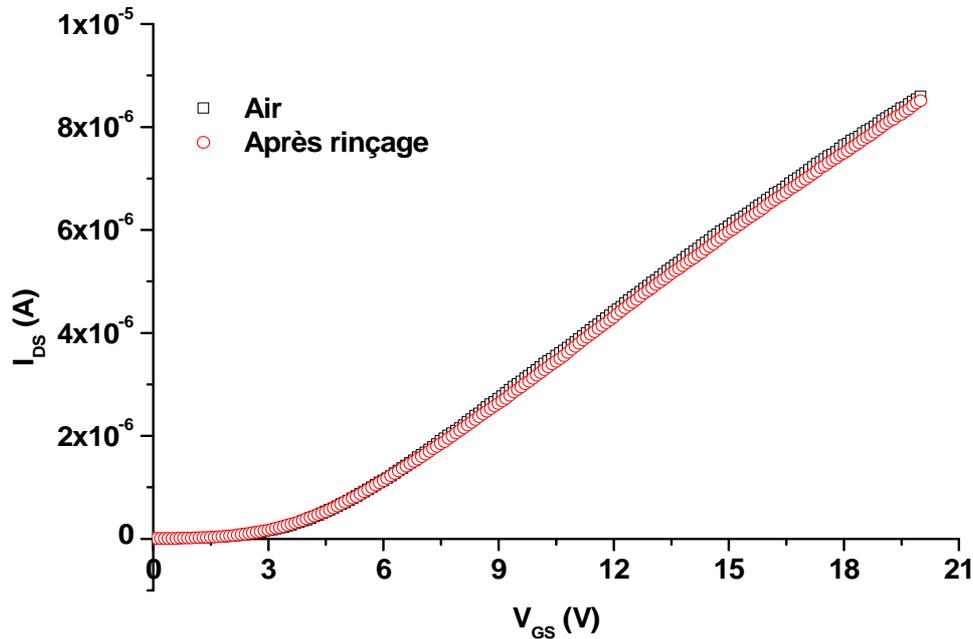


Figure 98 : Caractéristiques de transfert du transistor à l'air avant mesure du pH et à l'air après chaque rinçage, avec  $V_{DS}=1V$ .

## V. Protocole de détection de l'hybridation de l'ADN à l'aide de transistor à base de nanofils de silicium

### V.1. Description du protocole de détection

Il est primordial de réaliser des traitements, permettant de modifier la composition chimique de la couche d'encapsulation des nanofils (oxyde de silicium). Il s'agit alors de soumettre les transistors fabriqués à divers traitements qui rendront possibles l'immobilisation ou le greffage des brins d'ADN sur les nanofils. La nature de la fonctionnalisation permettant de définir la sélectivité du capteur, le greffage des brins d'ADN est réalisé grâce à des liaisons covalentes. Cette technique permet de fixer les brins d'ADN sonde sur la surface du capteur par le biais de liaisons chimiques. Il faut donc faire usage d'un agent de fixation tel que le glutaraldéhyde, qui participe au greffage (fixation des protéines) du biorécepteur sans pour autant créer des interactions chimiques. Le greffage

covalent peut aussi être réalisé par silanisation. Il s'agit d'une méthode qui permet le greffage d'une molécule organique, sur une surface de silice au travers de liaisons covalentes.

Après le traitement de surface, les sondes d'ADN sont fixées sur la zone active du transistor. La caractéristique de transfert est alors relevée et utilisée comme mesure de référence.

La présence d'une solution contenant les cibles d'ADN donne lieu à deux cas de figure :

- Les cibles sont complémentaires aux sondes fixées, il se produit alors une hybridation sonde/cible. Une nouvelle mesure de la caractéristique de transfert permet de constater une variation de celle-ci.
- Les cibles ne sont pas complémentaires aux sondes fixées, l'hybridation est impossible. En conséquence, la caractéristique de transfert reste inchangée.

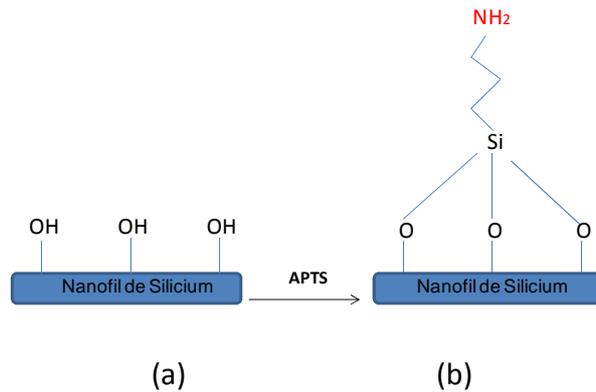
## V.2. La fonctionnalisation de surface

Le protocole de fonctionnalisation est établi selon une étude menée par Aurélie Girard [30] en collaboration avec l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR UMR 6226).

### V.2.1. La silanisation par APTES

L'APTES ou encore APTS (3-Amino Propyl Triméthoxy Silane) de formule chimique  $C_9H_{23}NO_3Si$  est le premier agent de greffage utilisé. L'atome de silicium présent dans la molécule d'APTES va donc effectuer une liaison chimique avec l'oxygène du groupement hydroxyde, présent sur la couche active (oxyde de silicium). Avant le dépôt de l'APTES, les plaques sont chauffées à 100°C pendant une heure. Cette étape permet d'éliminer les molécules d'eau adsorbées en surface, ce qui favorise l'accessibilité des sites SiOH par l'APTES.

Une fois le séchage effectué, les échantillons sont immergés dans une vapeur d'APTES pendant cinq minutes à température ambiante. Ils sont enfin remis à chauffer à 100°C pendant une heure. La figure 99 illustre l'état de surface des nanofils de silicium recouvert d'une couche d'oxyde de silicium (figure 99 (a)), et après le dépôt d'APTES (figure 99 (b)), permettant d'avoir un groupement amine, étape préalable au dépôt de glutaraldéhyde.

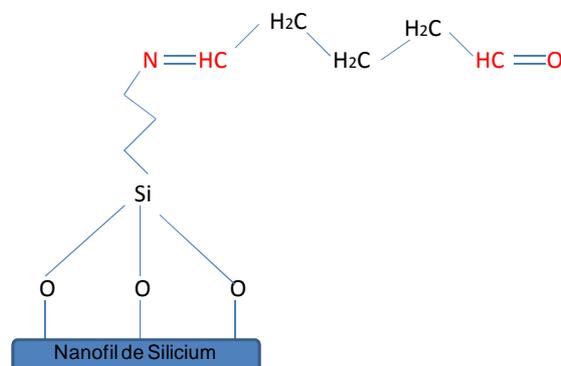


**Figure 99 : (a) état de surface des nanofils encapsulés par une couche d'oxyde de silicium ; état de surface des nanofils après silanisation favorisant la présence d'un groupement amine NH<sub>2</sub>.**

### V.2.2. Le dépôt de glutaraldéhyde

Le glutaraldéhyde de formule brute C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> est un agent de greffage utilisé en biologie pour l'immobilisation des protéines. La fixation du glutaraldéhyde est possible grâce à son groupement aldéhyde (-COH) qui va effectuer une liaison chimique avec le groupement amine (-NH<sub>2</sub>) de l'APTES (figure 100).

Le protocole de greffage du glutaraldéhyde consiste à soumettre les substrats à fonctionnaliser dans un dessiccateur contenant du glutaraldéhyde sous forme liquide. Cette opération dure 12 heures au bout desquelles, le glutaraldéhyde va s'évaporer et se déposer sur les substrats à température ambiante. A ce stade, l'état de surface des nanofils est prêt pour le greffage des sondes d'ADN.



**Figure 100 : Etat de surface des nanofils fonctionnalisés après dépôt de glutaraldéhyde.**

### V.3. L'accrochage de la sonde par liaison covalente

Les séquences d'ADN utilisées dans le cadre de nos travaux, sont synthétisées par la société EUROFINs MWG OPERON et livrées sous forme lyophilisée.

#### V.3.1. Préparation de la sonde

Nous utilisons le PBS (Phosphate Buffered Saline), solution tampon de pH quasi neutre (pH=7,4) pour diluer l'ADN lyophilisé sans pour autant le dénaturer, ceci nous permet aussi d'obtenir différentes concentrations.

L'ADN sonde utilisé comporte 25 bases et un groupement amine ( $\text{NH}_2$ ), il est défini par la séquence suivante :  $\text{NH}_2\text{-5}'\text{-TCA-ATC-TCG-GGA-ATC-TCA-ATG-TTA-G-3}'$ .

#### V.3.2. Le greffage de la sonde

Une fois dilués, les brins d'ADN sonde sont déposés sur les nanofils préalablement fonctionnalisés. Le groupement amine présent dans l'ADN va réagir avec le groupement aldéhyde restant du glutaraldéhyde. Les sondes se retrouvent ainsi accrochées à la surface du nanofil de silicium (figure 101). Le temps de fixation des sondes est d'une heure à température ambiante. Le dispositif est ensuite rincé au PBS afin d'éliminer les sondes non greffées.

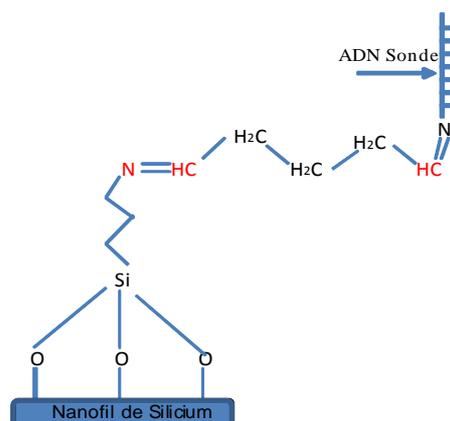


Figure 101 : Greffage du brin d'ADN sonde grâce à la réaction entre le groupement amine ( $\text{NH}_2$ ) de la sonde et le groupement aldéhyde ( $-\text{COH}$ ).

#### V.4. Hybridation sonde /cible

Les séquences d'ADN cible sont les suivantes :

- Cible complémentaire 5'-CTAAGAGATTGAGATTCCCGAGATTGA-3'
- Cible non complémentaire 5'-TAAAGCCCAGTAAAGTCCCCCACC-3'

Les brins d'ADN cible sont aussi reçus sous formes lyophilisés et dilués à l'aide du PBS. Une goutte de cette solution est déposée sur la surface, où les sondes ont été préalablement greffées. Il se produit alors une hybridation (reconnaissance du brin complémentaire) entre la sonde et la cible (Figure 102).

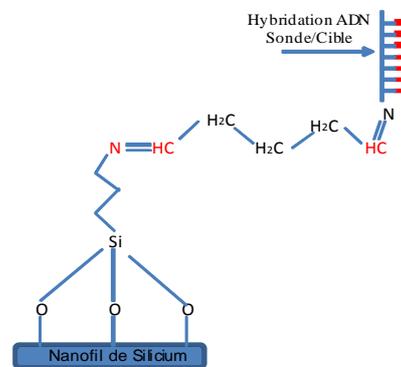


Figure 102 : Hybridation de la sonde avec la cible complémentaire.

#### V.5. Validation du protocole de détection

Afin de valider le protocole d'accrochage des sondes ainsi que d'hybridation de deux brins complémentaires, des tests en fluorescence sont effectués.

Pour cela, nous utilisons des substrats de verre afin d'obtenir une meilleure qualité de l'image. Ces substrats sont recouverts d'une couche d'oxyde de silicium, déposé par la technique APCVD. Cette couche est ensuite fonctionnalisée selon le protocole présenté au paragraphe V.2.

L'ensemble des visualisations est effectuée au sein de la plateforme de recherche en biologie et santé BIOSIT (Université de Rennes 1). Ces observations se font grâce à un microscope confocal permettant l'analyse de fluorescence (SPS de chez Leica).

### V.5.1. Validation de l'accrochage des sondes

Pour la validation de l'accrochage des sondes, nous utilisons des brins d'ADN dont l'extrémité est pourvue de fluorescéine. La séquence sonde utilisée dans ce cas est : NH<sub>2</sub>-5'-TCA-ATC-TCG-GGA-ATC-TCA-ATG-TTA-G-3'-flu. Le greffage de la sonde d'ADN induit alors la fixation du fluorochrome tel que l'illustre la figure 103. Ce dernier peut alors être observé à l'aide du microscope confocal.

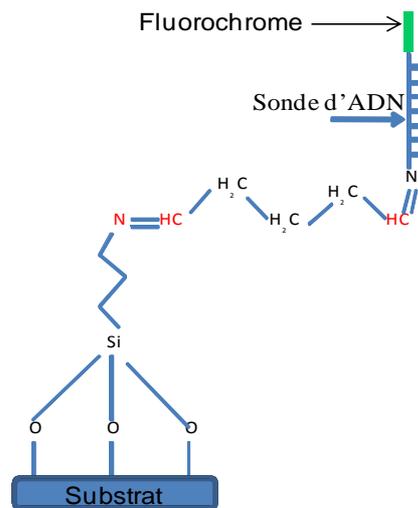
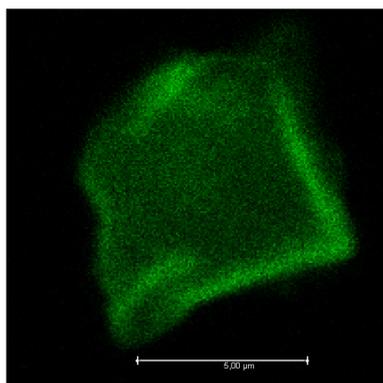
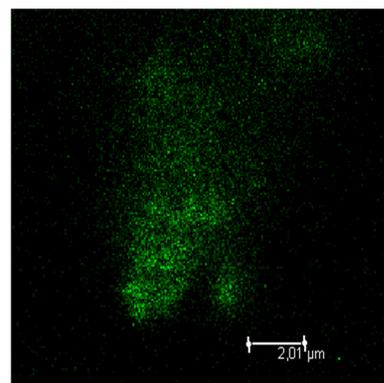


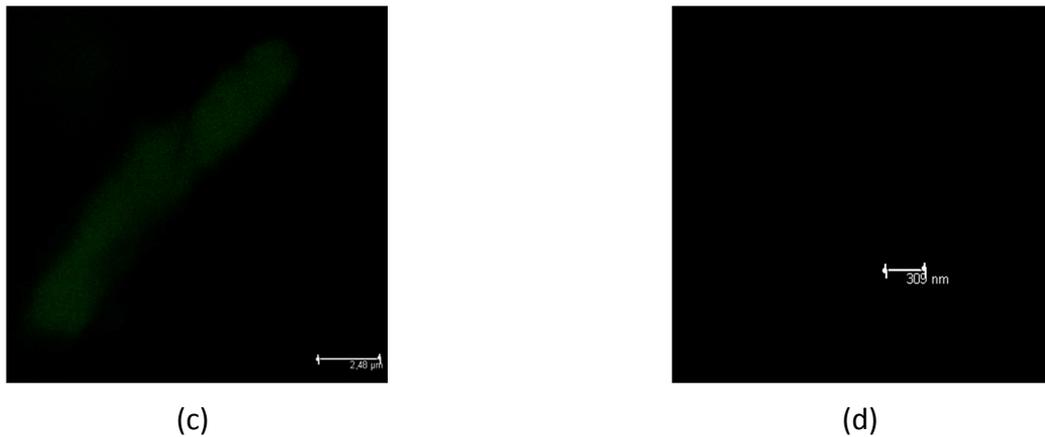
Figure 103 : Illustration d'une structure sur laquelle est accrochée une sonde d'ADN comportant à son extrémité un fluochrome.



(a)



(b)



**Figure 104 : Observation de la fluorescence synonyme de l'accrochage des sondes pour différentes concentrations : (a) 22  $\mu\text{M}$ , échelle 5  $\mu\text{m}$  ; (b) 11,5  $\mu\text{M}$ , échelle 2,01  $\mu\text{m}$ ; (c) 2,8  $\mu\text{M}$ , échelle 2,48  $\mu\text{m}$ ; (d) sans sonde, échelle 309 nm.**

La figure 104 montre les images obtenues sur une surface d'oxyde de silicium préalablement fonctionnalisée, pour des concentrations de sondes différentes (respectivement : 22  $\mu\text{M}$ , 11,5  $\mu\text{M}$ , 2,8  $\mu\text{M}$  et un blanc). Les « zones vertes » sont le résultat de la réponse lumineuse des fluorochromes. Ceci traduit la présence effective des sondes d'ADN sur la surface fonctionnalisée.

Nous pouvons constater la diminution de l'intensité lumineuse en fonction de la concentration de la solution déposée.

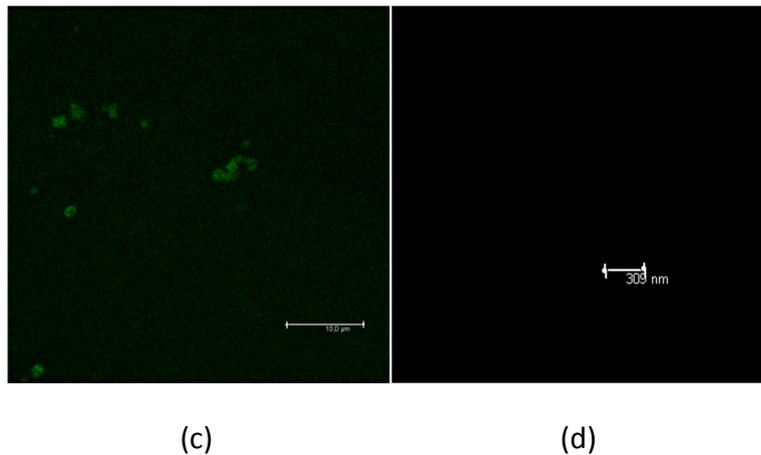
Ces résultats nous permettent donc de valider le protocole d'accrochage des sondes, sur une surface d'oxyde de silicium (encapsulant des nanofils) fonctionnalisée par l'APTES et le glutaraldéhyde.

### **V.5.2. Validation de l'hybridation**

Cette étape a pour but la vérification de l'hybridation effective entre deux brins d'ADN complémentaires.

L'accrochage des sondes ayant déjà été vérifié, nous utilisons des brins d'ADN cibles fluorescents et des brins d'ADN sondes non fluorescents (figure 105).





**Figure 106 : Observation de la fluorescence synonyme de l'hybridation sonde/cible pour différentes concentrations de cible : (a) 22  $\mu\text{M}$ , échelle 30  $\mu\text{m}$  ; (b) 1 nM, échelle 20  $\mu\text{m}$  ; (c) 10 pM, échelle 10  $\mu\text{m}$  ; (d) sans cible, échelle 309 nm.**

La figure 106 montre les images acquises sur des surfaces d'oxyde silicium fonctionnalisées. Nous retrouvons les « zones vertes » qui traduisent la présence de fluorochromes, et prouvent ainsi que le phénomène d'hybridation a bien eu lieu.

Ces observations de fluorescence permettent non seulement de valider le protocole de fonctionnalisation de surface de l'oxyde de silicium, mais aussi de vérifier l'accrochage de la sonde sur cette surface ainsi que l'hybridation entre la sonde et la cible pour les trois concentrations étudiées.

## VI. Détection électronique de l'hybridation de l'ADN

La détection électronique de l'hybridation de l'ADN est rendue possible par la présence d'espèces négativement chargées présentes dans l'ADN. Ainsi, la présence de brins d'ADN à la surface des nanofils, utilisés comme éléments de canal du transistor, produit un apport de charges, qui fait varier les caractéristiques électriques du transistor correspondant. L'apport de charges négatives issues des groupes phosphate de l'ADN à la surface des nanofils, joue le rôle de grille chimique qui exerce un champ électrique. Il en découle donc une modulation de la conductance du canal du transistor, et par conséquent un changement de la valeur de

la tension de seuil. Ceci explique donc la variation de la caractéristique de transfert avec une « translation » par rapport à la caractéristique de référence.

Afin de détecter électriquement l'hybridation de l'ADN, le protocole utilisé est le suivant :

- La première étape consiste à accrocher les brins d'ADN sonde par le procédé décrit précédemment (paragraphe V.2.). Après une période d'incubation d'une heure, le dispositif est rincé au PBS, puis mis à sécher. La caractéristique de transfert du transistor est relevée. Cette mesure est utilisée comme référence par la suite.
- La seconde étape consiste à déposer une goutte de brins d'ADN cible. Le dispositif est rincé au PBS et séché après une heure d'incubation, le transistor est à nouveau caractérisé. La caractéristique de transfert révèle alors une variation du niveau de courant si la cible utilisée est complémentaire. En cas de non complémentarité sonde/cible, la deuxième caractéristique relevée est identique à la référence.
- La désybridation de deux brins d'ADN s'effectue en plongeant les dispositifs dans un bécher d'eau à 90°C pendant cinq minutes. La désybridation a pour but d'éliminer la cible. La nouvelle caractéristique de transfert devrait donc être semblable au signal de référence (dans l'hypothèse où les liaisons covalentes ne sont pas cassées, et que la sonde reste bien accrochée à la surface).

L'ensemble des mesures est effectué à l'air ambiant, afin de satisfaire le cahier des charges donné par les biologistes. Ceci permet de simplifier le mode de détection.

## **VI.1. Détection électronique à l'aide de transistor en configuration « Bottom-gate »**

### **VI.1.1. Immobilisation de la sonde**

La caractéristique de transfert d'un transistor en configuration « bottom-gate » est mesurée après greffage de la sonde, et permet déjà de constater une variation de celle-ci (figure 107). La présence de sondes d'ADN à la surface des nanofils crée un apport de charges négatives. Il en résulte un décalage de la caractéristique de transfert vers les tensions de grille positives. Ce résultat est conforme à celui obtenu en simulation.

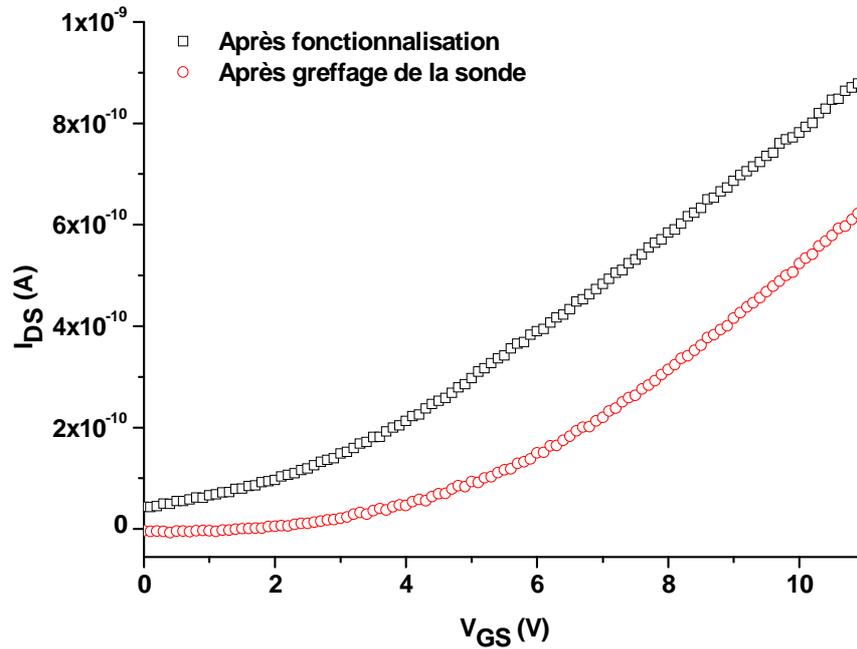


Figure 107 : Caractéristique  $I_{DS}$ - $V_{GS}$  d'un transistor en configuration « Bottom-gate » à base de 16 nanofils de silicium fonctionnalisés de longueur  $L = 3\mu\text{m}$  et de rayon  $r=70\text{nm}$ . (□) Après fonctionnalisation ; (○) après greffage de la sonde ;  $V_{DS} = 1\text{V}$ .

### VI.1.2. Hybridation de la cible complémentaire

La figure 108 représente une détection ainsi réalisée avec un transistor à base de nanofils de silicium en configuration « bottom-gate ».

Nous remarquons une « translation » de la caractéristique de transfert vers les tensions de grille positives. Nous traduisons cette variation par la détection de l'hybridation de sonde et cible complémentaires. La concentration de la solution contenant les cibles d'ADN est de 1pM.

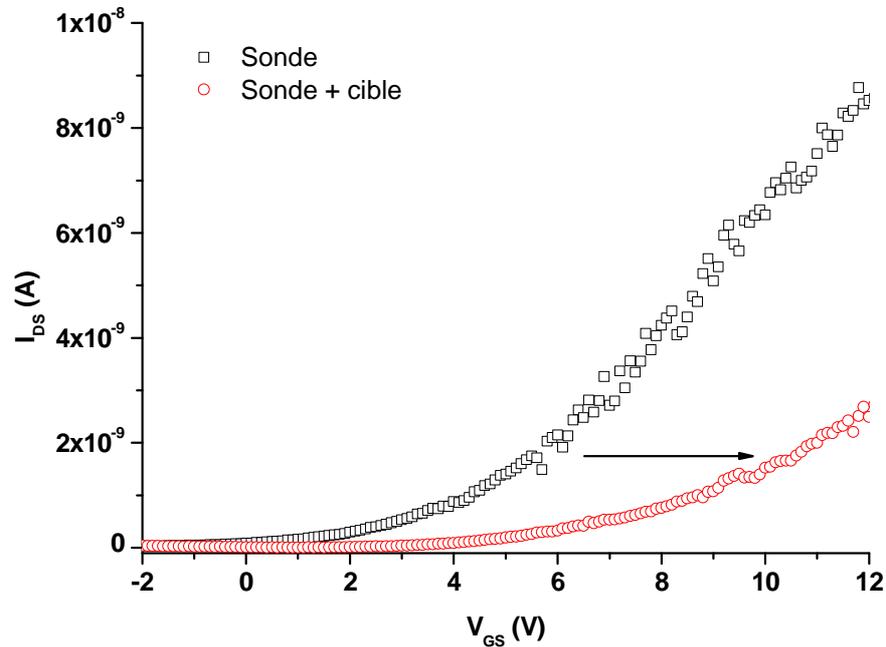


Figure 108 : Caractéristique  $I_{DS}$ - $V_{GS}$  d'un transistor en configuration « Bottom-gate » à base 16 nanofils de silicium fonctionnalisés de longueur  $L = 3\mu\text{m}$  et de rayon  $r=70\text{nm}$ . □ ( ) en présence de la sonde ; (○) après hybridation de la cible ;  $V_{DS}=1\text{V}$ .

### VI.1.3. Apport d'une cible non complémentaire

Afin de vérifier la détection effective de l'hybridation du complexe sonde et de la cible complémentaire, nous effectuons un test cette fois avec des séquences de cibles non complémentaires. Une mesure de la caractéristique de transfert montrée par la figure 109, permet de constater que le signal de référence demeure inchangé. Le biocapteur à base de transistor « bottom-gate » est donc capable de discriminer clairement la présence de la cible complémentaire.

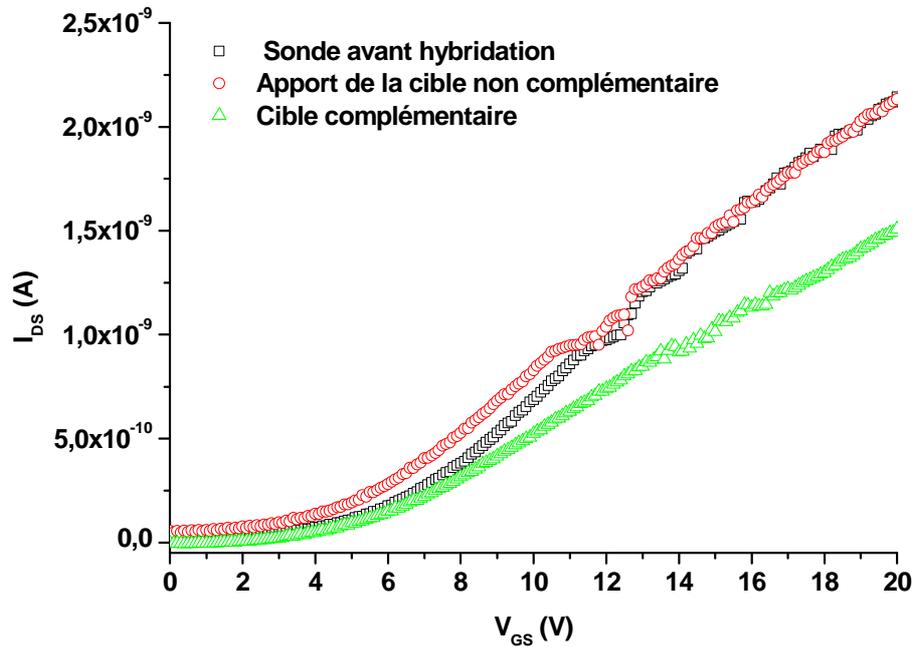


Figure 109 : Caractéristique  $I_{DS}$ - $V_{GS}$  d'un transistor en configuration « Bottom-gate » à base 16 nanofils de silicium fonctionnalisés de longueur  $L = 3\mu\text{m}$  et de rayon  $r=70\text{nm}$ . (□) sonde avant hybridation ; (○) après apport de la cible non complémentaire ; (△) après hybridation sonde/ cible ;  $V_{DS}=1\text{V}$ .

#### VI.1.4. La déshybridation

Après l'hybridation, le biocapteur est immergé pendant cinq minutes, dans un bécher d'eau désionisée chauffée à  $90^{\circ}\text{C}$ . Cette étape favorise la déshybridation entre les séquences sonde et cible. Une nouvelle mesure de la caractéristique de transfert, montre le recouvrement du signal de référence (figure 110).

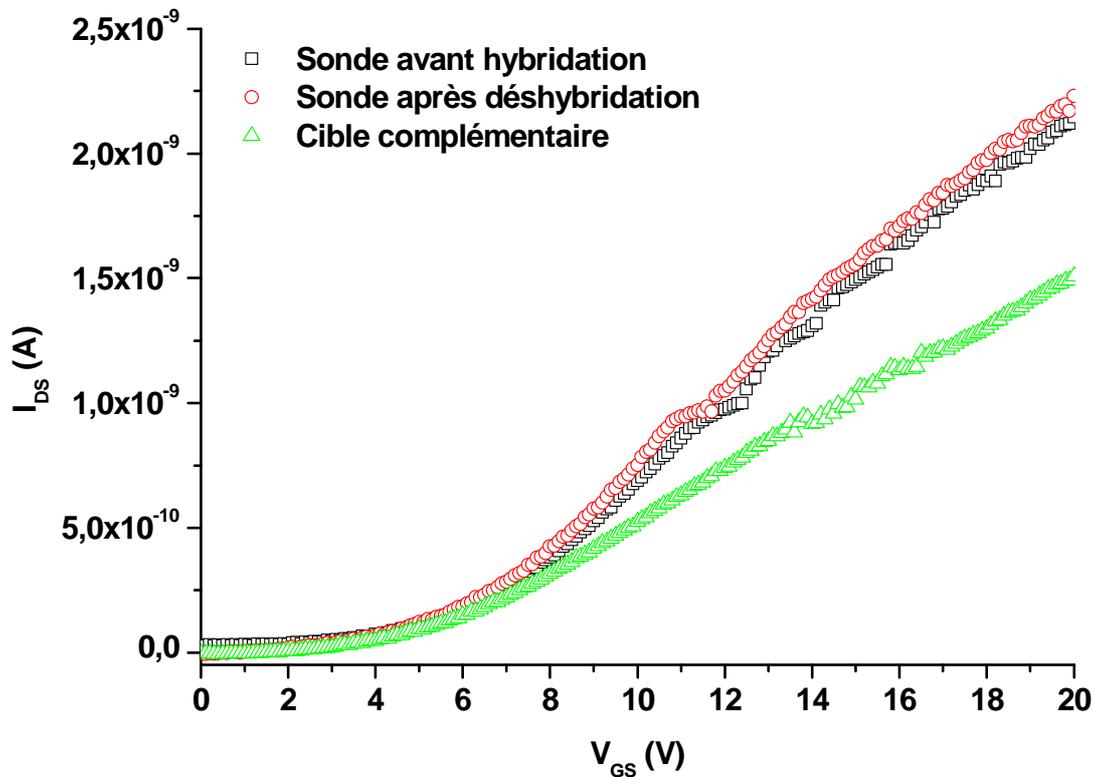


Figure 110 : Caractéristique  $I_{DS}$ - $V_{GS}$  d'un transistor en configuration « Bottom-gate » à base 16 nanofils de silicium fonctionnalisés de longueur  $L = 3\mu\text{m}$  et de rayon  $r=70\text{nm}$ . ( $\square$ ) sonde avant hybridation ; ( $\circ$ ) après apport de la cible non complémentaire ; ( $\Delta$ ) après hybridation sonde/ cible ;  $V_{DS}=1\text{V}$ .

Ces résultats font acte de preuve de concept. Cependant, la médiocrité des performances électriques des transistors à base de nanofils de silicium en configuration « Bottom-gate », n'a pas permis le développement de biocapteurs avec des mesures reproductibles.

## VI.2. Détection électronique à l'aide de transistor en configuration « Step-gate »

### VI.2.1. Hybridation sonde/ cible

Comme pour les transistors en configuration « bottom gate », les mesures des caractéristiques de transfert montrent un décalage vers les tensions de grille positives après

apport de la cible (figure 111). La concentration de la solution contenant les cibles d'ADN est de 10fM.

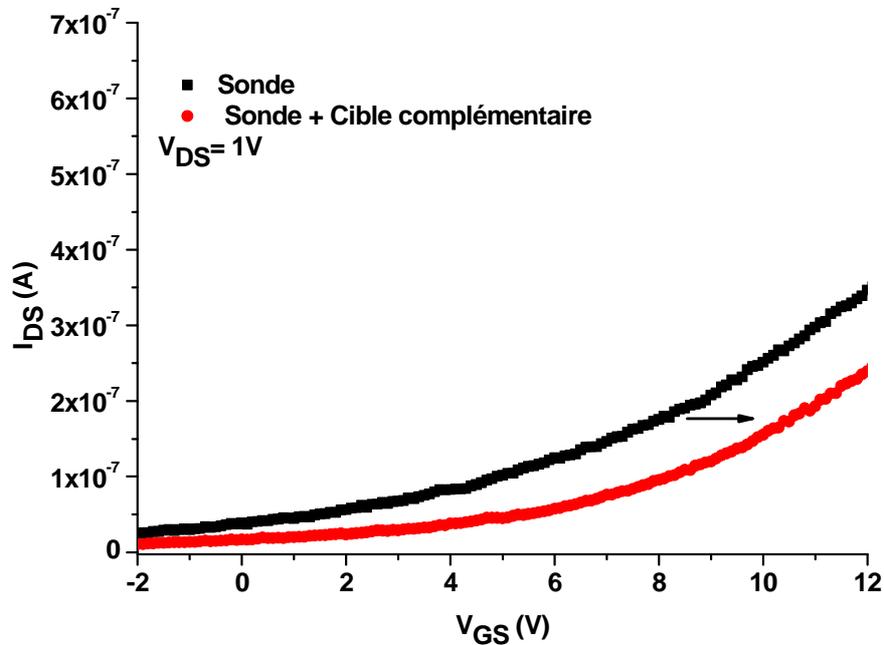


Figure 111 : Caractéristique  $I_{DS}$ - $V_{GS}$  d'un transistor en configuration « Step-gate » à base de 8 nanofils de silicium fonctionnalisés de longueur  $L = 3\mu\text{m}$  et de rayon  $r=70\text{nm}$ . ( $\square$ ) après immobilisation de la sonde; ( $\circ$ ) après hybridation cible/ sonde ;  $V_{DS}=1\text{V}$ .

### VI.2.2. Etude de la sensibilité du biocapteur

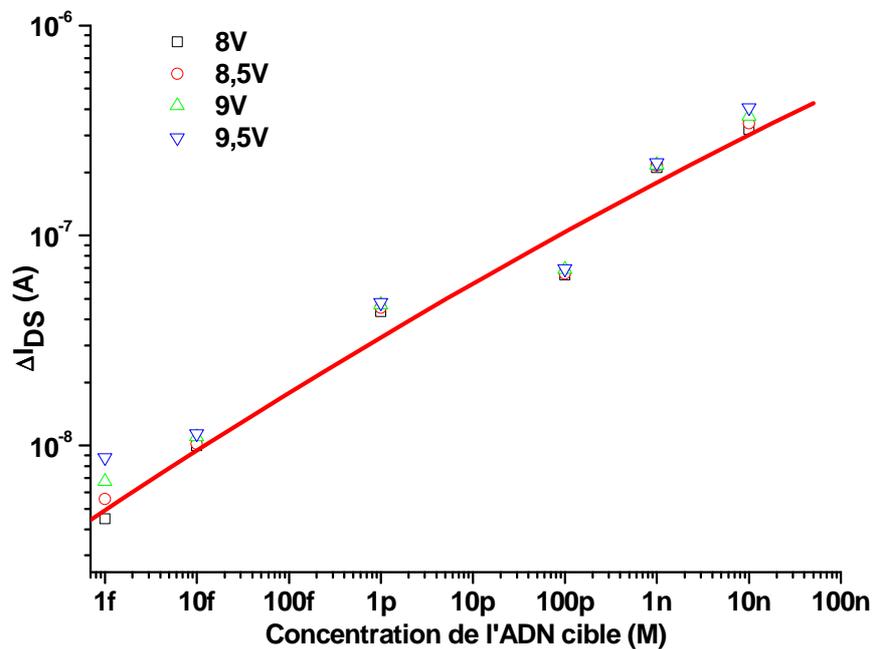
Une étude est alors réalisée sur divers transistors afin de déterminer la gamme de concentration de séquences cible pour être détectée par ces biocapteurs. La démarche consiste à détecter l'hybridation pour différentes concentrations de cible (gamme variant de 10nM à 1fM). Pour cela :

- pour  $V_{GS}$  fixée, nous calculons la différence du niveau de courant  $I_{DS}$  de la caractéristique de transfert avant et après hybridation sonde/cible et ce pour différentes concentrations de la cible.

La figure 112 montre l'évolution de la variation du courant drain-source,  $\Delta I_{DS} = |I_{DS \text{ sonde}} - I_{DS \text{ cible}}|$  pour différentes quatre valeurs de tension de grille (8V, 8,5V, 9V et 9,5V), de transistors à

base de nanofils de silicium en configuration « Step-gate », et pour six concentrations différentes. Etant confrontés à des problèmes de reproductibilité, les résultats présentés ici correspondent à des valeurs normalisées, issues de différents transistors dont les nanofils présentent la même longueur.

Nous constatons que l'évolution de la différence de courant  $\Delta I_{DS}$ , en fonction de la concentration des séquences cibles est quasi linéaire (coefficient de régression  $R = 0,97$ ).



**Figure 112 : Evolution de la variation du courant  $I_{DS}$  en fonction de la concentration pour un nanofil de silicium de longueur  $L=3\mu\text{m}$  et de rayon  $r=70\text{ nm}$ .**

Cette étude nous permet de déterminer une limite de détection à 1 fM. Cette limite est comparable à celles obtenues par d'autres auteurs 167fM [96], ou 1fM [85]

## VII. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons montré l'aptitude de nos transistors à détecter les espèces électriquement chargées. Les divers résultats obtenus sont en corrélation avec ceux issus de la simulation.

Dans un premier temps, les transistors en configuration « step-gate » sont utilisés dans le cadre de la mesure du pH.

Ensuite, le protocole de détection de l'hybridation de l'ADN à l'aide de transistors à base de nanofils de silicium. Ce protocole a ensuite été validé grâce à l'observation de la fluorescence, avec l'utilisation de brins d'ADN comportant de la fluorescéine à leur extrémité.

La détection électronique de l'hybridation de l'ADN est effectuée à l'aide de transistors réalisés à partir de deux configurations différentes (« Bottom-gate » et « Step-gate »).

Compte tenu des performances électriques des transistors en configuration « Step-gate » évoquées au chapitre 3, ces derniers permettent d'obtenir de meilleurs résultats en détection. Le seuil de détection est de l'ordre de 1fM, avec une relation linéaire entre la variation du niveau de courant et l'évolution de la concentration.

Nous avons ainsi montré la faisabilité de capteurs à bas coût, très sensibles réalisés à partir des techniques conventionnelles de la microélectronique.



## **CHAPITRE 5**

### **APPLICATION A LA DETECTION DE GAZ**

## I. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux potentialités d'utilisation des nanofils de silicium pour la détection de gaz (ici de l'ammoniac). Des travaux antérieurs au DM2-IETR (thèse de F. Demami [54]) avaient démontré la sensibilité à l'ammoniac des nanofils de silicium obtenus par la méthode des espaceurs. Toutefois, aucune étude quantitative n'avait été menée.

Nous présentons ici, une étude quantitative de la sensibilité de ces nanofils sur une grande gamme de concentration d'ammoniac. Les dispositifs utilisés comme capteurs dans cette étude sont des résistances. En effet, la pertinence de l'effet de champ sur la détection de l'ammoniac ne s'est pas avérée concluante.

Deux types de résistances ont été fabriqués à base de nanofils de silicium (espaceurs) dans cette étude : i) résistances avec des nanofils non suspendus (procédé de fabrication identique à celui des transistors « bottom gate » avec un substrat non dopé) et ii) des résistances avec des nanofils suspendus ; ces procédés sont développés avec la collaboration d'Emmanuel Jacques. Après avoir présenté le procédé de fabrication, de ces deux types de résistances, celles-ci seront ensuite étudiées comme capteurs de gaz potentiels. Enfin, l'effet de la température de cristallisation des nanofils est ensuite présenté.

## II. Procédé de fabrication de résistances à base de nanofils suspendus

### II.1. Réalisation de la marche

La première étape de ce procédé consiste à déposer par la technique APCVD, une couche d'oxyde de silicium d'une épaisseur de  $1,2\mu\text{m}$ . Après une étape de photolithographie, une marche est réalisée en gravant  $100\text{nm}$  de cette couche (figure 113). La marche est gravée par voie sèche, avec un plasma de  $\text{CF}_4$  selon les conditions du tableau 2 (cf. chapitre 3).

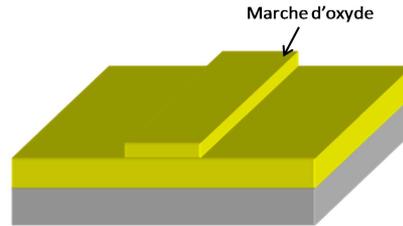


Figure 113 : Réalisation de la marche d'oxyde

## II.2. Dépôt de la monocouche

L'étape suivante consiste à déposer une couche de silicium polycristallin par procédé LPCVD : la partie inférieure d'une épaisseur de 300nm est non-intentionnellement dopée alors que la partie supérieure d'une épaisseur de 150nm est fortement dopée *in-situ* (dopage de type N au phosphore, figure 114). Cette couche permet de réaliser simultanément les contacts ainsi que les nanofils. Cette couche est déposée amorphe à 550°C puis cristallisée à 600°C pendant 12h sous azote.



Figure 114 : Dépôt de la monocouche

## II.3. La photolithographie 2 : création des nanofils et des contacts

Une deuxième étape de photolithographie est réalisée afin de définir les régions de contacts. Une gravure sèche par plasma  $\text{SF}_6$  permet de graver la monocouche, tout en conservant un résidu dans les flancs de la marche : ce résidu représente les nanofils en silicium polycristallin non-intentionnellement dopé (figure 115).

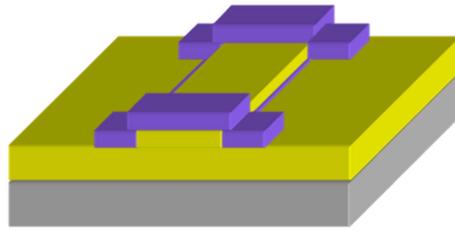


Figure 115 : gravure de la monocouche et création des nanofils

#### II.4. Gravure de la couche sacrificielle et libération des nanofils

Cette étape vise à graver complètement la couche d'oxyde présente sous les nanofils afin de les libérer. La gravure de l'oxyde se fait alors par voie humide à l'aide d'une solution tampon à base d'acide fluorhydrique (figure 116), et les nanofils sont alors suspendus tel que le montre les clichés MEB (figure 117).

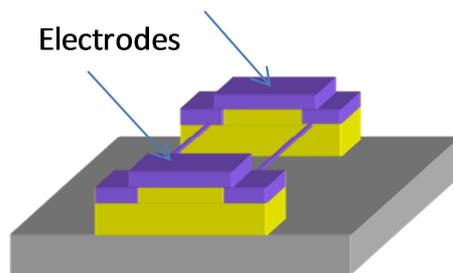


Figure 116 : gravure de la couche sacrificielle d'oxyde : obtention de résistance à base de nanofils suspendus

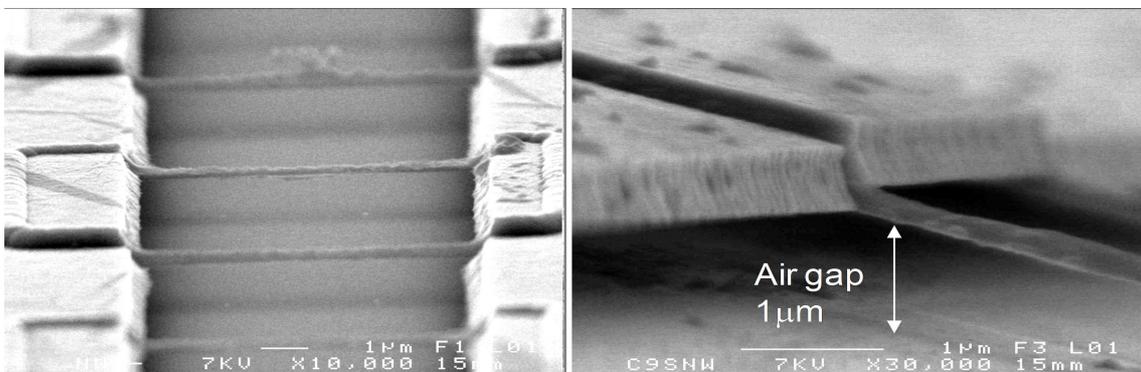


Figure 117 : clichés MEB de nanofils suspendus

Un tel procédé de fabrication permet la réalisation de résistances, constituées de réseaux de nanofils de silicium suspendus reproductibles, pour un rayon de courbure de moins de 100nm, en technologie planaire silicium classique. La distance entre le nanofil et le substrat dépend de l'épaisseur de la couche sacrificielle.

### III. Détection d'ammoniac

#### III.1. Dispositif expérimental

Les résistances ainsi fabriquées sont testées comme capteurs de gaz. Le gaz test utilisé est de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ). Avant les tests sous ammoniac, l'échantillon subit un nettoyage dans une solution aqueuse à base d'acide fluorhydrique très diluée (2%) afin d'éliminer l'oxyde natif et autres impuretés en surface des nanofils. L'échantillon est placé dans une enceinte sous vide. La détection du gaz se fait ensuite à température ambiante à l'aide de la mesure du courant sous flux contrôlés, sous une pression dans l'enceinte stabilisée à 500 mbar. Les mesures du courant sont effectuées sous pointes pilotées par un Keithley 617 (figure 118).

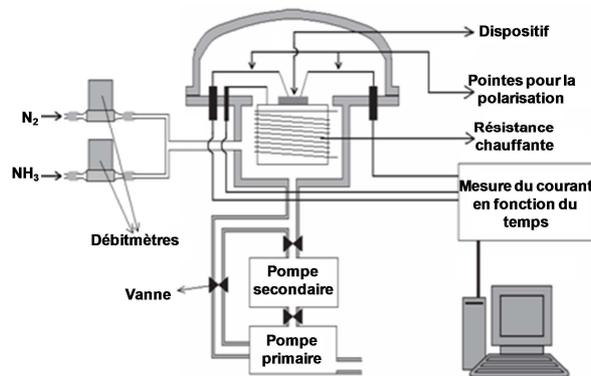


Figure 118 : dispositif expérimental de mesures pour la détection sous ammoniac

#### III.2. Protocole de mesure

Le protocole de mesures utilisé dans ce qui suit est le suivant (voir figure 119) : un flux d'azote est injecté en continu. Après une période de 400 secondes (stabilisation du niveau de courant (1)), l'ammoniac est injecté et la variation de courant circulant à travers la résistance est mesurée pendant le même délai de 400 secondes (2), correspondant au début de saturation de la réponse des nanofils. L'injection des gaz est coupée et les résidus

d'ammoniac sont évacués par pompage (3). La gamme de concentration d'ammoniac utilisée pour ces tests peut varier entre 2 ppm et 700 ppm.

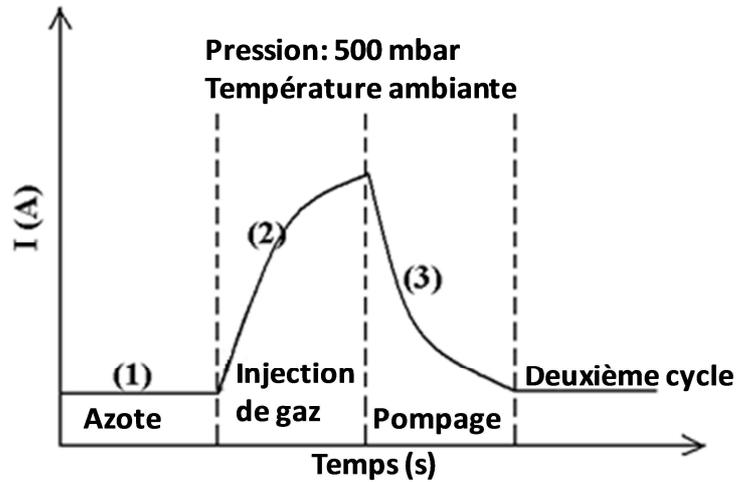


Figure 119 : protocole pour de la mesure de détection sous ammoniac

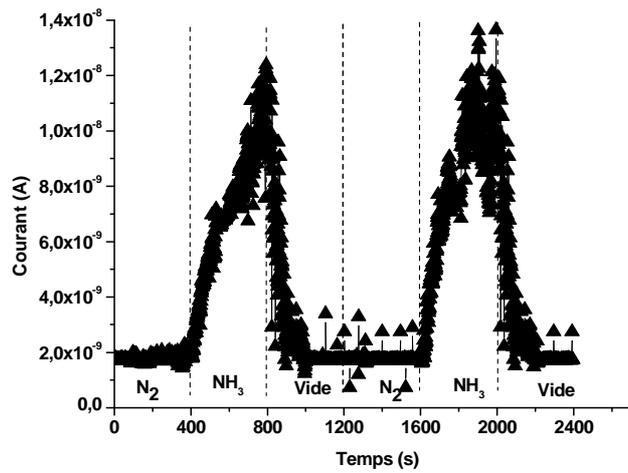
La réponse d'un tel capteur est usuellement donnée par l'équation (22).

$$S_g = \frac{|I - I_g|}{I} * 100 \quad (22)$$

Où  $I$  est la valeur du courant relevée pour le capteur sous azote et  $I_g$  la valeur du courant mesurée en présence d'ammoniac.

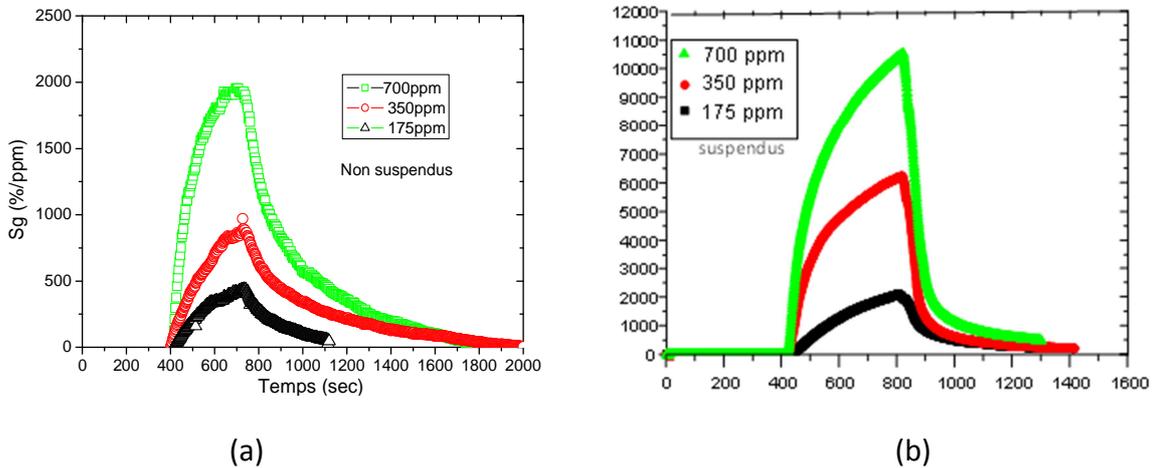
La détection de l'ammoniac peut s'expliquer par l'échange de charges entre les molécules adsorbées à la surface des nanofils. En effet, l'ammoniac est connu pour être un gaz réducteur (donneur d'électrons) : la molécule d'ammoniac adsorbée à la surface du nanofil se dissocie suivant  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{e}^-$ . L'apport d'électrons ainsi que les molécules d'ammoniac chargées positivement (grille chimique) ont pour effet d'augmenter le niveau de courant à travers le dispositif.

Des premières mesures du courant à travers une résistance fabriquée à partir de nanofils (non suspendus) et non dopés, sont reportées en fonction du temps sur la figure 120 pour deux cycles d'exposition à l'ammoniac, pour un flux de 350 ppm. La courbe met clairement en évidence une augmentation du courant à travers la résistance lorsque celle-ci est exposée à l'ammoniac. Par ailleurs, le cycle reproductible à la seconde exposition traduit un effet réversible et donc une réutilisation des nanofils après exposition.



**Figure 120 : Variation du courant à travers une résistance à base de nanofils de silicium non suspendus pour deux cycles d'exposition à l'ammoniac. Flux  $\text{NH}_3=350\text{ppm}$ .**

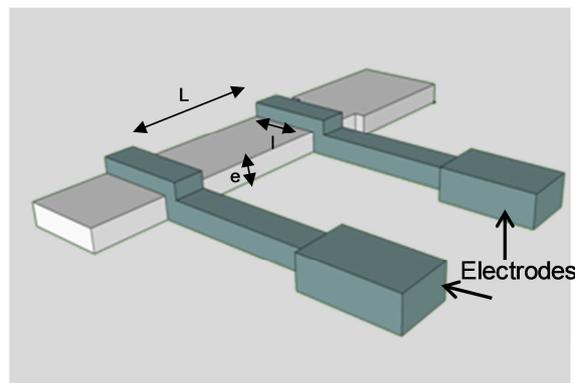
La réponse relative  $S_g$  des résistances à base de nanofils suspendus ou non suspendus en fonction du temps est illustrée sur la figure 121 pour différents flux d'ammoniac. Les courbes mettent en évidence une diminution de la réponse  $S_g$  lorsque l'injection de l'ammoniac diminue, traduisant ainsi une baisse de la réponse relative des capteurs vers les faibles concentrations.



**Figure 121 : Variations de la réponse du capteur à base de nanofils non suspendus (a), et suspendus (b), en fonction du temps pour différentes concentrations d'ammoniac. Rayon de courbure des nanofils  $r=100\text{nm}$ . Longueur  $10\ \mu\text{m}$ .**

On peut remarquer que  $S_g$  est plus élevée pour des résistances à base de nanofils suspendus ; ce résultat est à corréliser avec la surface d'échange des nanofils, plus grande que pour des résistances à base de nanofils non suspendus.

En effet, la sensibilité de ces capteurs à base de nanofils est directement corrélée à leur rapport surface/volume, et aussi à la surface d'échange avec l'environnement. Afin d'évaluer la pertinence de l'utilisation de nanofils comme élément sensible pour la détection de l'ammoniac, nous avons comparé la réponse à la détection à l'ammoniac d'une résistance fabriquée à partir d'une couche mince de silicium polycristallin (épaisseur 80nm, longueur  $L=16\mu\text{m}$ , largeur  $l=12\mu\text{m}$  figure (122)) déposée, gravée et cristallisée dans les mêmes conditions que la couche utilisée pour réaliser les nanofils.

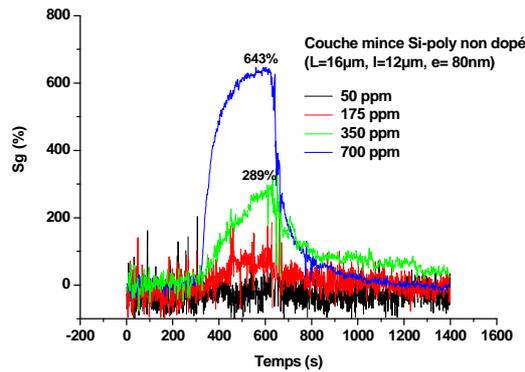


**Figure 122 : Couche mince de silicium polycristallin entre deux contacts en Si-poly dopé.**

**Dimension de la couche mince :  $L=16\mu\text{m}$ ,  $l=12\mu\text{m}$  et  $e= 80\text{nm}$ .**

La figure 123 montre la réponse de cette résistance en fonction de la concentration d'ammoniac. On observe dans ce cas une plus faible variation de la réponse du capteur, que pour ceux à base de nanofils de silicium.

Par ailleurs, on remarque que pour de faibles flux d'ammoniac, la courbe de réponse est très bruitée pour un flux inférieur à 350 ppm, du fait d'un plus faible seuil de détection que pour les dispositifs à base de nanofils de silicium.

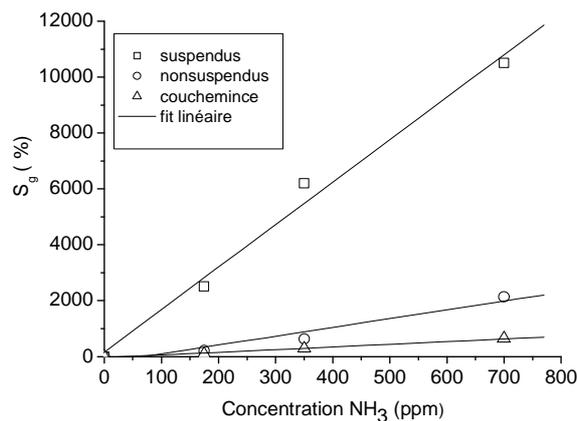


**Figure 123 : Variations de la réponse d'une résistance à base d'une couche mince de silicium polycristallin (80nm) en fonction du temps pour différentes concentrations d'ammoniac.**

Nous avons ensuite reporté sur la figure 128 les valeurs de la réponse  $S_g$  (relevées pour une durée d'exposition à l'ammoniac de 400s) en fonction du flux d'ammoniac. Les courbes montrent clairement une réponse linéaire pour les trois types de résistances pour la gamme de flux d'ammoniac considérée.

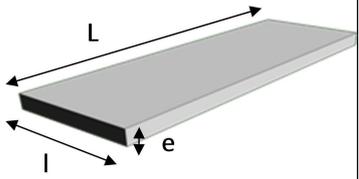
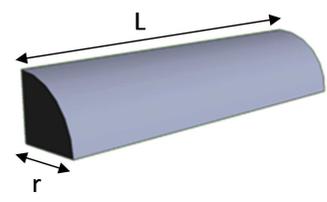
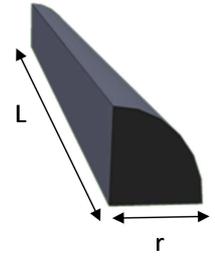
La sensibilité relative ( $S_R$ ) de ces capteurs a été quantifiée à partir de la relation (23) (pente des courbes de la figure 124), puis reportée dans le tableau 6.

$$S_R = \Delta S_g / \Delta NH_3 \quad (23)$$



**Figure 124 : variations de la réponse relative du capteur en fonction de la concentration d'ammoniac pour des résistances à base de nanofils non suspendus, suspendus, ou d'une couche mince de silicium polycristallin.**

Les résultats montrent clairement une sensibilité plus élevée pour des résistances à base de nanofils suspendus, dont les valeurs sont reportées dans le tableau ci-dessous.

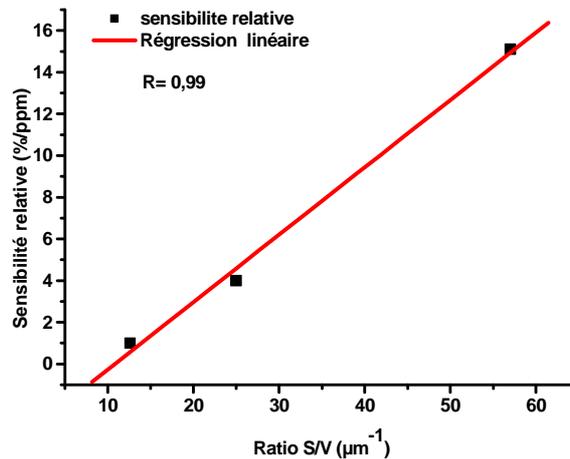
	Couche mince	Nanofils non suspendus	Nanofils suspendus
Géométrie			
Dimensions	L=16 $\mu\text{m}$ , l=12 $\mu\text{m}$ , e=80 nm	r=80 nm, L=10 $\mu\text{m}$	r=80 nm, L=10 $\mu\text{m}$
Sensibilité relative $S_R$ (%/ppm)	1,0	4,0	15,1
Surface d'échange	194 $\mu\text{m}^2$	1,25 $\mu\text{m}^2$	2,85 $\mu\text{m}^2$
Surface / volume	12,6 $\mu\text{m}^{-1}$	25 $\mu\text{m}^{-1}$	57 $\mu\text{m}^{-1}$

**Tableau 7 : sensibilités relatives à l'ammoniac pour des résistances à base de nanofils, suspendus, non suspendus, ou de couche mince de silicium polycristallin.**

En supposant qu'un nanofil peut être assimilable, en première approximation, à un quart de cylindre de longueur L et de rayon r, le rapport de la surface d'échange d'un nanofil suspendu sur celle d'un nanofil non suspendu est donc d'environ 3. Ce rapport est respecté en termes d'ordre de grandeur, entre les valeurs des sensibilités relatives mesurées pour les résistances à base de nanofils suspendus et non suspendus. Toutefois, le rapport de surface entre la couche mince et le nanofil suspendu ( $\sim 68$ ) ne correspond pas avec celui entre les sensibilités relatives respectives. Ceci traduit que la surface d'échange ne semble pas être le seul paramètre pertinent relié à la sensibilité du capteur.

Nous nous sommes alors intéressés aux effets de géométrie (rapport surface/volume) sur la sensibilité des capteurs reportés sur la figure 125. Ainsi nous pouvons remarquer que les valeurs de sensibilités relatives pour ces trois types de capteurs suivent une régression

linéaire avec les valeurs rapport surface/volume (figure 125). Par conséquent, un tel capteur d'ammoniac présentera une sensibilité relative d'autant plus élevée que sa partie sensible présentera un ratio surface/volume d'autant plus élevé.



**Figure 125 : Evolution de la sensibilité relative en fonction du ratio surface/volume.**

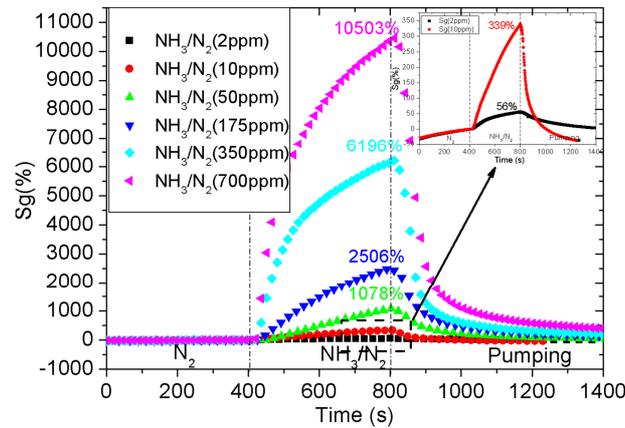
Ainsi, au regard des résultats présentés sur les figures 124 et 125, il apparaît que la réponse de nos capteur,  $S_g$ , sous l'injection de l'ammoniac vérifie :

$$S_g \propto (S/V) \gamma N_{NH_3} \quad (24)$$

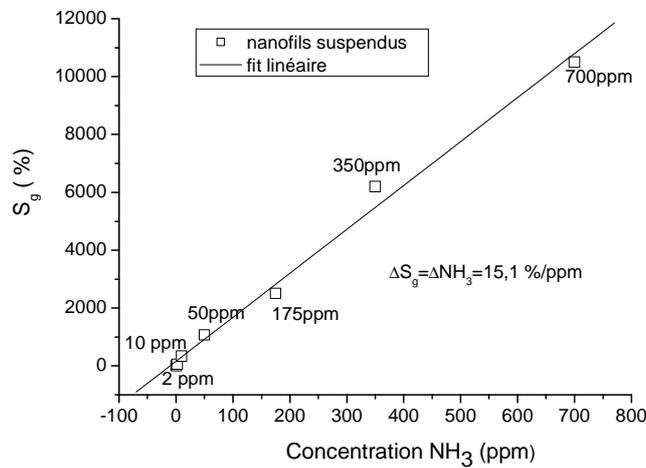
Où  $S/V$  représente le ratio surface/volume et  $\gamma$  l'efficacité d'absorption de l'ammoniac (rapport de molécules d'ammoniac adsorbées en surface sur le nombre de molécules incidentes) dépendant de l'état de surface des nanofils. Par conséquent :

$$S_R \propto (S/V) \gamma \quad (25)$$

Les dispositifs à nanofils suspendus présentent un intérêt de par leur sensibilité plus élevée. Nous avons alors étudié la détection de l'ammoniac sur une plus grande gamme de concentration. La figure 126 donne les variations en fonction du temps, de la réponse relative pour des concentrations variant de 700 à 2ppm. Les résultats montrent une réponse linéaire du capteur sur toute l'étendue de la gamme de mesure, avec une sensibilité relative identique à celle mentionnée dans le tableau 7.



(a)



(b)

**Figure 126 : Variations de la réponse du capteur à base de nanofils suspendus : en fonction du temps pour différentes concentrations d'ammoniac (a), en fonction de la concentration d'ammoniac (b). Rayon de courbure des nanofils  $r=100\text{nm}$ . Longueur  $10\ \mu\text{m}$ .**

Les sensibilités relatives mesurées sur les dispositifs à base de nanofils de silicium obtenus par la méthode des espaceurs peuvent être comparées à celle obtenues avec des résistances à base de nanofils de silicium synthétisés par la méthode VLS fabriquées au D2M-IETR présentées au chapitre 2 (paragraphe III.1.). En effet, des travaux antérieurs [97] ont montré que de tels capteurs présentent une sensibilité relative  $S_R=7,5\ \%/ppm$ . Cette valeur est petite malgré une importante surface d'échange (ramenée à celle d'un nanofil) avec le milieu ambiant (figure 38). Cela est avec accord avec ce précède, à savoir que la surface

d'échange n'influe pas à elle seule sur la sensibilité relative. Comme pour les nanofils suspendus obtenus par la méthode des espaceurs, ceux utilisés dans les résistances présentées figure 38 présentent un ratio surface/volume similaire. Cela signifie donc que la plus faible valeur de sensibilité relative serait associée à une valeur plus faible de l'efficacité d'absorption,  $\gamma$ , des molécules d'ammoniac. En effet, ce dernier paramètre est fortement lié au nombre de sites d'absorption présents en surface, eux-mêmes fortement corrélés à la qualité cristalline des nanofils (défauts et impuretés chimiques), pouvant agir sur l'apport d'électrons.

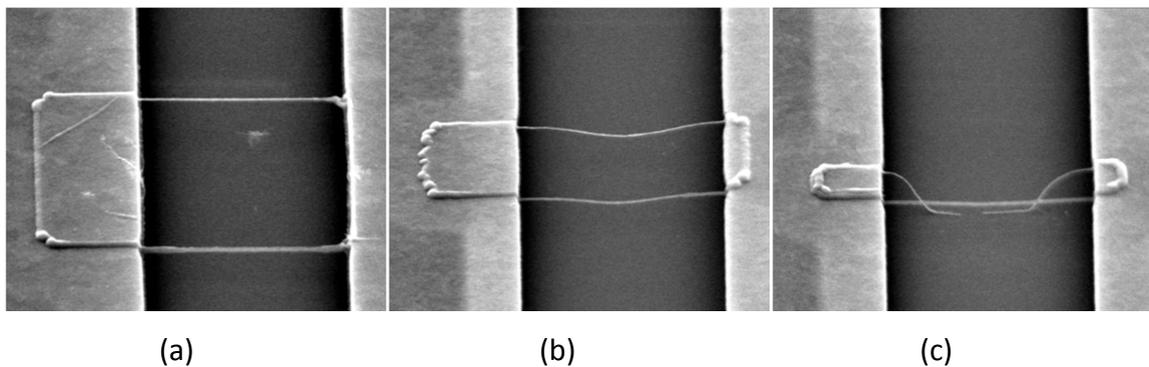
Les résultats obtenus pour la détection de l'ammoniac sont difficilement comparables avec ceux de la littérature, car pour le peu de travaux publiés concernant la détection de l'ammoniac à partir de résistances à base de nanofils de silicium, les structures ne présentent pas les mêmes caractéristiques que les nôtres (type de dopage, méthode de synthèse des nanofils, mode de caractérisation des capteurs...).

#### **IV. Etude de l'effet de la température de cristallisation des nanofils de silicium**

Nous nous sommes alors intéressés à l'influence de la qualité cristalline des nanofils de silicium sur la détection de l'ammoniac. Afin de réaliser cette étude, les nanofils sont réalisés à partir du silicium amorphe déposé à 550°C, puis cristallisés à différentes températures : 600°C, 800°C et 900°C pendant 8 heures. Une observation au MEB de ces nanofils, permet de constater que l'élévation de la température de cristallisation a un effet néfaste sur la tenue mécanique des nanofils. En effet, plus la température de cristallisation est élevée, plus les nanofils suspendus sont fragiles (figure 127). Pour les nanofils suspendus cristallisés à 800°C, nous avons constaté un affaissement de ceux-ci avec une proportion d'environ 50% de nanofils brisés. Pour ceux cristallisés à 900°C, la quasi-totalité des nanofils libérés est brisée.

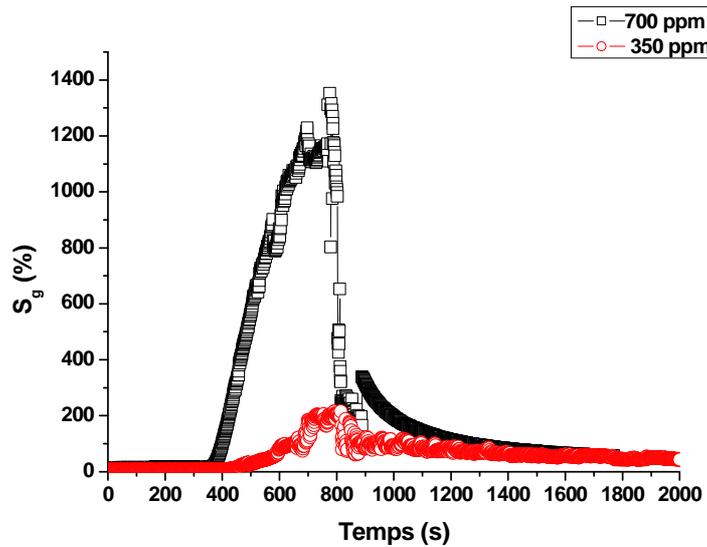
La mauvaise tenue mécanique peut s'expliquer, par le stress résiduel dans les nanofils corrélé à la structure cristalline de la couche de silicium polycristallin, utilisée pour la formation des nanofils. D'après la littérature [98- 99], l'augmentation de la température de cristallisation conduit à l'accroissement du taux de nucléation et donc la diminution de la

taille des grains [100]. De même, une étude antérieure a montré, que le stress résiduel après libération a une influence importante sur le comportement mécanique des microstructures suspendues [26]. Pendant le dépôt, le positionnement des grains de silicium amorphe se fait de manière désordonnée. La cristallisation par traitement thermique peut alors produire une contraction ou expansion, menant ainsi à un stress en tension ou en compression. Ce stress en compression est alors à l'origine du flambement des structures. Ainsi, une couche cristallisée à 600°C présente un stress résiduel plus important qu'une couche cristallisée à 900°C : autrement dit la tenue mécanique de telles structures est meilleure pour une cristallisation à 600°C.



**Figure 127 : Images MEB de nanofils cristallisés à différentes températures : (a) 600°C ; (b) 800°C ; (c) 900°C. D'après [101]**

Nous avons donc testé les propriétés de détection d'ammoniac des nanofils réalisés à partir d'une couche de silicium cristallisée à 800°C. Comme le montre la figure 128, une utilisation de ces nanofils pour la fabrication de résistances comme capteurs de gaz, conduit à une faible capacité à détecter la présence d'ammoniac.



**Figure 128 : Variations du niveau de courant en fonction du temps pour des nanofils cristallisés à 800°C.**

Il a été quasiment impossible de faire une mesure de détection pour un flux inférieur à 350ppm. Ainsi, il semble que même si la qualité électrique des nanofils est meilleure pour les films cristallisés à 800°C, la détection de l'ammoniac semble moins bonne.

Nous déduisons donc que la température idéale de cristallisation est de 600°C, pour une meilleure sensibilité du capteur.

## V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons démontré la faisabilité de l'intégration de nanofils de silicium dans la fabrication de résistances pouvant être utilisées comme capteurs d'ammoniac et fonctionnant à température ambiante. De tels capteurs sont fabriqués à partir d'une technologie silicium classique. Par ailleurs, ils présentent une réponse linéaire sur une gamme de détection. L'étude a mis en évidence les potentialités d'utilisation des nanofils de silicium comme éléments sensibles, ainsi que l'impact de la surface d'échange et de la qualité cristalline des nanofils sur les propriétés de détection. En outre, une température de cristallisation des nanofils de silicium au-delà de 800°C (température incluse) ne semble pas appropriée pour la réalisation de capteurs d'ammoniac.

Une étude plus approfondie sur une gamme de détection plus étendue vers les faibles concentrations ( $< 1\text{ppm}$ ) permettrait de définir la limite de détection de ces capteurs. D'autre part, une étude de l'effet d'un recuit de guérison des défauts post cristallisation sur la détection pourrait être envisagée dans le futur.

## **CONCLUSION GENERALE**

Au cours de ces travaux de thèse, nous nous étions fixés deux objectifs : d'une part la réalisation de dispositifs à base de nanofils de silicium polycristallin, obtenus par la méthode des espaceurs et d'autre part, la démonstration de leur utilisation en tant que capteurs chimiques et biologiques.

Deux approches technologiques ont été développées pour la fabrication de transistors à effet de champ intégrant des nanofils de silicium polycristallin, à la fois comme éléments de canal et comme parties sensibles du capteur.

Le premier type de transistor a été réalisé, selon une configuration « bottom-gate », sur un substrat de silicium monocristallin fortement dopé servant de grille pour le transistor. Une marche d'oxyde sert de support pour la formation d'espaceurs nanométriques utilisés comme nanofils en silicium polycristallin. Cette marche a été gravée afin d'augmenter la surface d'échange des nanofils.

Le deuxième type de transistor est dit « step-gate », la marche servant de support pour les nanofils est réalisée à partir de silicium polycristallin fortement dopé, servant aussi de grille pour le transistor.

Les caractéristiques électriques de ces deux dispositifs mettent en évidence des performances électriques médiocres du fait principalement de la qualité cristalline des nanofils, plus particulièrement pour les transistors en configuration « bottom-gate ». Pour ces derniers, cela tient particulièrement à une quantité importante de pièges aux intragrain et joints de grains, et à la qualité de l'interface isolant de grille/nanofils. Néanmoins, la faisabilité des transistors suivant ces deux configurations est clairement démontrée.

Afin d'atteindre les objectifs fixés, nous avons étudié les potentialités d'utilisation de ces transistors comme capteurs pour diverses applications. La démonstration comme capteur chimique a été effectuée en milieu liquide, par des mesures en pH avec une sensibilité mesurée plus élevée que la sensibilité nernstienne. Le développement du transistor à nanofil vers un biocapteur a également été mis en évidence. Après fonctionnalisation de surface et accrochage des oligonucléotides, nous avons montré la possibilité de détecter l'hybridation de brins complémentaires d'ADN avec une sensibilité et une gamme de détection notables.

La dernière partie de ce manuscrit présente une étude de la sensibilité à l'ammoniac des nanofils. Un procédé de synthèse de nanofils suspendus, ne nécessitant que deux étapes de photolithographie, a été mis au point. Les résultats ont mis en évidence une réponse linéaire à la détection de l'ammoniac par les nanofils, sur une gamme de concentration, avec une grande sensibilité comparée aux autres structures (nanofils non-suspendus, couches minces) grâce à une plus grande surface d'échange. De plus, une température de cristallisation des nanofils au moins égale à 800°C n'est pas envisageable pour la réalisation de tels capteurs.

Les résultats obtenus durant ce travail sont conformes aux objectifs fixés dans le cadre de ce travail de thèse. Nous avons ainsi démontré la faisabilité de capteurs à base de nanofils de silicium à forts potentiels, à partir des techniques conventionnelles de la microélectronique, indispensables pour une production de masse à coût réduit et une intégration dans des futurs laboratoires sur puces.

Des efforts sur la reproductibilité restent à fournir notamment pour une intégration de ces transistors à un système sur puce, afin d'assurer leur portabilité. Par ailleurs, la réalisation des nanofils suspendus ouvre la voie à de nombreuses possibilités telles que, la mise en œuvre de transistors multi-grille, ou de capteurs avec une sensibilité encore plus élevée. Enfin, des études sur la fonctionnalisation de surface des nanofils (suspendus) pourront être envisagées pour la détection spécifique de gaz.



## **ANNEXES**

## Annexe 1 – Résolution numérique de l'équation de Poisson

L'équation de Poisson s'écrit dans ces conditions :

$$\text{div} (\epsilon \vec{\text{grad}} (\phi)) = -\rho \quad (26)$$

Le terme  $\rho$  est donné par la somme algébrique des charges volumiques du matériau. Ces charges sont de trois types : (i) les porteurs libres participant à la conduction électrique (ce sont les concentrations d'électrons  $n$  et de trous  $p$ ), (ii) les charges dues aux impuretés dopantes ionisées de type accepteurs  $N_A^-$  ou donneurs  $N_D^+$  (on suppose que les dopants sont tous ionisés aux températures d'étude), (iii) les charges dues aux pièges ionisés  $N_T$  de type accepteurs ou donneurs. Le taux d'ionisation d'un piège dépend de la position du niveau de Fermi par rapport à son niveau d'énergie.

L'équation de Poisson s'écrit alors :

$$\text{div} (\epsilon \vec{\text{grad}} (\phi)) = q (n - p + N_A^- - N_D^+ - N_T) \quad (27)$$

Ces pièges sont soit de nature intrinsèque (liaisons pendantes, queues de bande), soit de nature extrinsèque (impuretés polluantes). On considère pratiquement qu'il existe en fait trois types de pièges : les liaisons pendantes, les queues de bandes et, éventuellement, les pièges discrets. La densité de pièges ionisés est donnée par le modèle de Shockley, Read et Hall pour les queues de bandes et les pièges discrets et par le modèle de Sah et Shockley pour les liaisons pendantes. La densité totale d'états pièges ionisés sera donc exprimée par :

$$N_T = N_{db} + N_{bt} + N_d \quad (28)$$

où  $N_{db}$  est la densité d'états pièges ionisés due aux liaisons pendantes (dangling bonds),  $N_{bt}$  celle due aux queues de bandes (band tails), et  $N_d$  celle due aux pièges discrets.

A l'équilibre thermodynamique, la densité de pièges ionisés dépend, tout comme les concentrations de porteurs libres, du potentiel électrostatique en un point du matériau. Il faut donc établir leur relation avec le potentiel électrostatique afin de résoudre l'équation de Poisson.

Dans le cas où les niveaux de Fermi sont situés à plus ou moins quelques  $kT$  des bords des bandes de conduction et de valence, les concentrations d'électrons et de trous sont données par la statistique de Maxwell-Boltzmann :

$$n = N_c \exp\left(\frac{E_{fn} - E_c}{kT}\right) \quad (29)$$

$$p = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_{fp}}{kT}\right) \quad (30)$$

où  $E_c$  et  $E_v$  représentent le niveau d'énergie du bas de la bande de conduction et du haut de la bande de valence respectivement,  $E_{fn}$  et  $E_{fp}$  les niveaux de Fermi pour les populations

d'électrons et de trous,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température d'équilibre. L'approximation de la statistique de Maxwell-Boltzmann n'est plus valable pour des concentrations en porteurs supérieures à quelques  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Dans le cas de l'équilibre thermodynamique dans lequel nous nous plaçons, les deux niveaux de Fermi  $E_{fn}$  et  $E_{fp}$  coïncident et sont constants dans toute la structure d'étude. Ils seront désignés par  $E_f$ . Nous pouvons exprimer les concentrations d'électrons et de trous en fonction du potentiel  $\phi$  :

$$n = N_c \exp\left(\frac{q\phi - q\phi_F + \chi}{kT}\right) \quad (31)$$

$$p = N_v \exp\left(-\frac{q\phi - q\phi_F + \chi + E_g}{kT}\right) \quad (32)$$

où  $\chi$  représente l'affinité électronique du matériau et  $E_g$  la largeur de la bande interdite.

### **a) Méthode de résolution numérique**

Pour atteindre la solution de l'équation de Poisson, il faut recourir à une méthode de résolution numérique d'équations différentielles. La méthode utilisée est la méthode des différences finies pour laquelle l'équation différentielle est remplacée par une équation aux différences.

### **b) Maillage du domaine d'étude**

La méthode des différences finies suppose de remplacer le problème physique continu en un problème numérique discret grâce à un maillage. Dans la méthode des différences finies, le domaine d'étude est partitionné par des lignes parallèles et perpendiculaires. L'intersection de ces lignes fournit l'ensemble des noeuds du maillage. Le calcul des potentiels se fait sur ces noeuds. Entre deux noeuds consécutifs, la variation du potentiel doit être linéaire : deux noeuds voisins doivent être suffisamment rapprochés pour que l'on puisse assimiler la courbe de potentiel entre ces deux noeuds à une droite. Pour des zones présentant des fortes variations de potentiel, le maillage doit être suffisamment serré pour assurer une bonne précision sur la solution calculée. Nous avons donc choisi un maillage à pas variable.

### **c) Linéarisation de l'équation de Poisson**

La présence de termes exponentiels dans l'expression des concentrations en porteurs libres implique que l'équation différentielle est fortement non linéaire. Il est donc nécessaire de la linéariser. Cela consiste à considérer une valeur particulière  $\phi_0$  telle que :

$$\phi = \phi_0 + \delta\phi \quad (33)$$

où  $\delta\phi$  un incrément de potentiel petit devant  $\phi_0$ . Un développement limité au premier ordre autour de  $\phi_0$  des différentes concentrations de charges ( $n, p$  et  $\rho$ ) va permettre d'obtenir une nouvelle formulation pour l'équation de Poisson avec des termes en  $\phi_0$  et en  $\delta\phi$ , équation qui devient alors linéaire. La linéarisation de l'équation de Poisson implique sa résolution par une méthode itérative. Afin d'enclencher le procédé itératif, la connaissance d'une valeur initiale  $\phi_0$  vérifiant les conditions aux limites est nécessaire. Le procédé de résolution est répété tant que  $\delta\phi$  est supérieur à une certaine valeur de précision. Après le calcul de  $\delta\phi$ , une nouvelle valeur du potentiel  $\phi$  est obtenue. Le calcul de  $\delta\phi$  nécessite la discrétisation des termes en divergence et en gradient.

#### **d) Calcul de la solution initiale**

Afin d'enclencher le procédé itératif, la connaissance d'une valeur initiale  $\phi_0$  est nécessaire; toute solution initiale vérifiant les conditions aux limites peut être choisie. Considérant qu'en dehors des zones, la densité volumique de charges est nulle, nous prendrons comme conditions initiales :

$$\rho(\phi_0) = 0 \quad (34)$$

soit encore :

$$n - p - \text{dop} = 0 \quad (35)$$

où dop est le dopage. Ceci donne une première équation reliant les concentrations.

D'autre part, dans la statistique de Maxwell-Boltzmann, on a la relation d'équilibre :

$$np = n_i^2 \quad (36)$$

On se ramène donc à un système de deux équations à deux inconnues dont les solutions sont :

$$n = \frac{|\text{dop}| + \sqrt{\text{dop}^2 + 4n_i^2}}{2} \quad (37)$$

$$\text{et } p = \frac{n_i^2}{n} \quad (38)$$

Connaissant alors la concentration en porteurs, il est facile d'obtenir le potentiel correspondant. En prenant comme référence  $\phi = 0$ , on obtient alors la solution  $\phi_0$  pour le potentiel dans le silicium.

$$\phi_0 = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{n}{N_c} \right) - \chi/q, \quad (39)$$

Dans l'oxyde, le potentiel  $\phi_0$  est égal au potentiel de sortie du métal

$$\phi_0 = \phi_{ms}. \quad (40)$$

### e) Comportement aux limites

La résolution de l'équation différentielle du second ordre nécessite de connaître le comportement aux frontières du domaine d'étude. La valeur de la solution en un point (i,j) situé sur la frontière sera donné par les conditions aux limites qui sont de deux types :

- condition de type Dirichlet : Cette condition consiste à imposer le potentiel pour les points de maillage qui appartiennent au contact de la polarisation. Pour tous ces points, la valeur du potentiel est fixée par la tension de polarisation extérieure.

- condition de type Neumann : Ce sont les conditions aux limites sur les bords libres du domaine d'étude. La valeur de la fonction  $\phi$  n'est pas connue, en revanche on suppose que sa variation est nulle dans une direction donnée. Si cette condition s'applique au point N+2, ceci se traduit par :

$$\phi_{N+2,j} = \phi_{N+1,j}. \quad (41)$$

### f) Résolution du système linéaire d'équations

L'équation de Poisson linéarisée et discrétisée, donnée équation (47). Si l'on écrit ce système d'équations à deux dimensions, sous forme matricielle, on remarque que la matrice n'est pas tridiagonale. Elle le serait si, pour une ligne i, les termes  $\delta\phi_{i-1,j}$  et  $\delta\phi_{i+1,j}$  étaient nuls. Dans ce cas, il serait facile et rapide de résoudre le système d'équations.

Nous allons donc anticiper la convergence en posant :

$$\delta\phi_{i-1,j} = \delta\phi_{i+1,j} = 0 \text{ (pour une ligne donnée)} \quad (42)$$

L'équation à résoudre s'écrit alors pour une ligne i:

$$g_{i,j} \delta\phi_{i,j-1} + d_{i,j} \delta\phi_{i,j+1} - t_{i,j} \delta\phi_{i,j} = V_{i,j} \quad (43)$$

On se ramène ainsi à un système à matrice tridiagonale que l'on résout par la méthode d'élimination de Gauss. On utilise la méthode des directions alternées qui consiste à remplacer le système bidimensionnel par deux systèmes unidimensionnels couplés et qui permet de réduire le temps de calcul. La résolution se fait ligne par ligne puis colonne par colonne, ramenant ainsi la résolution numérique du système à une dimension.

### **g) Itérations**

Lorsque les  $\delta\phi$  sont connus, on incrémente les valeurs du potentiel électrostatique et on calcule les valeurs des nouvelles concentrations à partir des nouvelles valeurs des potentiels. On poursuit les itérations tant que le maximum des  $\delta\phi$  est supérieur à une certaine valeur fixée. Cette valeur représente la précision de la valeur finale des  $\phi$ . Nous fixerons cette valeur à  $10^{-6}$  eV, ce qui constitue meilleur compromis entre précision et temps de calculs.

A partir de la résolution de l'équation de Poisson, nous obtenons la valeur du potentiel électrostatique en tout point du domaine d'étude. Il reste maintenant à relier à ce potentiel la valeur de la capacité quasi-statique.

### **h) Calcul de la capacité**

La capacité totale de la structure est définie par :

$$C = \frac{dQ_m}{dV_g} \quad (44)$$

où  $Q_m$  représente la charge électrique sur l'électrode de grille et  $V_g$  la tension appliquée.

La capacité quasi-statique est donnée par la relation :

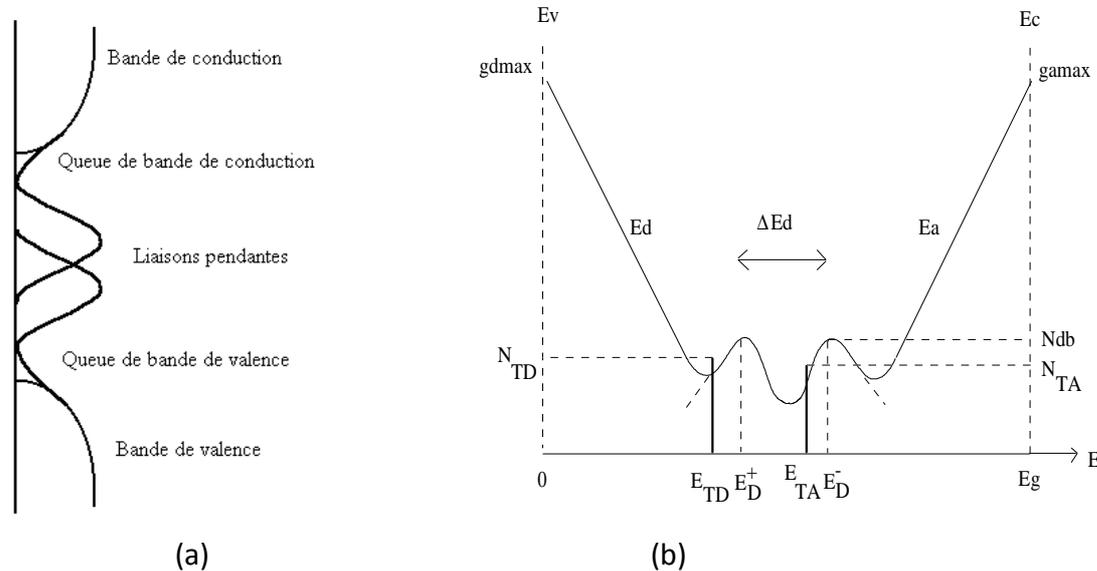
$$C = \epsilon_{\text{isolant}} \cdot L \cdot \frac{d}{dV_g} \cdot \left( \sum_{j=1}^N \frac{\left( \left[ \frac{d\phi}{dx} \right]_{x=0} \right)_j + \left( \left[ \frac{d\phi}{dx} \right]_{x=0} \right)_{j+1}}{2} \right) \cdot \text{pas}(j) \quad (45)$$

Le calcul de la capacité en fonction de la tension de grille permet de tracer la caractéristique  $C(V)$ .

## Annexe 2 – Modélisation du silicium polycristallin

Le silicium polycristallin est formé de grains séparés par des joints de grains. Ces grains sont constitués de cristallites séparées par des mâcles ou des dislocations qui ont une structure ordonnée identique à celle du silicium monocristallin. De plus, les joints de grains sont des zones hautement désordonnées et très étroites, de l'ordre de quelques nanomètres. Cette séparation entre deux grains de structure très proche d'une couche de silicium amorphe.

Le modèle développé pour la capacité MOS en silicium polycristallin doit tenir compte du piégeage des porteurs aux joints de grains. Nous utiliserons pour cela un modèle de distributions de pièges, prenant en compte les liaisons pendantes, les queues de bandes et les éventuels pièges discrets.



**Figure 1. : (a) Représentation schématique de la distribution de pièges correspondant aux liaisons pendantes et aux queues de bandes, (b) paramètres associés**

La figure 1 donne une représentation schématique de la distribution globale de pièges, montrant leurs paramètres caractéristiques qui seront explicités. Une connaissance de la nature et des propriétés des différents pièges est nécessaire à l'élaboration du modèle.

### a) Etats de queues de bandes

Les fluctuations de potentiel dues à la distribution spatiale des défauts introduisent dans la bande interdite des états étendus au voisinage des bandes de conduction et de valence (distributions associées à l'angle de liaison et à la distance interatomique). Les bandes paraboliques de conduction et de valence sont ainsi déformées, faisant apparaître des queues de bandes exponentielles

dissymétriques. Cette dissymétrie est attribuée à la différence de masse effective des électrons et des trous.

Les deux distributions d'états de queues de bandes sont de forme exponentielle. La distribution maximale en bord de bande va en décroissant vers le milieu de la bande interdite. Ces états se comportent respectivement comme des pièges soit à électrons, soit à trous et leur fonction d'occupation est donnée par le modèle de génération-recombinaison de Shockley, Read et Hall. Ces pièges sont peu sensibles aux traitements thermiques et aux hydrogénations.

La densité de pièges dus aux queues de bandes est exprimée par :

- pour la queue de bande de valence :

$$N_{T_D} = \int_{E_v}^{E_c} f_D(E) g_D(E) dE \quad (46)$$

- pour la queue de bande de conduction :

$$N_{T_A} = \int_{E_v}^{E_c} f_A(E) g_A(E) dE \quad (47)$$

$f_A(E)$  et  $f_D(E)$  sont les fonctions d'occupation des pièges accepteurs et donneurs respectivement.

$g_A(E)$  et  $g_D(E)$  sont les fonctions de distributions des pièges accepteurs et donneurs respectivement.

La fonction d'occupation des pièges donneurs est donnée par:

$$f_D(E) = \frac{C_p \cdot p + C_n \cdot n(E)}{C_p(p + p(E)) + C_n(n + n(E))} \quad (48)$$

et celle des pièges accepteurs par :

$$f_A(E) = \frac{C_p \cdot p(E) + C_n \cdot n}{C_p(p + p(E)) + C_n(n + n(E))} \quad (49)$$

où  $C_n$  et  $C_p$  sont les coefficients de capture pour les électrons et les trous des queues de bandes.

$E_a$  et  $E_d$  étant les énergies caractéristiques des queues de bande de valence et de conduction respectivement, les fonctions de distribution des pièges accepteurs et donneurs sont données par :

- pour la queue de bande de valence

$$g_D(E) = g_{Dmax} \exp\left(\frac{E_v - E}{E_a}\right) \quad (50)$$

- pour la queue de bande de conduction

$$g_A(E) = g_{Amax} \exp\left(\frac{E_v - E}{E_a}\right) \quad (51)$$

## **b) Liaisons pendantes**

Les liaisons pendantes sont des défauts liés à la structure du silicium et correspondent aux liaisons Si-Si non satisfaites. Elles jouent un très grand rôle dans les mécanismes de recombinaisons à cause de leur localisation au voisinage du milieu de la bande interdite et de leur nature amphotère.

Les liaisons Si-Si non satisfaites introduisent des centres de recombinaisons dans la bande interdite et peuvent avoir trois états de charge :

- un centre est à l'état neutre s'il est occupé par un électron : il forme un centre  $D^0$  d'énergie  $E_D^0$

- lorsque le niveau de Fermi  $E_F$  passe au-dessous de  $E_D^0$ , les états  $D^0$  perdent leurs électrons formant ainsi des états chargés positivement  $D^+$ .

- lorsque le niveau de Fermi croît par rapport à  $E_D^0$ , avec une énergie  $\Delta E_d$ , un deuxième électron est placé sur le site pour former des états  $D^-$  chargés négativement. Ces derniers seront placés à un niveau énergétique  $E_D^0 + \Delta E_d$ .

$\Delta E_d$  représente l'énergie de corrélation définie par :

$$\Delta E_d = E_D^- - E_D^+ \quad (52)$$

où  $E_D^-$  et  $E_D^+$  sont les énergies correspondant aux transitions  $D^+/D^-$  et  $D^-/D^0$  respectivement.

Si, pour une liaison pendante, les énergies  $E_D^-$ ,  $E_D^0$  et  $E_D^+$  sont bien localisées dans la bande interdite, il n'en va plus de même lorsque l'on considère le système de défaut d'un point de vue macroscopique. Les différences de localisation  $E_D^-$ ,  $E_D^0$  et  $E_D^+$  d'une liaison pendante à l'autre, entraîne que ces niveaux sont distribués en énergie selon des gaussiennes centrées autour de  $E_D^-$ ,  $E_D^0$  et  $E_D^+$ .

Si on considère  $N_D^+$  et  $N_D^-$  comme les densités des liaisons pendantes donneurs et accepteurs respectivement, la densité d'états pièges chargés sera alors donnée par :

$$N_{DB} = N_D^+ - N_D^- \quad (53)$$

La statistique de piégeage des centres pièges dus aux liaisons pendantes sont différentes de celles correspondant à un centre piège discret du fait que la liaison pendante peut prendre trois niveaux d'ionisation. Ces statistiques ont été traitées par Sah et Shockley.

Soient  $f^+(E)$ ,  $f^0(E)$  et  $f^-(E)$  les probabilités pour que la liaison pendante contienne zéro, un ou deux électrons respectivement et  $n_{DB}(E)$  la fonction de distribution des états pièges.

Les densités d'états des liaisons pendantes sont alors exprimées par :

-pour les états pièges donneurs :

$$N_D^+ = \int_{E_v}^{E_c} n_{DB}(E) f^+(E) dE \quad (54)$$

-pour les états pièges accepteurs :

$$N_D^- = \int_{E_v}^{E_c} n_{DB}(E) f^-(E) dE \quad (55)$$

-pour les états pièges neutres :

$$N_D^0 = \int_{E_v}^{E_c} n_{DB}(E) f^0(E) dE \quad (56)$$

Les fonctions d'occupation  $f^+(E)$ ,  $f^0(E)$  et  $f^-(E)$  traduisent les probabilités d'ionisation des liaisons pendantes, elles sont telles que :

$$f^+(E) + f^0(E) + f^-(E) = 1, \quad (57)$$

et sont exprimées par :

$$f^+(E) = \frac{T^+(E)}{1 + T^+(E) + T^-(E)}, \quad f^-(E) = \frac{T^-(E)}{1 + T^+(E) + T^-(E)} \quad (58)$$

$$f^0(E) = \frac{1}{1 + T^+(E) + T^-(E)}$$

avec :

$$T^+(E) = \frac{C_p^0 p + C_n^+ n(E - \Delta E_d)}{C_n^+ n + C_p^0 p(E - \Delta E_d)} \quad \text{et} \quad T^-(E) = \frac{C_n^0 n + C_p^- p(E + \Delta E_d)}{C_p^- p + C_n^0 n(E + \Delta E_d)} \quad (59)$$

$n_{DB}(E)$  est la fonction de distribution des états pièges, de forme gaussienne, centrée sur  $E_d$ , et donnée par :

$$n_{DB}(E) = \frac{N_{db}}{\sigma_{db}^2 \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E - E_d)^2}{2\sigma_{db}^2}\right) \quad (60)$$

$N_{db}$  est la densité totale des liaisons pendantes,  $\sigma_{db}$  est l'écart type de la distribution gaussienne. On considère que les niveaux  $E_D^-$  et  $E_D^+$  sont symétriques par rapport à  $E_d$ .

$$E_D^- = E_d - \frac{\Delta E_d}{2} \quad \text{et} \quad E_D^+ = E_d + \frac{\Delta E_d}{2} \quad (61)$$

### c) Etats pièges discrets

Ce type de pièges est dû à l'introduction d'impuretés non contrôlées qui introduisent des niveaux pièges localisés dans la bande interdite à un niveau  $E_{TA}$  pour des pièges accepteurs ou à un niveau  $E_{TD}$  pour des pièges donneurs.

Le taux d'ionisation des états accepteurs et donneurs sont exprimés selon le modèle de Shockley, Read et Hall par :

- pour les états accepteurs : (62)

$$N_{TA}^-(E) = N_{TA} \frac{C_n n + C_p p(E_{TA})}{C_n (n + n(E_{TA})) + C_p (p + p(E_{TA}))}$$

- pour les états donneurs

$$N_{TD}^+(E) = N_{TD} \frac{C_p p + C_n n(E_{TD})}{C_n (n + n(E_{TD})) + C_p (p + p(E_{TD}))}$$

où  $N_{TA}$  et  $N_{TD}$  sont les densités totales des états pièges discrets accepteurs et donneurs localisés aux niveaux  $E_{TA}$  et  $E_{TD}$  respectivement.

Les paramètres utilisés dans la simulation sont donnés dans le tableau suivant :

Pièges	Paramètres	Gamme de variation	Valeur par défaut
Queues de bandes	$g_{dmax} (cm^{-3} \cdot eV^{-1})$	$10^{16} - 10^{20}$	$10^{19}$
	$g_{amax} (cm^{-3} \cdot eV^{-1})$	$10^{16} - 10^{20}$	$10^{19}$
	$E_a (eV)$	0.01-0.08	0.01
	$E_d (eV)$	0.03-0.1	0.03
Liaisons pendantes	$N_{db} (cm^{-3})$	$10^{15} - 10^{20}$	$10^{17}$
	$\sigma_{sb} (eV)$	0,1-0,6	0,3
	$E^+_D (eV)$	Dans la bande interdite	0,4
	$E^-_D (eV)$	Dans la bande interdite	0,7
Etats discrets	$N_{TD} (cm^{-3})$	$10^{15} - 10^{17}$	$10^{15}$
	$N_{TA} (cm^{-3})$	$10^{15} - 10^{27}$	$10^{15}$
	$E_{TA} (eV)$	Dans la bande interdite	0,55
	$E_{TD} (eV)$	Dans la bande interdite	0,55

**Tableau 1 Distribution de pièges à l'interface**

Pièges	Paramètres	Gamme de variation	Valeur par défaut
Queues de bandes	$g_{dmax} (cm^{-3} \cdot eV^{-1})$	$10^{18} - 10^{22}$	$10^{21}$
	$g_{amax} (cm^{-3} \cdot eV^{-1})$	$10^{18} - 10^{22}$	$10^{21}$
	$E_a (eV)$	0.01-0.08	0.02
	$E_d (eV)$	0.03-0.1	0.04
Liaisons pendantes	$N_{db} (cm^{-3})$	$10^{15} - 10^{20}$	$10^{18}$
	$\sigma_{sb} (eV)$	0,05-0,6	0,3
	$E^+_D (eV)$	Dans la bande interdite	0,4
	$E^-_D (eV)$	Dans la bande interdite	1
Etats discrets	$N_{TD} (cm^{-3})$	$10^{15} - 10^{17}$	$10^{16}$
	$N_{TA} (cm^{-3})$	$10^{15} - 10^{27}$	$10^{16}$
	$E_{TA} (eV)$	Dans la bande interdite	0,55
	$E_{TD} (eV)$	Dans la bande interdite	0,55

**Tableau 2 Distribution de pièges aux joints de grains**

---

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. Xie, K. Ramanathan And B. Danielsson, "Mini/micro thermal biosensors and other related devices for biochemical/clinical analysis and monitoring". Trends in Analytical Chemistry, Vol. 19, pp. 340-349, 2000
- [2] M. Yakovleva, S. Bhand, B. Danielsson, "The enzyme thermistor—A realistic biosensor concept. A critical Review", Analytica Chimica Acta 766 pp 1– 12, 2013
- [3] U. Harborn, B. Xie, R. Venkatesh, B. Danielsson "Evaluation of a miniaturized thermal biosensor for the determination of glucose in whole blood", Clinica Chimica Acta 267 pp 225–237, 1997
- [4] S.M. Lee, D.C. Dyer, J.W. Gardner, "Design and optimisation of a high-temperature silicon micro-hotplate for nanoporous palladium pellistors", Microelectronics Journal 34 pp 115–126, 2003
- [5] M.E Bosch, A.J. Sanchez, F.S Rojas, C.B Ojeda "Optical chemical biosensors for high-throughput screening of drugs." Comb. Chem, High Throughput Screen, 10, pp 431-432, 2007
- [6] V.V.R. Sai, T. Kundu, C. Deshmukh, S. Titus, Pradeep Kumar, S. Mukherji, "Label-free fiber optic biosensor based on evanescent wave absorbance at 280nm", Sensors and Actuators B 143 pp 724–730, 2010
- [7] J. Fritz, MK Baller, HP Lang, H. Rothuizen, P. Vettiger, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, Ch. Gerber, J. K. Gimzewski. "Translating biomolecular recognition into nanomechanics". Science, 288(5464) :316, 2000
- [8] S. Poyard, N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet, S. Cosnier, P. Labbe "Optimization of an inorganic/bio-organic matrix for the development of new glucose biosensor membranes", Analytica Chimica Acta 364, pp 165-172, 1998
- [9] P Bergveld "Development, operation and application of the ionsensitive field effect transistor as a tool for electrophysiology", IEEE Trans. Biomed. Eng, BME 19, pp: 342-351, 1972

- 
- [10] A. B. Kharitonov, J. Wasserman, I. Willner "The Use of Impedance Spectroscopy for the Characterization of Protein-Modified: Application of the Method for the Analysis of Biorecognition Processes" *J Phys. Chem B*, 105, pp: 4205-4213, 2001
- [11] P. BERGVELD "Thirty years of ISFETOLOGY. What happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years", *Sensors and actuators*, B 88, pp: 1-20, 2003
- [12] R.E.G. van Hal, J.C.T. Eijkel, P. Bergveld "A novel description of ISFET sensitivity with the buffer capacity and double-layer capacitance as key parameters", *Sensors and actuators B* 24-25, pp 201-205, 1995
- [13] L. Bousse, N.F. de Rooji, P. Bergveld, "Operation of Chemically Sensitive Field Effect Sensor as function of the Insulator-Electrolyte Interface", *IEEE Trans Electron Devices* ED-30, pp 1263-1270, 1983
- [14] D.E. Yates, S. Levine, and T.W. Healy. "Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface". *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 70, pp1807-1818, 1974
- [15] J-C Chou, C-Y Weng, H-M Tsai, "Study on temperature effects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gate pH-ISFET". *Sensors and Actuators*, B 81, pp 152-157, 2002
- [16] A.S. Poghosian "The super-Nernstian pH sensitivity of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gate ISFET", *Sensors and Actuators*, B, vol 7, pp 367-370, 1992
- [17] A. Amari "Etude de la réponse au pH de structures microélectronique à membrane de nitrure de silicium fabriqué par LPCVD", *Thèse de Doctorat de l'UPS*, 1984
- [18] L. R. Skubal, N. K. Meshkov, M. C. Vogt, "Detection and identification of gaseous organic using TiO<sub>2</sub>", *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol 148, pp 103-108, 2002
- [19] G-J Li, S. Kawi, "High surface area SnO<sub>2</sub>: a novel semiconductor-oxide gas sensor", *Materials Letters*, Vol 34, pp 99-102, 1998
- [20] J. Xu, Q. Pan, Y. Shun, Z. Tian, "Grain size control of gas sensing properties of ZnO gas sensor", *Sensors and actuators B*, Vol 66, pp 277-279, 2000

- 
- [21] V Guidi, G C Gardinali, L Dori, G Faglia, M Ferroni, G Martinelli, P Nelli, G Sberveglieri, "Thin-film gas sensor implemented on a low-power-consumption micromachined silicon structure", *Sensors and actuators B*, Vol 49, pp 89-92, 1998
- [22] I Lundström, A S Shivaraman, C M Svensson, Lundkvist, " Hydrogen sensitive MOS field effect transistor", *Appl. Phys. Letters*, Vol 26, pp 55-57, 1975
- [23] K S Yoo, I W Sorensen WS Glaunsinge, "Adhesion, surface morphology, and gas sensing characteristics of thin-gold film chemical sensor", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol 12, No. 1, pp 192-198, 1994
- [24] P. Ménini, F. Parret, M. Guerrero, K. Soulantica, L. Erades, A. Maisonnat, B. Chaudret, "CO response of a nanostructured SnO<sub>2</sub> gas sensor doped with palladium and platinum", *Sensors and Actuators B* 103 pp 111–114, 2004
- [25] T. Mohammed-Brahim, A.C. Salaun, F. Le Bihan, H. Kotb, F. Bendriaa, O. Bonnaud, "Sensor for the detection and/or the measure of charges content in any ambience, usefulness and fabrication process", French Patent 0407583, July 7, 2004
- [26] H. E-D. M. Kotb "Microstructure en silicium polycristallin déposé sur verre. Application à la réalisation et à la caractérisation de transistors en couche mince à grille suspendue", Thèse de Doctorat à l'université de Rennes 1, 2004
- [27] F. Bendriaa, F. Le Bihan, A-C Salaun, T. Mohammed-Brahim And O. Bonnaud "Study of Mechanical stability of suspended bridge devices used as pH sensors", *Journal of non-crystalline Solids*, 352 (9-20), pp 1246-1249, 2006
- [28] F. Bendriaa "Conception et fabrication de transistors à effet de champ à grille suspendue utilisables dans la détection d'espèces chimiques ou biologiques.", Thèse de Doctorat à l'université de Rennes 1, 2005
- [29] M. Harnois "Étude et réalisation d'un biocapteur de type transistor à grille suspendue pour la reconnaissance de l'hybridation moléculaire de l'ADN", Thèse de Doctorat à l'université de Rennes 1, 2008

- 
- [30] A. Girard "Détection électronique par transistor à grille suspendue de marqueurs protéiques liés au métabolisme du fer. Application à la transferrine", Thèse de Doctorat à l'université de Rennes 1, 2008
- [31] H. Mahfoz-Kotb, A.C. Salaün, F. Bendriaa, F. Le Bihan, T. Mohammed-Brahim, J.R. Morante, "Sensing sensibility of surface micromachined suspended gate polysilicon thin film transistors", *Sensors and Actuators B* 118 ,pp 243–248, 2006
- [32] K. Catt, G. W. Tregear, H. G. Burger and G. Skermer "Antibody-coated tube method for radioimmunoassay of human growth hormone", *Clin. Chim. Acta.*, vol. 27, pp. 267-279, 1970.
- [33] F. Pouthas, "Détection de molécules d'ADN sur Transistors à effet de champ", Thèse de Doctorat à l'université de Paris 6, 2004
- [34] Toshiya Sakata, Masao Kamahori, Yuji Miyahara, "Immobilization of oligonucleotide probes on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> surface and its application to genetic field effect transistor", *Materials Science and Engineering C* 24, pp 827–832, 2004
- [35] A. Agarwal, K. Buddharaju, I.K. Lao, N. Singh, N. Balasubramanian, D.L. Kwong "Silicon nanowire sensor array using top-down CMOS technology " Institute of Microelectronics, Science Park Road, Science Park-II, Singapore, (2007)
- [36] O V Naumova, B I Fomin, D A Nasimov, N V Dudchenko, S F Devyatova<sup>1</sup>, E D Zhanaev, V P Popov, A V Latyshev, A L Aseev, Yu D Ivanov and A I Archakov "SOI nanowires as sensors for charge detection", *Semiconductor And Science Technology*, 25 (2010) 055004 (7pp)
- [37] J.-Y. Yu, S.-W. Chung and J. R. Heath, "Silicon Nanowires : Preparation, Device Fabrication, and Transport Properties", *J. Phys. Chem. B*, 104(50), 11864 (2000).
- [38] L. Ni, A-C. Salaün, R. Rogel, L. Pichon "Microdispositifs pour les applications capteurs", JNRDM. Lyon, 2009
- [39] O. Demichel "Propriétés Électroniques de Nanofils de Silicium obtenus par Croissance Catalysée" Thèse de doctorat Université Joseph Fourier- Grenoble 1, 2010
- [40] L. Ni "Silicon nanowires synthesized by VLS growth mode for gas sensing applications" Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, 2012

- 
- [41] L. Yu, M. Oudwan, O. Moustapha, F. Fortuna, P. Roca I Cabarrocas "Guide growth of in-plane silicon nanowires" *Appl. Phys. Lett.* 95 113106, 2009
- [42] L. Yu And P. Roca I Cabarrocas, "Growth mechanism and dynamics of in-plane solid-liquid-solid silicon nanowires", *Physical Review B* 81, 085323, 2010
- [43] J. D Holmes, K. P. Johnston, R.C. Doty, B.A Korgel, "Control of thickness and orientation of solution-grown silicon nanowires". *Science* Vol 287(5457): pp 1471–1473, 2000
- [44] E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, M. Ferroni, A. Vomiero, G. Sberveglieri, "Quasi-one dimensional metal oxide semiconductors: Preparation, characterization and application as chemical sensors", *Progress in Materials Science* 54, pp 1-67, 2009
- [45] Kenry and Chwee Teck Lim, "Synthesis, optical properties, and chemical–biological sensing applications of one-dimensional inorganic semiconductor nanowires", *Progress in Materials Science* 58, pp 705-748, 2013
- [46] T. Shimizu, T. Xie, J. Nishikawa, S. Shingubara, S. Senz, U. Gösele, "Synthesis of vertical high-density epitaxial Si(100) nanowire arrays on a Si(100) substrate using an anodic aluminum oxide template", *Adv. Mater.*, Vol. 19, Issue. 7, pp 917-920, 2007
- [47] Horng-Chih Lin, Ming-Hsien Lee, Chun-Jung Su, Shih-Wen Shen "Fabrication and Characterization of Nanowires Transistors With Solid-Phase Crystallized Poly-Si Channels", *IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES*, VOL. 53, N°. 10, 2006
- [48] F. Oehler "Croissance et Caractérisation de Nanofils de Silicium", Rapport de stage de Master 2 recherche, Université Claude Bernard Lyon 1, 2007
- [49] X-L Hana, G. Larrieu, P-F Fazzini, E Dubois "Realization of ultra dense arrays of vertical silicon nanowires with defect free surface and perfect anisotropy using a top-down approach", *Microelectronic Engineering*, Vol 88, Iss 8, pp 2622–2624, 2011.
- [50] L. Pichon, R. Rogel, F. Demami, "Fabrication of amorphous silicon nanoribbons by atomic force microscope tip-induced local oxidation for thin film device applications", *Semicond. Sci. Technol.* 25 065001, 2010
- [51] S.Y Chou., P. R Krauss and P.J Renstrom, "Imprint lithography with 25-nanometer resolution", *Science* vol 272, Iss 5256, pp 85-87, 1996

- 
- [52] A.Talin, L. Hunter, F. Léonard, B. Rokad, "Large area, dense silicon nanowires array chemical sensors", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 89, 153102, 2006
- [53] Y. T. Cheng, Y. H. Cho, N. Takama, P. Löw, C. Bergaud and B. J. Kim, "Simple fabrication of Si nanowire and its biological application", *Journal of physics: conference series* 152, 012048, 2009
- [54] F. Demami "Synthèse de nanofils de silicium pour dispositifs électroniques", Thèse de à l'université de Rennes 1, 2010
- [55] J. Y. W. Seto "Electrical properties of polycrystalline silicon films" *J. Appl. Phys.* 46, N°12, p 5247, 1975
- [56] C. Thelander et al "Nanowire-based dimensional electronics", *Materialstoday*, Vol 9, Issue 10, pp 28-35, 2006
- [57] J. Goldberger, A. I. Hochbaum, R. Fan, P. Yang "Silicon Vertically Integrated Nanowire Field effect Transistors" *Nano Letters*, Vol 6, No.5, pp 973-977, 2006
- [58] P.H. Morel, G. Haberfehlner, D. Lafond, G. Audoit, V. Jousseume et al, "Ultra high density three dimensional capacitors based on Si nanowires array grown on metal layer", *Appl. Phys. Lett.* 101, 083110, 2012
- [59] S.Fanget et al "Gas sensors based on gravimetric detection", *Sensors and Actuators B* 160, pp.804– 821, 2011
- [60] L. Yu, F. Fortuna, B. O'Donnell, T. Jeon, M. Foldyna, G. Picardi, P. Roca i Cabarrocas, "Bismuth-Catalyzed and Doped Silicon Nanowires for One-Pump-Down Fabrication of Radial Junction Solar Cells", *Nano Letters* 12 pp 4153-4158, 2012
- [61] M. Lee, Y. Jeon, T. Moon, S. Kim "Top-Down Fabrication of Fully CMOS-Compatible Silicon Nanowire Arrays and Their Integration into CMOS Inverters on Plastic" *Nanletters*, vol 5 N°4, pp 26-29, 2011
- [62] G. Lehoucq "Transistors à nanofils de silicium Top-down. Application à la détection biologique", Thèse de Doctorat à l'école Polytechnique Paris Tech 1, 2010
- [63] D.A. Routenberg "Fabrication and Characterization of Silicon Nanowire Field Effect Sensors", Thèse de Doctorat à l'Université de Yale, 2009

- 
- [64] F. Demami, L. Ni, R. Rogel, A.C. Salaün, L. Pichon "Silicon nanowires based resistors as gas sensors", *Sensors and actuators A* 145-146, pp 207-213, 2008
- [65] A. Argawal, K. Buddharaju, I.K Lao, N. Singh, N. Balasubramanian, D.L. Kwong "Silicon nanowires array using top-down CMOS technology", *Sensors and actuators A* 145-146, pp 207-213, 2008
- [66] X.T. Zhou, J.Q. Hu, C.P. Li, D.D.D. Ma, C.S. Lee, S.T. Lee "Silicon nanowires as chemical sensors", *Chem. Phys. Lett.* 329, pp 220-224, 2003
- [67] F. Demami, L. Ni, R. Rogel, A.C. Salaün, L. Pichon "Silicon nanowires based resistors as gas sensors", *Sensors and actuators A* 145-146, pp 207-213, 2012
- [68] C-H. Wu, F-H. Ko, Y-S. Yang, D-L. Hsia, B-S. Lee, T-S. Su "Label-free biosensing of gene mutation using silicon nanowire field-effect transistor", *Biosensors and Bioelectronics*, 25, pp 820-825, 2009
- [69] C. Gao and al. "Silicon nanowires by combined nanoimprint and angle deposition for gas sensing applications", *Microelectronic Engineering*, 88, pp 2100-2104, 2011
- [70] O. Knopfmacher and al "Nerst limit in dual-Gated Si-Nanowire FET Sensors", *Nano. Lett.*, 10, pp 2268-2274, 2010
- [71] C-H. Lin, C-H. Hung, C-Y. Hsiao, H-C. Lin, F-H. Ko, Y-S. Yang "Poly-silicon nanowire field-effect transistor for ultrasensitive and label-free detection of pathogenic avian influenza DNA", *Biosensors and Bioelectronics*, 24, pp 3019-3024, 2009
- [72] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C. M. Lieber, "Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species", *Science*, 293, pp 1289-1292, 2001
- [73] D.V. Vezenov, A. Noy, L.F. Rozsnyai, C.M. Lieber, "Force tritations and ionization state sensitive imaging of functional groups in aqueous solutions by chemical force microscopy", *J. Am Chem. Soc.* 119, pp 2006-2015, 1997
- [74] X.T. Zhou, J.Q. Hu, C.P. Li, D.D.D. Ma, C.S. Lee, S.T. Lee, Silicon nanowires as chemical sensors, *Chem. Phys. Lett.*, 369, 220-224, 2003
- [75] N.A. Melosh, A. Boukai, F. Diana, B. Gerardot, A. Badolato, P.M. Petroff, J.R. Heath, "Ultrahigh-density nanowire lattices and circuits", *Science*, 300, pp 112-115, 2003

- 
- [76] M.C. Mcalpine, H. Ahmad, D. Wang and J.R. Heath, "Highly ordered nanowire arrays on plastic substrates for ultrasensitive flexible chemical sensors", *Nat. Mater.*, 6, pp 379-384, 2007
- [77] J. Wan et al. "Silicon nanowire sensor for gas detection fabricated by nanoimprint on SU8/ SiO<sub>2</sub>/ PMMA trilayer", *Microelectronic Engineering*, 86, pp 1238- 1242, 2009
- [78] Y.L. Bunimovich, Y.S. Shin, W-S. Yeo, M. Amori, G. Kwong, and J.R. Heath, "Quantitative real-time measurements of DNA hybridization with alkylated nonoxidized silicon nanowires in electrolyte solution", *J. Am. Chem. Soc.*, 128, pp 16323-16331, 2006
- [79] A. Girard, F. Geneste, N. Coulon, C. Cardinaud, T. Mohammed-Brahim, "SiGe derivatization by spontaneous reduction of aryl diazonium salts", *Applied Surface Science* 282, pp 146-155, 2013
- [80] S. Roy, Z. Gao "Nanostructure-based electrical biosensors", *Nano Today* 4, pp 318-334, 2009
- [81] Guo-Jun Zhang et al "Highly sensitive measurements of PNA-DNA hybridization using oxide-etched silicon nanowire biosensors", *Biosensors and Bioelectronics* 23, pp 1701-1707, 2008
- [82] G.J. Zhang, M.J Huang, Z.H Luo, G.K Tay, E.J Lim, E.T Liu, J.S Thomsen "Highly sensitive and reversible silicon nanowire biosensor to study nuclear hormone receptor protein and response element DNA interactions", *Biosens Bioelectron.* 26(2) pp 365-370, 2010
- [83] Guo-Jun Zhang, Min Joon Huang, Zhan Hong Henry Luo, Guang Kai Ignatius Tay, Eu-Jin Andy Lim, Edison T. Liu, Jane S. Thomsen " Label-free direct detection of MiRNAs with silicon nanowire biosensors" *Biosensors and Bioelectronics* 24 (8) pp 2504–2508, 2009
- [84] Adam K. Wanekaya, Wilfred Chen, Nosang V. Myung, Ashok Mulchandani "Nanowire-Based Electrochemical Biosensor", *Electroanalysis* 18, No. 6, pp 533 – 550, 2006
- [85] J. I Hahm, C. M Lieber, "Direct ultrasensitive electrical detection of DNA and DNA sequence variations using nanowires nanosensors " *Nano letters*, 4, pp 121-131, 2001.

- 
- [86] C-H Lina, C-H Hungb, C- Hsiao, H-C Lin, F-H Koc, Y-S Yang, "Poly-silicon nanowire field-effect transistor for ultrasensitive and label-free detection of pathogenic avian influenza DNA", *Biosensors and Bioelectronics*, 24, pp 3019-3024, 2009
- [87] L. Pichon "Transistors en couches minces de silicium polycristallin dopé *in-situ* : mise au point d'un procédé de fabrication basse température (<600°C). Amélioration des performances électriques par faible dopage du drain", Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 1993
- [88] K. Mourgues "Réalisation de transistors en couches minces de silicium polycristallin par des procédés basses températures (<600°C) sans étape d'hydrogénation", Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 1999
- [89] D. Briand "Silicium déposé par LPCVD et dopé *in-situ* : dépôt caractérisation et application", Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 1995
- [90] M. L. Samb et al. "µc-Si thin film transistors with very thin active layer", *SSE*, 89, pp 128-133, 2013
- [91] L. Haji et al. "Mode of growth and microstructure of polycrystalline silicon obtained by solid-phase crystallization of an amorphous silicon film", *J.P Appl. Phys.* 75, 3944, (1994)
- [92] C-J. Su et al. "High-performance TFTs With Si Nanowire Channels Enhanced by Metal-Induced Lateral Crystallization", *IEEE Electron Device Letters*, vol. 27, No. 7, 2006
- [93] A-C. Salaün "Etude et réalisation de transistors à effet de champ pour la détection de charge électriques. Application à la détection d'espèces chimiques et biologiques". Habilitation à Diriger des Recherches, Université de Rennes 1, 2010.
- [94] A-C. Salaün, F. Le Bihan, T. Mohammed-Brahim "Modeling the high pH sensitivity using Suspended Gate Field Effect Transistor (SGFET)", *Sensors and Actuators B* 158, 138-143, 2011
- [95] C. Schönenberger et al. "Nernst Limit in Dual-Gated Si-Nanowire FET Sensors", *Nano Lett.* 10, pp 2268–2274, 2010
- [96] C-H Hsiao et al. "Novel ploy-silicon nanowire field effect transistor for biosensing application", *Biosensors and Bioelectronics*, 24, pp 1223-1229, 2009.

- 
- [97] L. Pichon, R. Rogel, E. Jacques, A. C. Salaün “N-type in-situ doping effect on vapour liquid solid silicon nanowires properties for **gas sensing applications**”, **EMRS 2013, Strasbourg (2013) France, soumis à Physica Status solidi.**
- [98] K. Kobayashi, J. Nijs, R. Merter, “Polycrystalline Si thin film transistors using thermally crystallized low pressure chemical vapor deposition a-Si films for the channel layer and P-doped microcrystalline Si films for the source and drain layers”, *J. Appl. Phys.*, 65(6), 2541-1989
- [99] A-C Salaün, B. Fortin, T. Mohammed-Brahim, K. Kis-Sion, L. Haji and O. Bonnaud, “Thin polycrystalline silicon films annealed at 950°C: structural and electrical properties and application to thin film transistors”. *Polycrystalline Semiconductors IV, Physics, Chemistry and Technology*, Scitec Publications, pp.603-608, 1996
- [100] M. K. Hatalis and D. W. Greve, “Large grain polycrystalline silicon by low-temperature annealing of low-pressure chemical vapor deposited amorphous silicon films”. *J. Appl. Phys.* 63 (7), pp 2260-2266, 1988
- [101] Y. Lamari, rapport de stage de Master 2, “Étude de la reproductibilité de fabrication de réseaux de nanofils suspendus en silicium polycristallin. Utilisation pour la détection d'éléments chimiques”, 2013