



**HAL**  
open science

## ALD applied to sensors, biosensors and membranes

C. Marichy, Mikhael Bechelany

► **To cite this version:**

C. Marichy, Mikhael Bechelany. ALD applied to sensors, biosensors and membranes. Techniques de l'ingénieur, Article / Réf: RE265 v1, 2016. hal-01702135

**HAL Id: hal-01702135**

**<https://hal.umontpellier.fr/hal-01702135>**

Submitted on 23 Jun 2020

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

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

# ALD pour des applications capteurs, biocapteurs et membranes

## *ALD applied to sensors, biosensors and membranes*

par **Catherine MARICHY**

Fonction : Chargée de recherche au CNRS

Affiliation : Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, UMR 5615, Université Claude Bernard Lyon 1 et CNRS n°5615, Villeurbanne, France.

et **Mikhael BECHELANY**

Fonction : Chargé de recherche au CNRS

Affiliation : Institut Européen des Membranes, UMR5635 ENSCM-UM-CNRS -UM2-ENSCM, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5, France.

**Résumé:** Les performances des capteurs, biocapteurs et membranes ainsi que leurs sélectivités dépendent de la structuration, de la morphologie et de la nature des matériaux utilisés. La technique de dépôt par couche atomique ou ALD apparaît comme une technique de fabrication de choix du fait de sa simplicité, de sa reproductibilité, de l'homogénéité des dépôts obtenus, même sur des substrats très structurés, ainsi que de la possibilité de contrôle de leur épaisseur au niveau atomique. Cet article présente l'utilisation de l'ALD pour la fabrication de capteurs, biocapteurs et membranes avec les réalisations possibles en termes de détection et de séparation. L'avantage de cette technique par rapport à des approches plus conventionnelles est mise en évidence par quelques exemples choisis dans la littérature.

**Abstract:** *Performances of sensors, biosensors and membranes as well as their selectivity are dependent of the structuration, morphology and type of the used material. Atomic layer deposition (ALD) appears as a suitable synthesis technique due to its simplicity, reproducibility, the atomic scale precision of the deposited thickness and high homogeneity of the obtained films. This article deals with the use of ALD for fabricating sensors, biosensors and membranes and presents some achievements in sensing and separation. The advantages of the technique compared to common ones are highlighted using few examples taken from the literature.*

**Mots-clés:** Capteur, biocapteur, membrane, dépôt par couche atomique

**Keywords:** Sensor, biosensor, membrane, atomic layer deposition

## **Table des matières**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Introduction</b>   | <b>2</b>  |
| <b>1 ALD et capteurs</b>  | <b>3</b>  |
| <b>1.1 Capteurs de gaz</b>  | <b>3</b>  |
| 1.1.1 Basés sur des films minces  | 4         |
| 1.1.2 Basés sur des nanostructures – utilisation de templates   | 5         |
| 1.1.3 Basés sur des hétérojonctions   | 6         |
| <b>1.2 Autres applications des capteurs</b>   | <b>15</b> |
| 1.2.1 Capteurs d'humidité   | 15        |
| 1.2.2 Capteurs de pH  | 16        |
| 1.2.3 Photo-détecteurs  | 18        |
| 1.2.4 ALD comme étape d'élaboration – protection et passivation   | 19        |
| <b>2 ALD et biocapteurs</b>   | <b>20</b> |
| <b>2.1 Basés sur des films minces</b>   | <b>20</b> |
| <b>2.2 Basés sur des nanostructures – Détection du glucose</b>  | <b>22</b> |
| <b>2.3 Basés sur la spectroscopie et la microscopie</b>   | <b>24</b> |
| <b>2.4 ALD pour le contrôle des propriétés de surface et de la dimension des pores des matériaux nanoporeux</b> | <b>26</b> |
| <b>3 ALD et membranes</b>   | <b>30</b> |
| <b>Conclusion</b>   | <b>32</b> |
| <b>Glossaire</b>  | <b>33</b> |
| <b>Sigles, notations et symboles</b>  | <b>34</b> |

## **Introduction**

De nombreuses applications à la fois industrielles, médicales et domestiques, nécessitent la détection d'espèces chimiques ou biologiques, soit en solution, soit en phase gaz. Des capteurs et des biocapteurs avec des performances élevées, telles que des limites de détection de plus en plus faibles, et des sélectivités de plus en plus grandes sont recherchés, notamment à cause de demandes environnementales ou de sécurité (ex: normes d'émission) de plus en plus strictes. Des dispositifs portables et/ou embarqués représentent également une forte demande car ils permettent le suivi et le contrôle en temps réel de procédés ou même de procédures médicales. L'utilisation de membranes pour la séparation et la filtration est aussi très importante dans le domaine de l'environnement et de la santé. En effet elles servent notamment pour la catalyse, le traitement des déchets, la purification de molécules biologiques ou la séparation de l'ADN, ainsi que pour les capteurs de gaz, comme filtres de séparation de gaz.

Les propriétés de surface ainsi que la morphologie et la nature des matériaux actifs des capteurs et des membranes jouent un rôle primordial dans la qualité de la détection ou de la séparation obtenue. Une attention toute particulière est donc portée sur leur élaboration. Des techniques de fabrication permettant à la fois un contrôle précis de la forme et de la structuration ainsi que de la composition sont alors privilégiées. La technique de dépôt par couche atomique, plus connue sous le nom "atomic layer deposition" ou ALD, est particulièrement attractive. En effet, elle permet une très grande uniformité et homogénéité de dépôt et ceci même sur des substrats fortement structurés et présentant un fort rapport surface sur volume. De plus, la composition et l'épaisseur peuvent être contrôlées au niveau atomique. Des films ultra-minces peuvent ainsi être déposés afin d'élaborer des capteurs et des

biocapteurs. Différentes stratégies peuvent en outre être employées pour l'élaboration de nano/microstructures, telles que des membranes ou des nanotubes. L'utilisation d'un support sacrificiel, la combinaison de l'ALD avec d'autres techniques d'élaboration comme l'électrofilage ainsi que l'utilisation de dépôts sélectifs, sont des voies de synthèse très prometteuses permettant une structuration contrôlée. Cet article présente différentes façons d'utiliser l'ALD pour élaborer des capteurs et des membranes.

## 1 ALD et capteurs

Les capteurs sont des dispositifs importants ayant de nombreuses applications dans la vie de tous les jours. En effet, il est essentiel de pouvoir détecter et quantifier la présence de gaz, le pH, la présence de diverses espèces/molécules en solution, les radiations UV, etc. pour des raisons environnementales ou de sécurité ainsi que pour le contrôle de procédés industriels ou des diagnostics et suivis médicaux.

Les capteurs sont formés d'un transducteur, qui est la partie sensible présentant une modification de ses propriétés physiques en présence de l'espèce à détecter, et d'un dispositif de mesure du changement de propriétés du transducteur. Par exemple dans le cas de la détection de gaz, la partie sensible est souvent un oxyde métallique, sous forme soit de film soit de poudre compactée, dont la conductivité électrique est influencée par adsorption du gaz ciblé. Pour plus d'informations sur les capteurs en général, ainsi que sur les capteurs de gaz à semi-conducteurs, le lecteur peut se reporter aux dossiers P360, R400, R401 et R2385.

En vue d'une miniaturisation et d'une amélioration des performances des capteurs et notamment des capteurs de gaz, leur fabrication nécessite des procédés permettant un contrôle très précis de la nature, de l'épaisseur et de la morphologie des couches sensibles. Du fait de la très grande uniformité et homogénéité, même sur des substrats fortement structurés, ainsi que du contrôle au niveau atomique de l'épaisseur et de la composition du dépôt obtenu, l'ALD est une technique de choix pour élaborer entre autre le transducteur. Des films ultra-minces et des nano-/hétéro-structures ont ainsi été réalisés pour des applications capteurs par ALD.

### 1.1 Capteurs de gaz

Basés sur la modification de leurs propriétés physiques (électriques, optiques...) en présence de gaz cibles, les capteurs chimiques ont des applications variées allant de la sécurité de la maison au contrôle des émissions industrielles et des véhicules à combustion en passant par le biomédical et l'agriculture. Généralement les oxydes ( $MO_x$ ) semi-conducteurs sont utilisés comme couches sensibles pour les capteurs résistifs. Les principes et mécanismes de détection sont présentés dans le dossier R2385.

Du fait de la forte corrélation entre la taille des grains et la réponse du capteur, les nano- et/ou hétéro-structures entraînent un renforcement de la réponse. Trois approches, détaillées ci-dessous, peuvent être envisagées pour l'élaboration de la couche sensible par ALD : la fabrication de films ultra-minces soit à base de nanoparticules soit épitaxiaux, l'élaboration de nanostructures en utilisant un support structuré sacrificiel, appelé par la suite "template", et la création d'hétérojonctions n-n ou p-n par dépôt d'un film ultra-mince sur des nanostructures ou par élaboration de deux couches planes successives. Quelques exemples de performances obtenues avec des capteurs élaborés par ALD sont présentés dans le tableau 1. Une classification par type de matériaux a été privilégiée. Pour une vue plus complète et une comparaison/discussion des différents capteurs de gaz fabriqués par ALD,

présents dans la littérature scientifique, le lecteur peut se référer aux articles de revues sur ce sujet.<sup>1, 2</sup>

### 1.1.1 Basés sur des films minces

Les films ultra-minces sont particulièrement intéressants car leur fabrication peut être compatible avec celle de circuits intégrés permettant une miniaturisation et une diminution des coûts de production. Une amélioration de la sensibilité (S) et de la rapidité de la réponse ainsi qu'une réduction de la consommation en énergie du capteur peuvent être observées du fait d'une diminution des effets de diffusion des gaz et de la résistance de la couche.

Des films minces, notamment de SnO<sub>2</sub>, ont été réalisés par ALD et étudiés comme capteurs de gaz. La sensibilité s'est révélée dépendante du procédé utilisé. Rosental et al. ont ainsi rapporté le dépôt à 600 °C d'un film cristallin de SnO<sub>2</sub> sur une surface de saphir, pour la détection de CO, à partir des couples de précurseurs tétrachlorure d'étain/péroxyde d'hydrogène et tétraiodure d'étain/dioxygène. La nature du précurseur métallique influe sur la réponse du capteur du fait de l'obtention de différentes densités de lacunes d'oxygène dans l'oxyde suivant le procédé utilisé. La couche réalisée à partir de SnI<sub>4</sub> est épitaxiale, plus conductrice du fait de la présence accrue de lacunes d'oxygène et dix fois plus sensible vis-à-vis de CO que celle obtenue avec SnCl<sub>4</sub>.<sup>3</sup> Un procédé ALD assisté par plasma (PEALD) pour le dépôt d'oxyde d'étain peut aussi être utilisé avec de l'étain dibutyle diacétate comme source métallique. En fonction de la température de croissance, différentes morphologies, cristallinités et rugosités ont été observées. Ces dernières, qui peuvent aussi être modifiées par traitement thermique post-croissance, ont une influence sur la sensibilité du matériau. Par exemple une augmentation de la rugosité, donc de la surface, conduit à une plus grande densité de sites d'adsorption, bénéfique pour la détection des gaz.<sup>4</sup> Des films granulaires peuvent aussi être obtenus par ALD. Une morphologie en plaquettes a été observée notamment pour un film de SnO<sub>2</sub>, déposé à partir de SnCl<sub>4</sub>. Leur réponse a été mesurée pour l'éthanol, l'acétone et l'acrylonitrile.<sup>5</sup>

L'importance de l'épaisseur du film a aussi été soulignée avec des tests de détection de CO. L'oxyde est déposé directement sur les contacts de la face avant du dispositif présenté figure **1a**. Une augmentation de la sensibilité est observée pour des épaisseurs de l'ordre de la longueur de Debye (figure **1b**).<sup>6</sup> Cette dernière étant généralement de l'ordre de quelques nanomètres, l'ALD apparaît alors comme une technique de choix pour l'élaboration de tels films ultraminces en permettant un contrôle de l'épaisseur au niveau atomique.

Si l'oxyde d'étain est très largement utilisé, d'autres matériaux ont été testés tels que ZnO pour la détection de O<sub>2</sub> et CO, TiO<sub>2</sub> pour H<sub>2</sub> et La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la détection à température ambiante de CO<sub>2</sub>. L'utilisation d'un procédé ALD thermique ou assisté par plasma permet de modifier la densité des porteurs de charge notamment pour les films de ZnO.<sup>7</sup> D'un autre côté, la croissance épitaxiale par PEALD de 80 nm de TiO<sub>2</sub> directement sous sa forme brookite, permet de détecter sélectivement H<sub>2</sub> (figure **1c,d**). Ce type de capteur est d'ailleurs l'un des rares capables de détecter l'hydrogène dans l'air et ceci à basse température de fonctionnement.<sup>8</sup>

L'oxyde ternaire SrTiO<sub>3</sub>, élaboré par ALD, s'est révélé enfin de meilleure qualité que celui obtenu par pulvérisation cathodique permettant alors la détection de quelques ppb de O<sub>2</sub>, à température ambiante.<sup>9</sup>

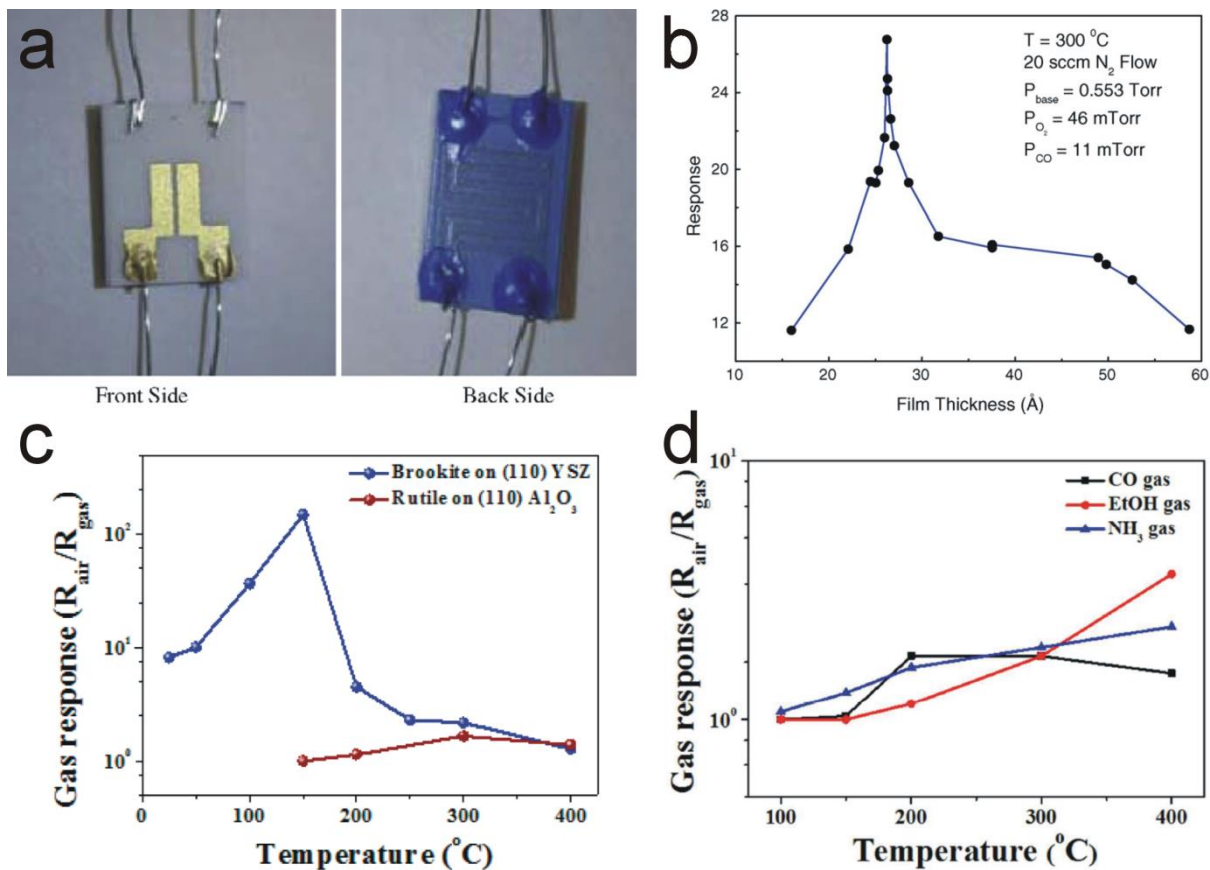


Figure 1 – a) Photos de la face avant, avec les électrodes de mesure, et de la face arrière, avec le chauffage, du dispositif capteur utilisé pour le dépôt de  $\text{SnO}_2$  et b) réponse du capteur à 11 mtorr de CO à 300 °C en fonction de l'épaisseur du film de  $\text{SnO}_2$ . (d'après réf.<sup>6</sup>) Réponses en fonction de la température c) des films de  $\text{TiO}_2$  sous forme rutile ou brookite pour 1000 ppm de  $\text{H}_2$  dans de l'air et d) du film de  $\text{TiO}_2$  brookite pour 1000 ppm de CO, éthanol et  $\text{NH}_3$ . (d'après réf.<sup>8</sup>)

### 1.1.2 Basés sur des nanostructures – utilisation de templates

Une approche élégante pour la synthèse de nanotubes et de poreux est l'infiltration par ALD d'un "template" qui est ensuite retiré par un traitement soit thermique, soit chimique. Des réseaux de nanotubes de  $\text{SnO}_2$  et  $\text{ZnO}$  ont ainsi été obtenus à partir d'un dépôt ALD sur des fibres polymères électrofilées, typiquement de polyacrylonitrile (PAN) et de polyacétate de vinyl (PVA), traitées ensuite en température sous air afin de brûler le polymère. Une dégradation par plasma d'oxygène des fibres polymères est aussi possible mais un recuit reste nécessaire pour éliminer les résidus. Ces structures ont été étudiées entre autre comme capteur pour CO et l'éthanol. Dans le cas de nanotubes de  $\text{SnO}_2$  préparés par PEALD, une conservation du réseau nanostructuré a été observée après disparition des fibres de PAN initiales. Une réponse rapide, réversible et stable en présence d'éthanol a été observée ainsi qu'une épaisseur optimale de  $\text{SnO}_2$  de 8 nm. De plus des tests de sensibilités croisées ont montré une bonne sélectivité pour l'éthanol comparé notamment à CO,  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2$ , mais aussi une sensibilité non négligeable vis-à-vis de  $\text{NO}_2$ .<sup>10</sup>

Les nanotubes de  $\text{ZnO}$  ainsi obtenus ont quant à eux montré d'une part une bonne sensibilité et une bonne sélectivité vis-à-vis de l'éthanol par rapport au dihydrogène<sup>11</sup> et d'autre part une certaine sélectivité pour détecter CO comparativement au benzène, toluène et dihydrogène.<sup>12</sup>

D'autres types de supports que des fibres polymères ont été utilisés. Par exemple,

des nanofils alignés de  $\text{TiO}_2$  ont été obtenus par infiltration d'une membrane d'oxyde d'aluminium anodisé attaquée ensuite chimiquement avec de la potasse. Le matériau obtenu peut servir de couche sensible sélective pour la détection à  $100\text{ }^\circ\text{C}$  de l'hydrogène ( $S = 18,7$  pour  $100\text{ ppm}$  de  $\text{H}_2$  et  $S < 2,5$  pour  $1000\text{ ppm}$  de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  et éthanol).<sup>13</sup> Un dépôt ALD de  $\text{SnO}_2$  (à partir de tétra-diméthylamino étain réagissant avec de l'ozone) sur un support nanoporeux d'or, retiré ensuite par attaque acide, a permis l'obtention d'un film très structuré montrant une sensibilité jusqu'à  $170\text{ ppb}$  de  $\text{NO}_2$  à  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>14</sup>

D'autres exemples de nanostructures fabriquées par ALD à partir d'un "template" pour la détection de gaz peuvent être trouvés dans la littérature.

### 1.1.3 Basés sur des hétérojonctions

Les propriétés de détection de gaz d'hétérostructures/hétérojonctions élaborées par ALD ont aussi été étudiées, le dépôt d'un film mince ou la "décoration" de manière contrôlée par des nanoparticules d'oxydes ou de métaux nobles permettant de modifier la sensibilité d'un support. Les interactions entre le matériau déposé et le substrat peuvent en effet changer significativement les propriétés du composite obtenu. C'est particulièrement le cas lorsque les dimensions sont de l'ordre des longueurs de Debye. L'étude et l'exploitation de ces effets de synergie entre deux matériaux ainsi que de l'influence des dimensions nécessitent un contrôle très précis de la croissance du film ou des particules.

#### 1.1.3.1 Empilement de films ultra-minces

La formation d'hétérojonctions est facilement réalisable par empilement de films ultra-minces élaborés par ALD. Notamment  $3\text{ nm}$  d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  ont été déposés puis recouverts par  $3\text{ nm}$  de  $\text{HfO}_2$  ou de  $\text{TiO}_2$ . Ces hétérostructures, combinées à une irradiation UV, ont montré des performances de détection vis-à-vis de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et/ou  $\text{NO}_2$  à température ambiante. La présence d'une hétérojonction  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  augmente considérablement la réponse vis-à-vis de  $\text{CO}_2$  par rapport à celle d'un simple film de  $\text{TiO}_2$ . De plus, l'irradiation du capteur avec des UV lui permet de fonctionner à température ambiante, en raison du photo-courant généré dans la couche.<sup>15</sup> Par exemple, en présence de  $100\text{ ppm}$  de  $\text{NO}_2$  aucune réponse du dispositif  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  n'est notée à  $25\text{ }^\circ\text{C}$  alors qu'une sensibilité de  $19\%$  est obtenue en présence d'un rayonnement UV.<sup>16</sup>

Des hétérostructures  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  avec différentes épaisseurs de couches ont été réalisées à  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , à partir des couples  $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{SnI}_4/\text{O}_2$ . Des particules de platine ont ensuite été déposées à la surface par "electron beam deposition". Le dispositif a été testé pour la détection de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CH}_4$ . L'hétérostructure  $10\text{ nm TiO}_2/10\text{ nm SnO}_2$  présente les performances les plus prometteuses.<sup>17</sup>

#### 1.1.3.2 Hétérostructures $\text{MO}_x/\text{Carbone}$

Un des désavantages des capteurs résistifs à base de semi-conducteurs est leur température de fonctionnement souvent élevée, du fait de leur conductivité généralement faible à basse température. Afin de palier à cette limitation, il est possible de combiner ces oxydes, qui ont une bonne sensibilité envers le gaz ciblé, avec un support conducteur ce qui permet alors de diminuer la résistance globale de la couche sensible. Les matériaux carbonés, du type nanotubes de carbone (NTC) et graphène, présentent une bonne résistance chimique ainsi qu'une très bonne conductivité thermique et électrique en faisant des supports idéaux pour des capteurs de gaz.

Des NTC recouverts par une couche ALD de  $\text{V}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnO}_2$  ou  $\text{TiO}_2$  ont été testés

comme couche active dans des capteurs pour la détection de  $O_2$  et  $NO_2$  à différentes concentrations. Après dépôt, les hétérostructures obtenues sont dispersées en solution et déposées sur un dispositif, visible sur la figure **2a**, comprenant des électrodes interconnectées sur la face avant et un chauffage sur la face arrière. Ces capteurs ont permis une augmentation de la sensibilité et notamment la détection de sub-ppm de  $NO_2$  en quelques secondes ainsi qu'un abaissement de la température optimale de fonctionnement ( $150\text{ °C}$  pour  $SnO_2/NTC$ ) par rapport au film d'oxyde ( $> 200\text{ °C}$ ). Ceci est attribué à la formation d'une hétérojonction p-n entre le support carboné de type p et le film mince de type n. Cette synergie est fortement influencée par l'épaisseur et la morphologie du revêtement. Si la dimension de la couche est équivalente à la zone maximale de déplétion créée par les interfaces gaz/ $MO_x$  et  $MO_x$ /carbone, la totalité du film participe alors au phénomène de détection (modulation de la résistance) et la sensibilité est maximale.

Outre la jonction  $MO_x$ /carbone (à la surface du support) il existe d'autres jonctions telles que les jonctions carbone- $MO_x$ / $MO_x$ -carbone (entre deux tubes recouverts) et carbone-carbone (entre deux NTC non revêtus) qui influencent aussi la réponse pour le gaz ciblé. Il a été démontré que les jonctions carbone-carbone sont à éviter alors que les jonctions carbone- $MO_x$ / $MO_x$ -carbone sont essentielles pour une meilleure réponse. Il est ainsi préférable d'effectuer le dépôt de l'oxyde puis de déposer les nanotubes revêtus sur les électrodes plutôt que de faire le dépôt directement sur le capteur avec les NTC, ce qui conduirait à une grande quantité de jonctions carbone/carbone.

Concrètement, un film continu et homogène d'une dimension la plus proche possible de la longueur de Debye est à privilégier.<sup>18</sup>

Généralement, la réponse de ce type d'hétérojonction est du même type que celle de l'oxyde seul (type n pour  $V_2O_4$ ,  $SnO_2$ ). Néanmoins, on note une réponse de type p pour  $TiO_2/NTC$ <sup>19</sup> et une transition de p à n avec la température de fonctionnement pour une hétérostructure  $ZnO$ /graphène, attribuée à un changement de nature et de concentration des porteurs de charge.<sup>20</sup>

Enfin, l'ALD permet aussi des dépôts sélectifs, la présence de sites de germination étant requise pour l'initiation de la croissance. Les nanotubes de carbone ainsi que le graphène, qui présentent un fort degré de graphitisation, sont relativement inertes chimiquement. Un retard et/ou une croissance en îlot, voire même une absence de croissance ALD, sont généralement observés si aucune fonctionnalisation n'est réalisée au préalable. Ce manque de sites de germination de la surface peut être exploité pour une croissance préférentielle sur les défauts tels que les joints de grains ou les plis et fissures sur des feuillets de graphène par exemple. Un dépôt sélectif de particules de Pt a été réalisé par ALD sur les joints de grains du graphène conduisant à une "décoration" linéaire. En effet, quand le nombre de cycles est suffisant, les particules distribuées le long des défauts coalescent et forment alors des chaînes (figure **2b**). Ce type de "décoration" semble plus favorable pour détecter  $H_2$  qu'une dispersion aléatoire de Pt déposé par de l'"electron beam". Une réponse plus rapide et plus importante est ainsi obtenue.<sup>21</sup>



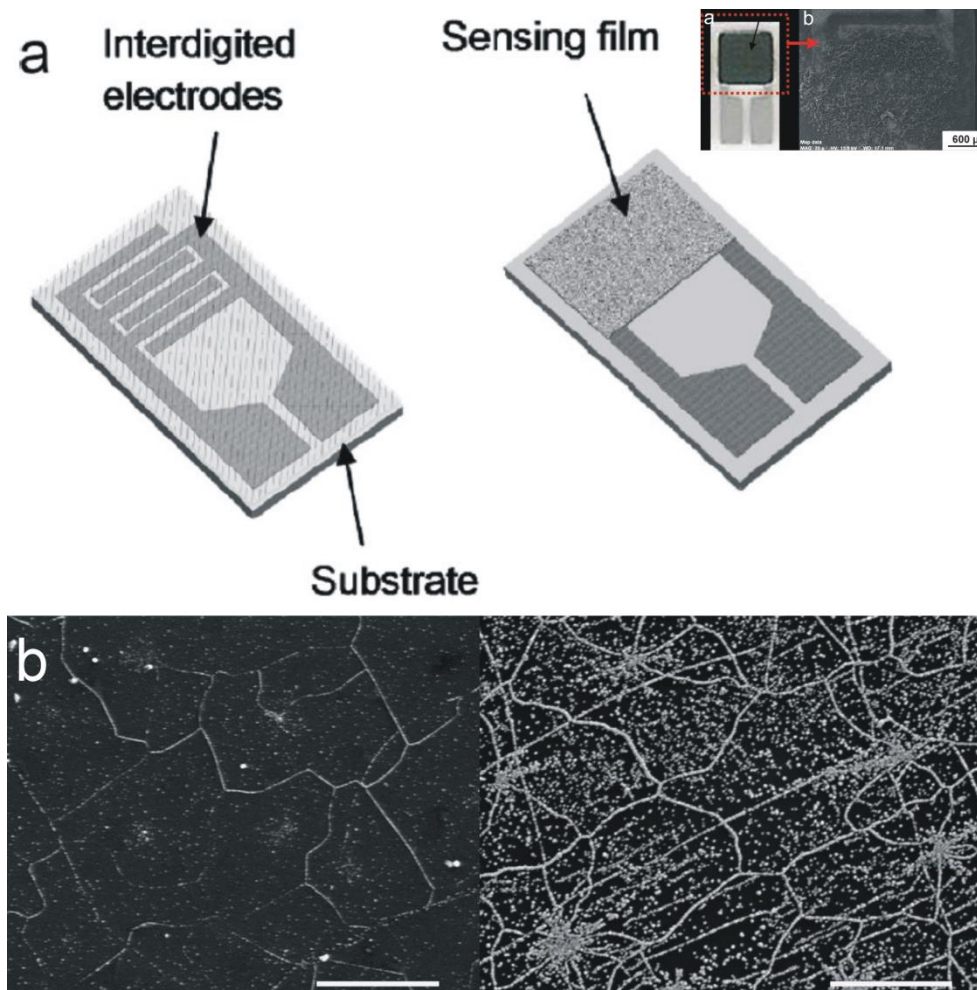


Figure 2 – a) Schéma du dispositif utilisé pour les hétérostructures  $\text{MO}_x/\text{NTC}$ , avec des électrodes interconnectées sur lesquelles un film de  $\text{MO}_x/\text{NTC}$  est déposé. En encart, image d'un capteur avec le film sensible et image de microscopie électronique à balayage (MEB) des  $\text{MO}_x/\text{NTC}$  déposés sur les électrodes. (d'après réf.<sup>18</sup>) b) Images MEB de graphène "décoré" avec des particules de Pt après 500 (à gauche) et 1000 (à droite) cycles ALD. Barre d'échelle, 2 $\mu\text{m}$ . (d'après réf. <sup>21</sup>)

### 1.1.3.3 Structures cœur/coquille

La réalisation de structures cœur/coquille de type nanoparticules, nanofils ou nanotubes fournit le dernier type d'hétérojonctions employé dans les capteurs. L'avantage de ces structures par rapport à un empilement de films minces est dû à l'augmentation du rapport surface/volume. Ces structures, notamment avec une coquille de ZnO, sont les plus largement utilisées. Les oxydes d'étain et de zinc, pris séparément, bien que très sensibles, présentent une mauvaise sélectivité pour les différents gaz ciblés. La formation d'un composite  $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$  a alors pour objectif d'améliorer la sélectivité du capteur. Seulement quelques exemples choisis d'hétérostructures cœur/coquille sont présentés ici.

En combinant la méthode d'électrofilage avec l'ALD, des nanofibres électrofilées à base de  $\text{SnO}_2$  présentant un diamètre moyen de 150 nm sont recouvertes d'une coquille de ZnO d'épaisseur variable (figure 3a) pour étudier la détection de  $\text{O}_2$  et  $\text{NO}_2$ . Une réponse stable et reproductible est observée pour les gaz ciblés. De plus la sensibilité de l'hétérostructure est supérieure à celle de nanofibres de ZnO pur. Ce phénomène est attribué à la formation d'une hétérojonction n-n à l'interface de ces deux oxydes.<sup>22</sup> Des hétérojonctions p-n peuvent être élaborées de façon similaire. Des nanofibres électrofilées de CuO ont ainsi été revêtues par ALD de ZnO et leurs

propriétés vis-à-vis de CO ont été testées. Il est intéressant de noter ici qu'une réponse de type différent est obtenue suivant l'épaisseur de ZnO. En effet, un film de dimension inférieure à la longueur de Debye (~16 nm) présente une réponse de type p (même type qu'avec CuO seul), du fait d'un recouvrement partiel de CuO, alors qu'une réponse de type n est obtenue avec un film plus épais. Une amélioration de la réponse par rapport à celle des nanofibres de CuO est obtenue uniquement avec un film de ZnO de 16 nm et pour les gaz réducteurs. La sensibilité vis-à-vis de CO est d'ailleurs du même ordre que celle des dispositifs à jonction n-n, alors qu'une très nette diminution des propriétés de détection des gaz oxydants est notée.<sup>23</sup> Une bonne sélectivité vis-à-vis de CO par rapport à NO<sub>2</sub> a été obtenue avec des nanotubes TiO<sub>2</sub>/ZnO réalisés par dépôts ALD successifs à 150 °C sur des fibres polymères électrofilées. Une couche de TiO<sub>2</sub> est d'abord déposée à partir de tétraisopropoxyde de titane et d'eau avant de déposer un film de ZnO (DEZ/H<sub>2</sub>O) et de faire un recuit à 500 °C permettant de brûler le polymère ainsi encapsulé (figure **3b**).<sup>24</sup>

De façon similaire des hétérostructures peuvent être obtenues en combinant la synthèse de nanofils par évaporation thermique et le dépôt d'un film par ALD. L'irradiation UV d'un capteur à base de SnO<sub>2</sub>/ZnO a permis la détection de quelques ppm de NO<sub>2</sub> à température ambiante. Des hétérostructures ZnS/ZnO fabriquées sur le même modèle ont vu leurs réponses non seulement améliorées mais aussi devenir plus sélectives pour NO<sub>2</sub> à température ambiante en présence de lumière UV, notamment à  $\lambda = 252$  nm, comme présenté figure **3c**.<sup>25</sup>

Des nez artificiels ont aussi été élaborés par dépôt ALD de ZnO sur des nanoressorts de SiO<sub>2</sub> (figure **3d,e**) suivi de dépôt de nanoparticules métalliques (Pt, Pd, Cu, Ni, Au). Une taille de cristallites de ZnO de 15 nm, correspondant à 1000 cycles ALD, est optimale et permet une bonne sensibilité pour l'éthanol, le toluène, l'acétone, le trinitrotoluène et le peroxyde d'acétone à de très faibles concentrations. Ces hétérostructures combinées à un système d'analyse permettent la détection et l'identification de traces de vapeurs inflammables et/ou explosives.<sup>26</sup>

Des nanofils de SnO<sub>2</sub>, obtenus par la technique de "vapeur-liquide-solide", ont aussi été "décorés" avec des particules de Pt déposées par ALD à partir de platine triméthyl (méthylcyclopentadiène) réagissant avec de l'oxygène. La croissance du Pt suivant un mode de croissance en îlot, un contrôle de la taille des particules, ainsi que la formation d'un film par coalescence de ces dernières, sont facilement réalisés par le contrôle du nombre de cycles. Une très grande sensibilité, à 200 °C, pour l'éthanol (S = 8400 pour 500 ppm) est obtenue avec un optimum de 200 cycles ALD. La réponse du composite est quasiment 700 fois supérieure à celle des nanofils de SnO<sub>2</sub> non "décorés". Cette très forte amélioration est attribuée d'une part aux propriétés catalytiques du Pt, augmentant la vitesse d'adsorption et la quantité de molécules adsorbées, et d'autre part à la présence de barrières Schottky localisées à l'interface SnO<sub>2</sub>/Pt qui jouent un rôle d'amplification du nano signal.<sup>27</sup>

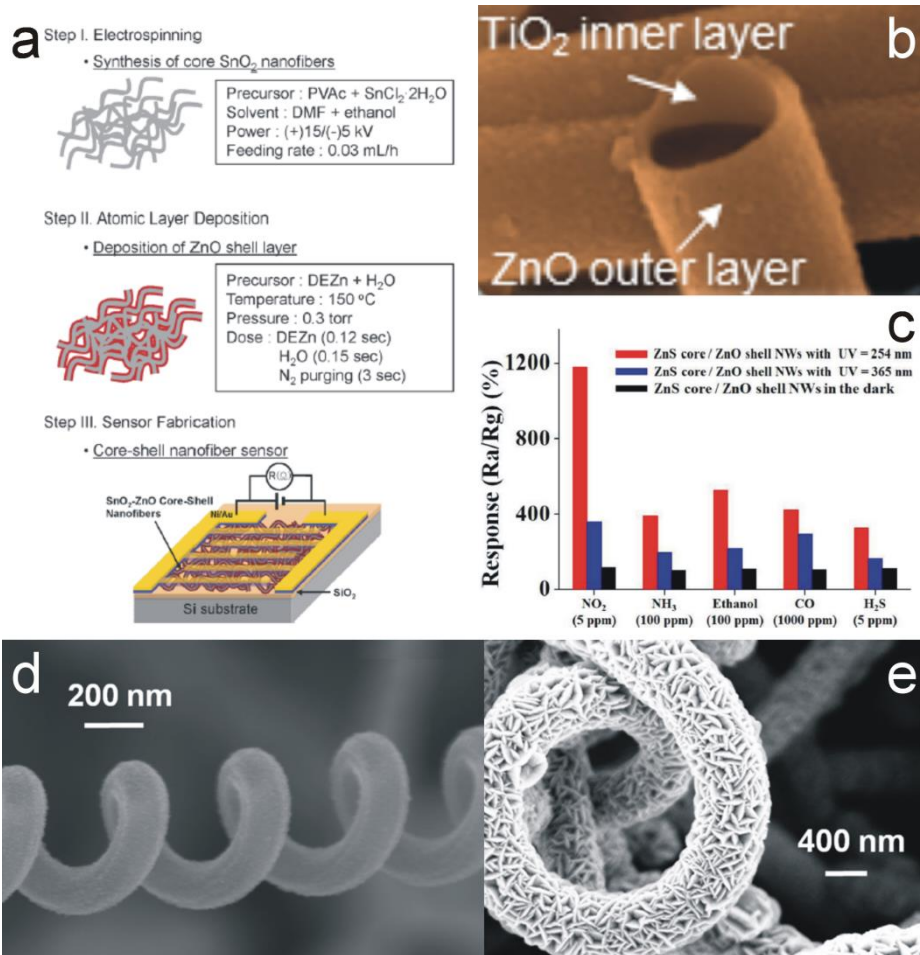


Figure 3 – a) Illustration schématique de la préparation du capteur, à base de nanofibres cœur-coquille  $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$ . (d'après réf.<sup>22</sup>) b) Image MEB des nanotubes cœur-coquille  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ . (d'après réf.<sup>24</sup>) c) Comparatif des réponses enregistrées à température ambiante avec les nanofils de  $\text{ZnS}/\text{ZnO}$  avec et sans illumination UV. (d'après réf.<sup>25</sup>) Images MEB d'un nanoressort de  $\text{SiO}_2$  d) non revêtu et e) après ALD de ZnO. (d'après réf.<sup>28</sup>)

Tableau 1 – Exemples de capteurs de gaz réalisés par ALD.

| Matériaux ALD   | Support                          | Procédé ALD                |   |           | Gaz testé                         | Type rép. | $e_{opt}$ (nm)                               | $T_{cap}$ (°C)        | S                              | Sélectivité | [gaz]  | $T_{90}$ (s) | $T_{10}$ (s) | UV     | Ref |
|---|----------------------------------|----------------------------|---|-----------|-----------------------------------|-----------|--|-----------------------|--------------------------------|-------------|--|--------------|--------------|--------|-----|
|   |                                  | T (°C)                     | précurseurs   | e (nm)    |                                   |           |  |                       |                                |             |  |              |              |        |     |
| Films SnO <sub>2</sub>                                | α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 600                        | SnCl <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | 2-110     | CO                                | n         | nr   | 450                   | nr                             | nr          | 1 %  | nr           | nr           | non    | 3   |
|   | α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 600                        | SnI <sub>4</sub> /O <sub>2</sub>  | ~2-100    | CO                                | n         | 11   | 450                   | ~11                            | nr          | 1 %  | 10           | 10           | non    | 3   |
|   | Micro plaque                     | 250                        | SnCl <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | 1,58-5,87 | CO                                | n         | 2,62   | 250-350<br><b>300</b> | ~27<br>(11 mtorr)              | nr          | 0-120 mtorr  | nr           | nr           | non    | 6   |
|   | Micro plaque avec EI             | 500                        | SnCl <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O   | 17,5      | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH  | n         | nr   | 300                   | 1,51<br>(100 ppm)              | non         | 100-500 ppm  | 5,9          | nr           | non    | 5   |
|   |                                  |                            |   |           | CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> | n         | nr   |                       | 1,23<br>(100 ppm)              | non         | 100-500 ppm  | 46,2         | nr           | non    |     |
|   |                                  |                            |   |           | CH <sub>2</sub> CHCN              | n         | nr   |                       | 1,035<br>(100 pp)m             | non         | 20-100 ppm   | 43,5         | nr           | non    |     |
| Si(100)   | 200-400c                         | DBTA/O <sub>2</sub> plasma | 10-40   | CO        | n                                 | 20        | 250-500<br><b>450</b>                        | ~70%                  | nr                             | 250 ppm     | nr   | nr           | non          | 4      |     |
| Film épi. SnO <sub>2</sub>                            | TiO <sub>2</sub>                 | 300 + recuit 600           | DBTA/O <sub>2</sub> plasma  | 90        | H <sub>2</sub>                    | n         |  | 300-500<br><b>400</b> | Or. (101)<br>380<br>(1000 ppm) | non         | 100-1000 ppm   | nr           | nr           | non    | 29  |
| Film La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | Si                               | 300                        | La(thd) <sub>3</sub> /O <sub>3</sub>  | 15        | CO <sub>2</sub>                   | capa      | nr   | 25                    | 88,4<br>μV.ppm <sup>-1</sup>   | nr          | 200-7000 ppm<br>lim. 200 ppm                           | nr           | nr           | non    | 30  |
| Film SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>               | α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 600                        | TiCl <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O – SnI <sub>4</sub> /O <sub>2</sub>                      | 10-90     | H <sub>2</sub>                    | n         | 10-TiO <sub>2</sub> /<br>10-SnO <sub>2</sub> | 350                   | 3,9<br>(30 ppm)                | nr          | 30-100 ppm   | nr           | nr           | non    | 17  |
| CO  |                                  |                            |   |           | 2,2<br>(30 ppm)                   |           |  |                       |                                |             |  |              |              |        |     |
| CH <sub>4</sub>                                       |                                  |                            |   |           | 1,8<br>(30 ppm)                   |           |  |                       |                                |             |  |              |              |        |     |
| Film épi. TiO <sub>2</sub> (brookite)                 | YSZ (110)                        | 300                        | Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> plasma                                   | 80        | H <sub>2</sub>                    | n         | nr   | 25-400<br><b>150</b>  | 150<br>(1000 ppm)              | nr          | 100-1000 ppm   | nr           | nr           | non    | 8   |
| Film ZnO  | SiO <sub>2</sub> /Si             | 200                        | DEZ/H <sub>2</sub> O  | 5-50      | O <sub>2</sub>                    | n         | 17   | 270                   | nr                             | nr          | 1-20 %   | nr           | nr           | non    | 7   |
| Film Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 420                        | CrO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> OH  | 23-30     | H <sub>2</sub> - CO               | p         | nr   | 250-450<br><b>250</b> | nr                             | nr          | 30-100 ppm   | nr           | nr           | non    | 31  |
| Film SrTiO <sub>3</sub>                               | c-saphir                         | 300                        | Sr(thd) <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> - Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O | 20        | O <sub>2</sub>                    | nr        | nr   | 25                    | nr                             | nr          | 10 <sup>-24</sup> -1 (pO <sub>2</sub> /pT)<br>lim. ppb | nr           | nr           | 320 nm | 9   |
| Film TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | p-Si                             | nr                         | nr  | 3 ; 3     | NO <sub>2</sub>                   | nr        | nr   | 25                    | 19 %<br>(100 ppm)              | nr          | 20-100 ppm   | nr           | nr           | 254 nm | 16  |
| Film TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | p-Si                             | nr                         | nr  | 3 ; 3     | CO <sub>2</sub>                   | nr        | nr   | 25- <b>230</b>        | ~23 %                          | nr          | 25 ppm   | nr           | nr           | non    | 15  |
|   |                                  |                            |   |           |                                   |           |  | 25                    | 30,6 %<br>(5 ppm)              |             | 5-25 ppm   |              |              | 361 nm |     |

|   |                                |     |  |         |                                   |    |     |                       |  |   |                        |      |     |        |        |
|---|--------------------------------|-----|--|---------|-----------------------------------|----|-----|-----------------------|--|---|------------------------|------|-----|--------|--------|
| Film TiO <sub>2</sub>                                 | p-Si                           | nr  | nr   | 3       | CO <sub>2</sub>                   | nr | nr  | 25- <b>230</b>        | ~15 %                                      | nr  | 25 ppm                 | nr   | nr  | non    | 15     |
|   |                                |     |  |         |                                   |    |     | 25                    | 6,61 %<br>(5 ppm)                          |   | 5-25 ppm               |      |     | 361 nm |        |
| Film HfO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | p-Si                           | nr  | nr   | 3 ; 3   | CO                                | nr | nr  | 25- <b>150</b>        | 35-55 %                                    | oui (S <sub>CO2</sub> , S <sub>NH3</sub> , S <sub>H2</sub> très inférieures)    | 5-25 ppm               | 5    | 49  | non    | 32     |
|   |                                |     |  |         |                                   |    |     | 25                    | 14-26 %                                    | nr  |                        | 6    | 11  | 200 nm |        |
|   |                                |     |  |         | CO <sub>2</sub>                   |    |     | 25- <b>150</b>        | 10,6-11,6 %                                | non   |                        | nr   | nr  | non    |        |
| np Pt   | nanofils SnO <sub>2</sub>      | 250 | MeCpPtMe <sub>3</sub> /O <sub>2</sub>                    | 3,9-8,3 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH  | n  | 5   | 200                   | 8400 (500 ppm)<br>7000 x S <sub>SnO2</sub> | nr  | 100-500 ppm            | 48   | 2   | non    | 27     |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                         | NTC fonct. HNO <sub>3</sub>    | 200 | VO(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> COOH | 2-5     | NO <sub>2</sub>                   | n  | 2   | 25- <b>150</b>        | 18<br>(6,5 ppm)                            | oui (S <sub>CO</sub> , S <sub>NH3</sub> , S <sub>C2H5OH</sub> très inférieures) | 2-100 ppm lim. 0,5 ppm | nr   | nr  | non    | 33, 34 |
| SnO <sub>2</sub>                                      | NTC fonct. HNO <sub>3</sub>    | 200 | Sn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> /CH <sub>3</sub> COOH | 3-10    | NO <sub>2</sub>                   | n  | 3   | 40-250<br><b>150</b>  | 45<br>(5 ppm)                              | nr  | 0,5-5 ppm              | 40   | 50  | non    | 18, 35 |
|   |                                |     |  |         | O <sub>2</sub>                    | n  | 3   | <b>200</b>            | 2,25<br>(20 %)                             | nr  | 2,1-21 %               | nr   | nr  | non    |        |
| TiO <sub>2</sub>                                      | NTC fonct. HNO <sub>3</sub>    | 200 | Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> /CH <sub>3</sub> COOH | 1,5-15  | NO <sub>2</sub>                   | p  | 5,5 | 40-250<br><b>150</b>  | 10<br>(8 ppm)                              | nr  | 5-8 ppm                | 60   | 120 | non    | 19     |
|   |                                |     |  |         | O <sub>2</sub>                    | p  | nr  | 150                   | 1,020<br>(5 %)                             | nr  | 2-21 %                 | nr   | nr  | non    |        |
| CS ZnO  | nanofils WO <sub>3</sub>       | 150 | DEZ/H <sub>2</sub> O                                     | 15      | NO <sub>2</sub>                   | n  | nr  | 300                   | 281 %<br>(5 ppm)                           | nr  | 1-5 ppm                | 90   | 100 | non    | 36     |
| NT ZnO  | fibres PAN EF template         | 150 | DEZ/H <sub>2</sub> O                                     | 10-50   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH  | n  | 10  | 350-500<br><b>450</b> | 1184<br>(100 ppm)                          | oui C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH  | 10-100 ppm             | <0,5 | nr  | non    | 11     |
|   |                                |     |  |         | H <sub>2</sub>                    | n  | 10  | 450                   | 8,6  |   | nr                     | nr   |     | non    |        |
| ZnO (+ imprégnation avec np)                          | Nano-ressorts SiO <sub>2</sub> | 170 | DEZ/H <sub>2</sub> O                                     | 3-20    | TNT                               | n  | 15  | 400                   | 1,5<br>(np Pd)                             | Couplage analyse linéaire   | 10 ppb                 | nr   | nr  | testé  | 28, 37 |
|   |                                |     |  |         | TATP                              |    |     |                       | 1,08<br>(np Pd)                            |   | 35 ppb                 |      |     |        |        |
|   |                                |     |  |         | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>     |    |     |                       | ~1600<br>(160 ppm – np Pt)                 |   | 100-160 ppm            |      |     |        |        |
|   |                                |     |  |         | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH  |    |     |                       | ~700<br>(160 ppm – np Pd)                  |   |                        |      |     |        |        |
|   |                                |     |  |         | CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> |    |     |                       | ~40 (160 ppm – Ni)                         |   |                        |      |     |        |        |

|                             |                                |     |   |                 |  |        |             |                       |  |   |                          |     |     |                                  |    |    |    |
|-----------------------------|--------------------------------|-----|---|-----------------|--|--------|-------------|-----------------------|--|---|--------------------------|-----|-----|----------------------------------|----|----|----|
| CS ZnO                      | NF SnO <sub>2</sub>            | 150 | DEZ/H <sub>2</sub> O  | 10              | NO <sub>2</sub>  | n      | nr          | 25                    | 239-619  | nr  | 1-5 ppm                  | 100 | 220 | 365 nm – 1,2 mW.cm <sup>-2</sup> | 38 |    |    |
| CS ZnO                      | Fibres CuO EF                  | 150 | DEZ/H <sub>2</sub> O  | 5-200           | CO   | p ou n | 16          | 300                   | 7,1 (0,1 ppm)  | nr  | 0,1-10 ppm               | nr  | nr  | non                              | 23 |    |    |
| CS TiO <sub>2</sub> /ZnO    | Fibres PVA EF template         | 150 | Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> O puis DEZ/H <sub>2</sub> O | 30<br>3-70      | CO   | n      | 20 pour ZnO | 375                   | ~100 (5 ppm)   | nr  | 0,1 -10 ppm              | nr  | nr  | non                              | 24 |    |    |
|                             |                                |     |   |                 | NO <sub>2</sub>  |        |             |                       | ~3 (10 ppm)  |   |                          |     |     |                                  |    |    |    |
| np Pt                       | graphène                       | 300 | MeCpPtMe <sub>3</sub> /O <sub>2</sub>   | 300-1000 cycles | H <sub>2</sub>   | p      | 1000 cycles | nr                    | ~7% (10 ppm)   | nr  | 2-1500 ppm)              | nr  | nr  | non                              | 21 |    |    |
| CS ZnO                      | NF ZnS                         | 150 | DEZ/H <sub>2</sub> O  | 7               | NO <sub>2</sub>  | n      | nr          | 25                    | ~439-1180 %  | oui S > S <sub>NH3</sub> , S <sub>CO</sub> , S <sub>H2S</sub> , S <sub>C2H5OH</sub> | 1-5 ppm                  | nr  | nr  | 254 nm 1,2 mW.cm <sup>-2</sup>   | 25 |    |    |
|                             |                                |     |   |                 |  |        |             |                       | ~187-362 %   | non   |                          |     |     | 365 nm 1,2 mW.cm <sup>-2</sup>   |    |    |    |
|                             |                                |     |   |                 |  |        |             |                       | ~115-116 %   | non   |                          |     |     | non                              |    |    |    |
| NT SnO <sub>2</sub>         | Au poreux template             | 100 | Sn(NMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> /O <sub>3</sub>                              | 36              | NO <sub>2</sub>  | n      | nr          | 200-400<br><b>300</b> | 99,3 % (sous N <sub>2</sub> )<br>36 % (sous air)<br>(10 ppm) | nr  | 0,2-10 ppm lim. 170 ppb  | 40  | 130 | non                              | 14 |    |    |
| ZnO                         | graphène fonct. O <sub>3</sub> | 80  | DEZ/H <sub>2</sub> O  | 0,5-500         | NO <sub>2</sub>  | p ou n | 3           | 25-350<br><b>200</b>  | 38 % (10 ppm)  | nr  | 0,20-10 ppm Lim. 200 ppb | nr  | nr  | non                              | 20 |    |    |
| NT alignés TiO <sub>2</sub> | AAO template                   | 150 | TiCl <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O   | 20              | H <sub>2</sub>   | n      | nr          | 75-175<br><b>100</b>  | 100,5 (1000 ppm)   | oui H <sub>2</sub>  | 100-1000 ppm             | 4   | nr  | non                              | 13 |    |    |
|                             |                                |     |   |                 | NH <sub>3</sub> , CO<br>C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH |        |             |                       | < 2,5  |   | 1000 ppm                 |     |     |                                  |    | nr | nr |
| NT ZnO                      | Fibres PVA EF template         | 150 | DEZ/H <sub>2</sub> O  | 52-115          | CO   | n      | 52          | 250-375<br><b>375</b> | 15 (0,1 ppm)   | non   | 0,1-10 ppm               | 36  | 218 | non                              | 12 |    |    |
|                             |                                |     |   |                 | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>                            |        |             |                       | 5,75   |   | 0,1 ppm                  |     |     |                                  |    | nr | nr |
|                             |                                |     |   |                 | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                            |        |             |                       | 7  |   |                          |     |     |                                  |    |    |    |
|                             |                                |     |   |                 | H <sub>2</sub>   |        |             |                       | 8,3  |   |                          |     |     |                                  |    |    |    |
| CS ZnO                      | Fibres SnO <sub>2</sub> EF     | 150 | DEZ/H <sub>2</sub> O  | 22,5-180        | O <sub>2</sub>   | n      | nr          | 300                   | 0,7-3,2  | nr  | 70-2000 ppm              | nr  | nr  | non                              | 22 |    |    |
|                             |                                |     |   |                 | NO <sub>2</sub>  |        |             |                       | 0,1-0,4  |   | 1-5 ppm                  |     |     |                                  |    | nr | nr |
| NT SnO <sub>2</sub>         | Fibres PAN EF template         | 100 | DBTA/O <sub>2</sub>   | 8-37            | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                         | n      | 8           | 300-500<br><b>450</b> | 188 (100 ppm)  | oui C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH  | 5-100 ppm                | 1-2 | nr  | non                              | 10 |    |    |
|                             |                                |     |   |                 | H <sub>2</sub>   |        |             |                       | ~10  |   |                          |     |     |                                  |    |    |    |
|                             |                                |     |   |                 | CO   |        |             |                       | <5   |   |                          |     |     |                                  |    |    |    |
|                             |                                |     |   |                 | NH <sub>3</sub>  |        |             |                       | <5   |   |                          |     |     |                                  |    |    |    |
|                             |                                |     |   |                 | NO <sub>2</sub>  |        |             |                       | 60   |   | 100 ppm                  |     |     |                                  |    | nr | nr |

Avec :

- T la température du dépôt ALD  
T<sub>cap</sub> la gamme étudiée de température de fonctionnement du capteur  
e l'épaisseur déposée  
e<sub>opt</sub> l'épaisseur optimale pour la détection de gaz  
[gaz] la gamme de concentration en gaz étudiée  
T<sub>90</sub> le temps de réponse  
T<sub>10</sub> le temps de rétablissement

Les sensibilités sont déterminées suivant :

$$S = \frac{|G_{gas} - G_0|}{G_0} \text{ (rouge)}, S = \frac{|R_{gas} - R_0|}{R_0} \text{ (bleu)} \text{ ou } S = \frac{R_{gas}}{R_0} = \frac{G_0}{G_{gas}} \text{ pour les gaz réducteurs (CO, H}_2\text{, C}_2\text{H}_5\text{OH...)} \text{ et } S = \frac{R_0}{R_{gas}} = \frac{G_{gas}}{G_0} \text{ pour les gaz oxydants (O}_2\text{, NO}_2\text{) (noir)}$$

Dans la colonne T<sub>cap</sub> la température en gras correspond à la température optimale de fonctionnement du capteur

Les abréviations suivantes ont été utilisées pour : nr : non renseigné ; EI : électrodes interconnectées ; EF: électrofilées ; np: nanoparticules ; épi. : épitaxial ; NT : nanotubes ; CS : cœur/coquille (en anglais core/shell) ; NF : nanofibres ; fonct. : fonctionnalisation ; lim. : limite de détection ; capa. : réponse capacitive ; Or. : orientation cristalline.

Les sigles utilisés pour les précurseurs et ligands correspondent à : DBTA : dibutyl acétate d'étain, DEZ : diéthylzinc, O<sup>i</sup>Pr : ligand isopropoxyde, thd : ligand 2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedione, O<sup>t</sup>Bu : ligand tétra butoxy, MeCp : ligand méthylcyclopentadiène, Me : ligand méthyl, NMe<sub>2</sub> : ligand diméthylamino.

PAN : polyacrylonitrile ; PVA : polyacétate de vinyl ; AAO : membrane d'oxyde aluminium anodisé ; NTC : nanotubes de carbone  
TNT : trinitrotoluène ; TATP : peroxyde d'acétone.



## 1.2 Autres applications des capteurs

La technique d'ALD n'a pas été uniquement utilisée pour l'élaboration de la couche sensible des capteurs de gaz mais aussi pour l'amélioration des performances des capteurs d'humidité ou de pH, notamment par modification de leur surface, ainsi que des photo-détecteurs. A travers quelques exemples non exhaustifs, le lecteur sera initié à ces applications et aux avantages conférés par l'ALD. Enfin, si principalement les dépôts obtenus sont très largement utilisés comme couches sensibles de détection, ils peuvent aussi être employés dans d'autres parties du dispositif complet du capteur et notamment servir de barrière de protection pour les contacts électriques. Cette utilisation est présentée succinctement dans la partie 1.2.4.

### 1.2.1 Capteurs d'humidité

Les capteurs d'humidité commerciaux peuvent se révéler peu stables à long terme dans des conditions de hautes températures combinées à de fortes valeurs d'humidité relative. Afin d'améliorer la sensibilité de la détection, des matériaux très structurés tels que des poreux ou des nanofils sont étudiés comme couches sensibles. Quelques exemples d'utilisation de l'ALD sont présentés ci-dessous.

En déposant par ALD de l'oxyde de tantale sur un support Si à macroporosité ordonnée, de très bonnes stabilité et répétabilité ont été obtenues sur une période de test de plus de 3 mois, principalement à fort taux d'humidité (80-98 %). Cette amélioration est attribuée aux propriétés ultra-hydrophiles de  $Ta_2O_5$ . Une augmentation de la capacité en fonction du taux d'humidité est notée avec deux régions de linéarité, de 0 à 75 et de 80 à 100 %, et une faible hystérèse.<sup>39</sup> L'ALD est donc employée dans ce cas pour apporter une propriété de surface, l'hydrophilie, à un système fortement poreux par un dépôt mince (95 nm) et conformant d'un oxyde métallique stable chimiquement et thermiquement.

Un dépôt de  $TiO_2$  sur des nanofils de ZnO, suivi d'un recuit sous vide à 400 °C, a été rapporté dans la littérature. Une amélioration de la sensibilité et une réponse avec une faible hystérèse (maximum 3,5 % pour 55 % d'humidité) ont été notées. L'hystérèse est causée par des phénomènes d'adsorption et de désorption pour lesquels les changements de résistance du dispositif observés ne sont pas exactement les mêmes. Le recuit sous vide permet d'obtenir un oxyde partiellement cristallisé avec une légère rugosité et contenant des lacunes d'oxygène utiles pour le mécanisme de détection.<sup>40</sup>

Du fait de la très grande uniformité des films déposés, l'ALD a été employée afin de répliquer des structures polymériques poreuses comme représentées figure 4a. Un traitement thermique ou une attaque chimique permettent d'enlever la structure initiale et de ne conserver que l'oxyde déposé par ALD. La porosité est ainsi contrôlée par le nombre de cycles formés et donc par l'épaisseur déposée. De plus un deuxième réseau de pores, correspondant à l'emplacement de la structure initiale, est obtenu. Un capteur basé sur un réseau de nanotubes interconnectés a été réalisé par infiltration d'un réseau poreux de copolymères avec de l'alumine. Un dépôt de 10 nm, à partir de triméthylaluminium (TMA) et d'eau, a conduit à la conservation du réseau de départ et à un matériau très poreux, transparent et robuste (figure 4a). Ce dernier a présenté des capacités à adsorber et désorber très rapidement l'eau. Une augmentation de l'intensité du courant du dispositif est notée en présence d'humidité. Une stabilité et une réversibilité du capteur ont été démontrées sur le long terme.<sup>41</sup>

En 2015, un film autosupporté de nanotubes d' $Al_2O_3$  a été réalisé par ALD par infiltration et oxydation de nanotubes de carbone alignés préalablement et fonctionnalisés avec un film de carbone amorphe (figure 4b). Après 210 cycles



TMA/H<sub>2</sub>O et une oxydation thermique à 600 °C des NTC, les nanotubes d'alumine ainsi obtenus ont été insérés entre deux électrodes composées d'une feuille de cuivre et d'un film de NTC connectés électriquement. Une augmentation du courant passant à travers le dispositif est notée en présence d'humidité et une sensibilité ainsi qu'une rapidité de réponse supérieures à celles d'un capteur commercial CME DT-3321 ont été montrées comme cela est visible figure 4b.<sup>42</sup>

Ces deux derniers exemples démontrent l'intérêt de cette technique pour l'élaboration de structures oxydes complexes et/ou à porosité contrôlée par simple réplication.

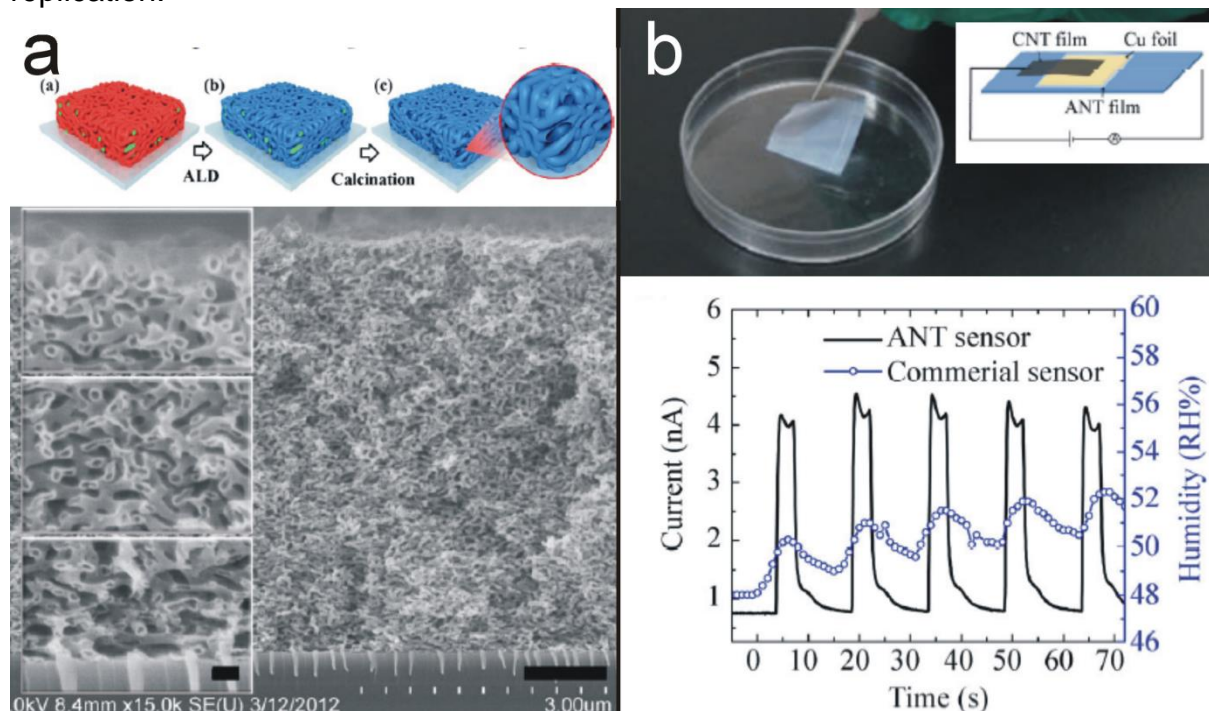


Figure 4 – a) Schéma des étapes de préparation de la couche poreuse de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (gonflement de polymère, ALD et traitement thermique) et image MEB du réseau de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, après 10 cycles ALD, vu de côté, montrant une bonne uniformité sur la totalité de l'épaisseur. (d'après réf.<sup>41</sup>) b) Photo d'un film autosupporté de nanotubes d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réalisé par ALD et sa réponse à l'humidité comparée à celle d'un capteur commercial. En insert, le schéma du dispositif utilisé pour le test du capteur avec le film autosupporté. (d'après réf.<sup>42</sup>)

## 1.2.2 Capteurs de pH

Les capteurs de pH sont des capteurs électrochimiques essentiels dans de multiples domaines comme pour le traitement des eaux, le domaine médical et le suivi de procédés biochimiques. Leur réponse est basée sur les variations de potentiel dues au changement de charges de surface causé par la concentration en proton H<sup>+</sup>. La sensibilité s'exprime donc en mV.pH<sup>-1</sup> et ne peut excéder 59 mV.pH<sup>-1</sup> à 25 °C. Ce maximum est donné par la pente de l'équation de Nernst régissant le potentiel d'équilibre des réactions d'oxydo-réduction. Parmi les différents types de capteurs existants, nous pouvons citer les transistors à effet de champ (en anglais field effect transistor ou FET) avec notamment les "ion sensitive field effect transistors" ou ISFET et plus classiquement les dispositifs "électrolyte–isolant–semi-conducteur" ou EIS. Dans les deux cas, l'ALD permet de déposer une couche sensible de très bonne qualité et d'approcher la limite de Nernst. Les sensibilités obtenues pour quelques exemples de réalisation sont reportées dans le tableau 2.

La grille ou "gate" des FET peut être élaborée par ALD permettant d'en optimiser son épaisseur et/ou d'obtenir des nanostructures 3D présentant souvent des

performances supérieures à celles des structures 2D. Par exemple, à partir de DEZ et d'eau, une couche de ZnO polycristalline a pu être déposée de façon homogène et continue sur des nanofils de Si pour un dispositif de type FET. Une augmentation de la sensibilité au pH et une amélioration de la linéarité de la réponse ont ainsi été observées par rapport à un film de ZnO sur plaque de Si (tableau 2) du fait de l'augmentation du rapport surface sur volume.<sup>43</sup> Un autre dispositif ISFET a été réalisé par élaboration d'un film, soit de HfO<sub>2</sub>, soit de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de quelques dizaines de nanomètres sur des nanofils de silicium. L'ALD permet d'obtenir des revêtements denses ne présentant pas ou peu de courant de fuite avec une épaisseur contrôlée au niveau atomique. Les deux oxydes étudiés constituent une excellente interface pour la détection des protons car ils possèdent une forte densité de groupements –OH en surface dont la charge est modifiée par le pH (formation de O<sup>-</sup> ou OH<sub>2</sub><sup>+</sup>). L'oxyde d'hafnium est généralement privilégié car plus stable chimiquement dans la majorité des acides et des bases.<sup>44</sup>

D'un autre côté, les capteurs de type FET basés sur du graphène (GFET) sont très attractifs du fait de la grande mobilité de ses porteurs de charge et de son potentiel de surface favorable à la détection des protons. Néanmoins le graphène seul est insensible au pH à cause d'un nombre insuffisant de sites actifs d'adsorption. Un dépôt ALD de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à basse température (100 °C) permet de fonctionnaliser la surface sans affecter de façon drastique les propriétés électriques et donc de conserver la mobilité des porteurs de charge du support carboné. Du fait de son inertie chimique, un recouvrement complet du graphène n'est obtenu qu'après un dépôt de 150 nm. Une augmentation de la sensibilité est notée avec l'épaisseur déposée du fait de l'accroissement du pouvoir tampon lié au taux de couverture par l'oxyde.<sup>45</sup>

Enfin l'ALD a aussi été utilisée dans des dispositifs EIS. Cette technique présente l'avantage de former des films de très bonne qualité, denses, uniformes, lisses et conformants. De plus, elle permet de réduire les épaisseurs par rapport à d'autres techniques comme la pulvérisation cathodique qui ne permet pas de contrôler un dépôt de quelques nanomètres. Un film de 3,5 nm d'oxyde d'hafnium sur silicium a montré, par exemple, une sensibilité supérieure à celle d'un film de 10 nm, accentuée, en outre, par un traitement thermique rapide (RTA).<sup>46</sup> Un film de HfO<sub>2</sub> de 10 nm déposé par contre sur un substrat SiC a conduit à une sensibilité proche de la limite de Nernst en présentant une très bonne linéarité de réponse. En parallèle, les auteurs ont étudié les propriétés de capteur de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposé par "e-beam physical vapor deposition" sur SiC. Du fait d'une porosité de la couche oxyde la sensibilité est modérée (S = 38,83 mV.pH<sup>-1</sup>).<sup>47</sup> Il est, de fait, très important de pouvoir former des couches denses. Cette propriété des films ALD a aussi été exploitée afin d'améliorer la stabilité d'un capteur pH à base d'une membrane d'oxyde d'aluminium anodisé. Ainsi, 20 nm de SiO<sub>2</sub> ont été déposés à partir du 3-aminopropyl triéthoxysilane réagissant successivement avec H<sub>2</sub>O et O<sub>2</sub> afin de diminuer la porosité de la couche sensible d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et donc sa capacité de stockage de charges. Ceci a conduit à une diminution du phénomène d'hystérèse et à une augmentation de la stabilité et de la reproductibilité du capteur.<sup>48</sup>

Ces quelques exemples montrent les progrès technologiques que peut apporter cette voie de synthèse.

Tableau 2 – Exemples de capteurs de pH élaborés par ALD et leurs sensibilités

| Type de structure | Matériau  | Sensibilité (mV.pH <sup>-1</sup> ) | Linéarité | Gamme pH | Réf. |
|-------------------|---|------------------------------------|-----------|----------|------|
| FET               | ZnO sur nanofils Si   | 46,25                              | 0,9902    | 1-13     | 43   |
|                   | ZnO sur plaque Si   | 37,14                              | 0,9868    |          |      |
| GFET              | 150 nm Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sur graphène              | 55,0                               | nr        | 3-8      | 45   |
|                   | 5 nm Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sur graphène                | 20,2                               | nr        |          |      |
| ISFET             | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> HfO <sub>2</sub> sur Si nanofils | 59,5                               | nr        | 3-10     | 44   |
| EIS               | 10 nm HfO <sub>2</sub> sur plaque SiC                           | 52,95                              | > 0,99    | 2-12     | 47   |
|                   | 10 nm HfO <sub>2</sub> sur plaque                               | 40,9                               | nr        | 2-12     | 46   |
|                   | 3,5 nm HfO <sub>2</sub> sur plaque                              | 48,1                               | nr        |          |      |
|                   | 3,5 nm HfO <sub>2</sub> + RTA sur plaque                        | 59,6                               | 0,994     |          |      |

nr: non renseigné

### 1.2.3 Photo-détecteurs

De nombreuses applications, à la fois civiles et militaires, comme les télécommunications ou le suivi de dépollution, nécessitent une photo-détection de la lumière UV. Il existe de nos jours une large gamme de détecteurs UV dont une part importante est basée sur l'utilisation de semi-conducteurs. Les photo-détecteurs commerciaux ont typiquement une sensibilité de 0,1-0,2 A.W<sup>-1</sup> pour  $\lambda = 365$  nm. Afin d'augmenter celle-ci, des nanostructures à base de ZnO ou de TiO<sub>2</sub> ainsi que des hétérostructures avec notamment des hétérojonctions p-n ou encore l'incorporation de particules métalliques ont été étudiées. L'ALD est de fait une technique de choix pour la réalisation de telles structures du fait de la grande conformité et de l'uniformité des films obtenus ainsi que des conditions de températures modérées mises en œuvre compatibles avec un grand nombre de substrats et de procédés de fabrication comme exemplifier ci-dessous.

Par simple combinaison de la technique d'électrofilage et de l'ALD, une structuration du transducteur sous forme de nanofilms a permis d'augmenter d'un facteur de 250 la sensibilité d'un détecteur à base de ZnO par rapport à une couche sensible plane.<sup>49</sup>

Une structure métal/isolant/semi-conducteur contenant des nanoparticules de Pt déposées et encapsulées avec 20 nm de HfO<sub>2</sub> par ALD, à partir de platine (IV) triméthylmethylcyclopentadiène et d'oxygène, a été testée comme photo-détecteur. Par rapport à d'autres techniques comme l'évaporation, le dépôt par ALD se faisant à température modérée (300 °C) permet d'éviter des effets de migration des particules de Pt dans la couche isolante, ici du SiO<sub>2</sub>, qui affaiblissent l'effet tunnel. Une réponse linéaire et une très bonne sensibilité de 0,215 A.W<sup>-1</sup> à 365 nm ont ainsi été obtenues.<sup>50</sup>

Une hétérojonction p-n Si-TiO<sub>2</sub> a été réalisée par l'intermédiaire d'une membrane d'oxyde d'aluminium anodisé sur substrat de Si. La membrane est infiltrée par ALD avec du TiO<sub>2</sub> à partir de TiCl<sub>4</sub> et d'H<sub>2</sub>O. L'épaisseur des parois des tubes est facilement et précisément contrôlée ce qui permet un contrôle des surfaces de contact avec les électrodes.<sup>51</sup> La photo réponse de l'oxyde est accentuée grâce à la

jonction ainsi formée qui permet de séparer les paires trous/électrons et de produire des photo-courants. Avec 17,3 nm de  $\text{TiO}_2$ , une sensibilité de  $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ A.W}^{-1}$  est observée à  $\lambda = 365 \text{ nm}$ . Bien que cette sensibilité soit inférieure à celles des dispositifs commerciaux, il est à noter qu'aucune tension de polarisation n'est appliquée. Le dispositif répond donc au rayonnement UV sans nécessiter une tension externe.<sup>52</sup>

Enfin le rôle de l'épaisseur et de la morphologie du matériau déposé sur les propriétés des hétérojonctions p-n a été mis en évidence par le dépôt ALD de ZnO (type n) sur des NTC (type p). Des nanoparticules cristallines d'oxyde de zinc recouvrent partiellement ou entièrement la surface des tubes suivant le nombre de cycles DEZ/ $\text{H}_2\text{O}$  réalisés. Le photo-détecteur ainsi fabriqué présente un caractère soit de type p (diminution du courant lors de l'exposition aux UV) pour un recouvrement partiel, soit de type n (augmentation du courant en présence d'UV) lorsqu'un film continu de ZnO est formé. Ce phénomène est attribué à la différence de nature et de concentration des porteurs de charges: la conduction est assurée par les trous dans le premier cas et par les électrons dans le second. Il est possible d'affiner la réponse du détecteur grâce au contrôle du degré de recouvrement des NTC possible par un simple ajustement du nombre de cycles ALD réalisés.<sup>53</sup>

#### 1.2.4 ALD comme étape d'élaboration – protection et passivation

Un capteur n'est pas formé uniquement d'une couche sensible mais consiste en un dispositif complet. Des contacts électriques au niveau du transducteur permettent par exemple de suivre les variations de résistance liées à la détection de la molécule cible. Ces électrodes peuvent être altérées par les conditions environnantes notamment dans des dispositifs de type FET. Des couches ALD peuvent alors servir de barrière de protection prolongeant la durée de vie du capteur. Un détecteur FET utilisant un nanotube de carbone simple paroi comme partie sensible a été notamment encapsulé à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  avec 40 nm d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  en utilisant le couple TMA/ $\text{H}_2\text{O}$ . La couche d'oxyde s'est révélée être une très bonne barrière de diffusion, protégeant les contacts électriques, pour  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NO}_2$  dont l'adsorption peut modifier le travail de sortie du métal, sans endommager ces contacts. Une ouverture de  $0,5 \mu\text{m}$  dans le film d'oxyde, au niveau du nanotube de carbone, permet de le laisser accessible notamment à  $\text{NO}_2$  (figure 5a). La réponse enregistrée est alors due uniquement à ce dernier.<sup>54</sup> L'inertie chimique des NTC peut aussi être exploitée pour faire un dépôt sélectif de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uniquement sur la région des contacts. Si quelques particules peuvent se former à la surface du tube aucun film continu n'est observé sur les contacts.<sup>55</sup> De même une fine couche d'alumine de 10 nm, comme barrière protectrice, permet d'éviter le stockage de potentiel entre les électrodes interne et externe d'un capteur capacitif coaxial.<sup>56</sup> L'ALD présente encore quelques avantages par rapport à d'autres techniques de dépôt, comme la pulvérisation cathodique, tels qu'un dépôt à basse température compatible notamment avec des polymères ainsi que l'obtention de films denses non poreux sans fissure ni trou.

Comme dernier exemple cité, l'ALD est aussi utile pour la fabrication des systèmes intelligents intégrés de détection, où la partie sensible et la partie électronique sont chacun d'un côté d'une plaque de silicium. Ce type de composant a l'avantage de réduire les longueurs des interconnexions augmentant ainsi la rapidité et les performances et réduisant le bruit parasite du dispositif. Le contact entre les deux ensembles s'effectue à travers des connexions verticales (figure 5b). L'ALD de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (TMA/ $\text{H}_2\text{O}$ ) et de TiN ( $\text{TiCl}_4/\text{NH}_3$ ) s'est avérée très utile pour l'élaboration d'une barrière isolante avec le Si et d'une couche de germination pour le dépôt de cuivre.<sup>57</sup>

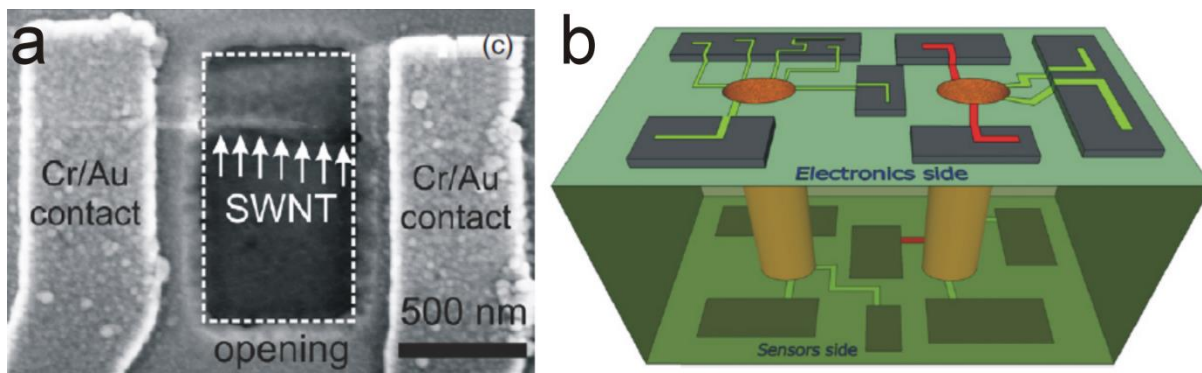


Figure 5 - a) Image MEB du capteur FET encapsulé, avec une ouverture de  $0,5 \mu\text{m}$  (visible en contraste sombre). (d'après réf. <sup>54</sup>) b) Schéma d'un dispositif de capteur en 3D avec la partie sensible d'un côté et la partie électronique de l'autre côté de la plaque de Si. (d'après réf. <sup>57</sup>)

## 2 ALD et biocapteurs

Les biocapteurs sont des dispositifs d'analyse comportant un élément de détection biologique. Ils exploitent, en effet, la sensibilité et la spécificité biologiques conjuguées à des capteurs physico-chimiques afin d'obtenir de manière simple des mesures bioanalytiques complexes. L'utilisation de ces biocapteurs est relativement vaste, allant du diagnostic médical, à la sécurité alimentaire, en passant par la surveillance de l'environnement, jusqu'aux applications de défense et de sécurité.<sup>58</sup>

Comme dans de nombreux domaines technologiques, les nanomatériaux ont démontré leur potentiel pour les applications de biocapteurs. L'utilisation de ces nano-objets améliore sensiblement les performances des biocapteurs: abaissement des limites de détection de plusieurs ordres de grandeur et amélioration de la sensibilité. L'un des avantages des nanomatériaux est leur surface spécifique élevée permettant ainsi l'immobilisation d'une quantité accrue de biorécepteurs.

Aujourd'hui, les plates-formes de biocapteurs les plus développées et utilisées sont des dispositifs électriques ou électrochimiques. Les biocapteurs électriques, en particulier les FET, montrent un niveau de détection élevé mais nécessitent des étapes de lithographie, rendant leur fabrication complexe et coûteuse. Les biocapteurs électrochimiques, quant à eux, présentent une détection élevée tout en étant peu coûteux. Cependant, ils nécessitent généralement l'utilisation d'un agent réducteur/oxydant (des colorants ou des marqueurs enzymatiques), complexifiant leur utilisation. Certains d'entre eux sont basés sur les variations des paramètres comme le potentiel ou la conductimétrie qui dépendent du pH, de la force ionique et/ou de la capacité des échantillons analysés. Récemment les biocapteurs optiques ont attiré l'attention du fait de leur haute précision et d'une détection directe sans marquage. Basés sur l'absorbance, la photoluminescence ou la résonance plasmonique de surface, ils apparaissent comme la prochaine génération de dispositifs de détection pour un usage quotidien.

Les biocapteurs nécessitent l'utilisation d'un matériau avec des propriétés électriques et optiques adaptées à la transformation efficace du signal biologique en signal physique. Les matériaux élaborés par ALD sont très intéressants pour des applications en biocapteurs car ils possèdent toutes les propriétés physiques requises (conductivité, luminescence et absorption), ainsi que la biocompatibilité.

### 2.1 Basés sur des films minces

Plusieurs études ont démontré l'utilisation de l'ALD pour synthétiser des couches minces pour la détection électrique de molécules d'intérêt biologique.<sup>59-61</sup> Par

exemple, les transistors biologiques à effet de champ (bio-FET) présentent une grande sensibilité et peuvent être utilisés pour la détection directe et sans marquage de molécules d'intérêt biologique. Chen et al. ont utilisé des couches d'oxyde d'hafnium comme semi-conducteur pour fabriquer des bio-FET.<sup>60</sup>  $\text{HfO}_2$  a été choisi en raison de sa constante diélectrique au moins quatre fois supérieure à celle de l'oxyde de silicium. De plus cet oxyde présente une charge nulle dans de nombreuses solutions biologiques. Une réponse de capacité stable dans des électrolytes aqueux a été obtenue à partir d'oxyde d'hafnium déposé sur des condensateurs de silicium. Les études par microscopie à force atomique et par spectroscopie de photoélectrons X confirment la fonctionnalisation de la couche mince de  $\text{HfO}_2$  par des sondes biotine. La streptavidine peut ainsi se lier avec les molécules de biotine de la surface fonctionnalisée avec une densité de molécules actives de  $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ .

Jang et al.<sup>61</sup> (Figure 6) ont montré la détection électrique directe et sans marquage de la liaison protéine-ligand en utilisant des structures verticales de couches d'or séparées les unes des autres de quelques nanomètres. Cet écart a été fabriqué par ALD. En effet, ces structures ont été préparées en utilisant une approche originale: un film sacrificiel d'oxyde d'aluminium d'épaisseur variable (5, 10 ou 15 nm), a été déposé par ALD. La structure contenant un film d'oxyde de 5 nm présente un écart de 7 nm entre les couches d'or. La surface d'or biotinylée a été utilisée pour la détection spécifique de la streptavidine. Pour la structure d'or avec 17 nm d'écart, une augmentation de courant de plus de 3000 fois a été notée dans une solution de streptavidine à 1,5 nM. L'étude a montré que le dispositif avec un écart de 12 nm possède la sensibilité la plus élevée, cet écart correspondant en fait à la longueur du complexe biotine-streptavidine.

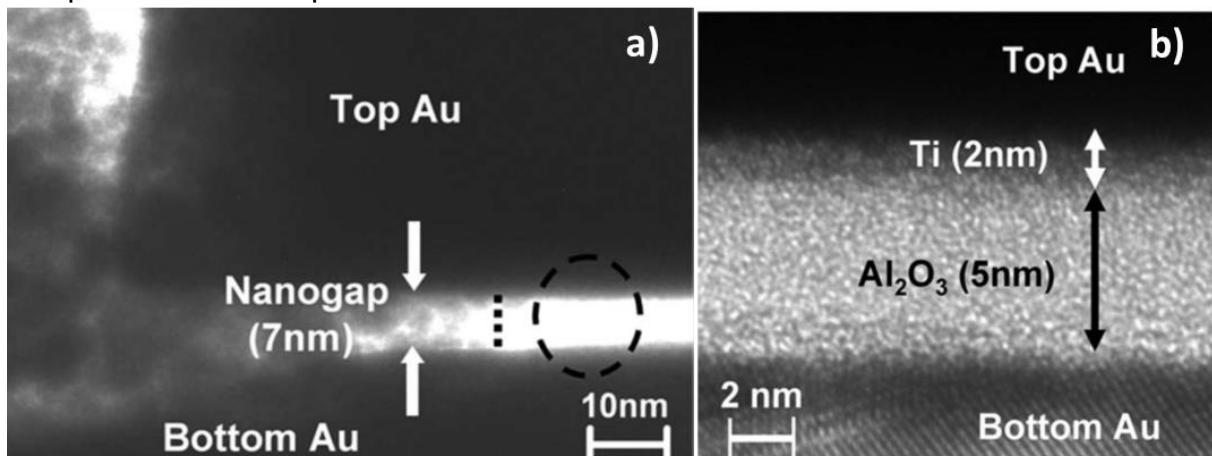


Figure 6. Coupe transverse, observée par microscopie électronique à transmission (MET), d'un écart de 7 nm entre les 2 couches d'or fabriquées par ALD. (d'après réf. <sup>61</sup>)

Schindler et al. ont décrit un procédé de passivation pour des biocapteurs d'oxydes métalliques semi-conducteurs, utilisés pour l'étude de cellules.<sup>62</sup> Dans leurs dispositifs FET, un matériau à forte constante diélectrique permet la passivation. Des films minces multicouches contenant les oxydes d'aluminium et d'hafnium sont déposés, par ALD, sur la couche supérieure d'aluminium du FET, à une température de 250 °C. Le film mince ainsi formé de multicouches d'oxydes a montré un faible courant de fuite lorsqu'il est immergé dans une solution aqueuse d'électrolyte. En outre, un film mince de 50 nm montre une stabilité jusqu'à 6 V.

Waggoner et al.<sup>63</sup> ont déposé des films minces, d'épaisseur allant de 5 à 37 nm, de dioxyde de silicium et de nitrure d'aluminium, sur des cantilevers résonateurs nanomécaniques en nitrure de silicium. Ils ont démontré que la couche ALD a été déposée de manière uniforme sur les résonateurs. La microscopie à fluorescence a



indiqué que le nitrure de silicium revêtu d'un film d'oxyde de silicium de 21 nm montre une grande efficacité de silanisation par rapport à un nitrure de silicium non revêtu. Cette approche de fonctionnalisation par ALD peut être utile pour la création de systèmes bio-micro-électromécaniques et bio-nano-électromécaniques, ainsi que pour des dispositifs de détection.

Des guides d'ondes monomodes ont été envisagés comme des capteurs biologiques et chimiques en raison de leur sensibilité élevée et de leurs faibles limites de détection. Les bandes de transition intrinsèques des matériaux biologiques tels que l'ADN, les bi-couches lipidiques et les protéines sont situées dans le domaine spectral du proche ultraviolet. Aslan et al.<sup>64</sup> ont créé des guides optiques monomodes, intégrés et à faible perte, en utilisant des films minces d'oxyde d'aluminium qui présentent une transparence élevée dans le domaine du proche ultraviolet. Des couches épaisses d'alumine, de 210 à 380 nm, ont été déposées par ALD, à 200 et 300 °C, sur des substrats de verre ou de silice fondue. Les guides d'ondes optiques monomodes intégrés sont transparents dans tout le domaine spectral du visible et sur une partie du domaine spectral de l'ultraviolet. Une perte de propagation au-dessous de 4 dB cm<sup>-1</sup> à une longueur d'onde de 250 nm a été observée. Les dépôts ALD d'alumine sur les guides d'ondes ont ensuite été utilisés pour la détection de protéines adsorbées sur la surface.<sup>65</sup>

Wiederkehr et al.<sup>65</sup> ont utilisé des guides d'ondes optiques monomodes à large bande pour évaluer l'adsorption du cytochrome C sur des surfaces d'oxyde d'aluminium, déposé sur ces guides d'onde. L'ALD a été employée pour la croissance d'une couche de 180 nm d'épaisseur d'alumine sur un substrat de verre. Ils ont montré la mesure d'une bande de transfert de charge pour une monocouche de cytochrome C. En outre, ils ont déterminé le profil spectral d'absorption molaire pour différentes densités surfaciques (Figure 7).

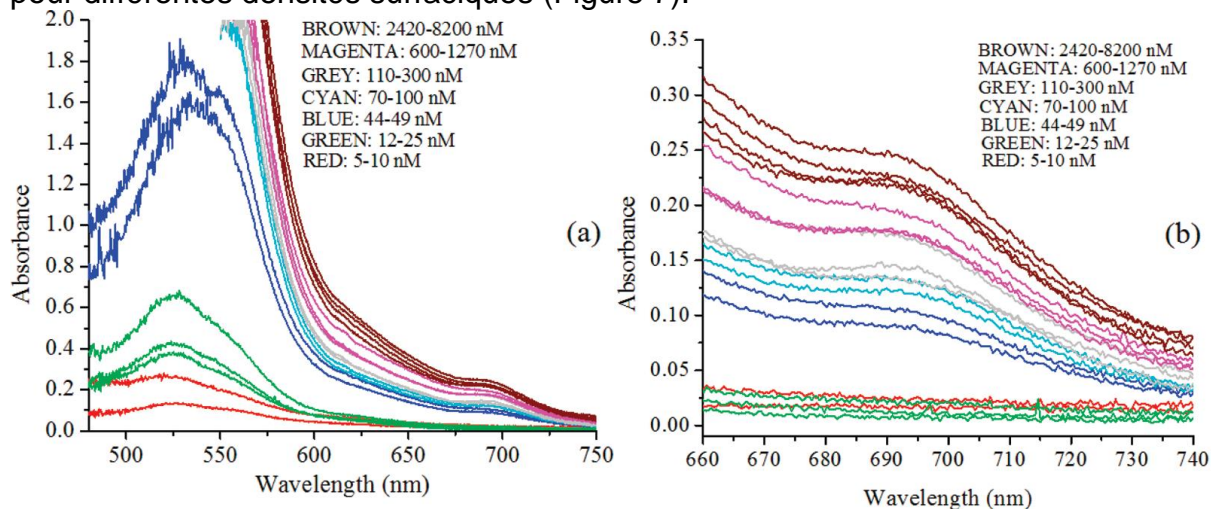


Figure 7. a) Absorbance du cytochrome C adsorbé sur la surface de l'alumine de guides d'ondes à différentes concentrations. b) Agrandissement sur la bande de transfert de charge. Les légendes indiquent la concentration de la protéine dans la solution mesurée après avoir été adsorbée à la surface du guide d'ondes. (d'après réf. <sup>65</sup>)

## 2.2 Basés sur des nanostructures – Détection du glucose

La détection quantitative du glucose est très importante dans de nombreux domaines tels que la transformation des aliments, le diagnostic clinique, la surveillance environnementale et dans les piles à combustible renouvelable. De nombreuses approches ont donc été développées pour le détecter. Entre autres, les biocapteurs électrochimiques sont très prometteurs du fait de leur simplicité, de leur sensibilité élevée, de leur bonne sélectivité et de leur faible coût. Depuis que Clark et Lyons ont

développé le premier biocapteur de glucose enzymatique en 1962,<sup>66</sup> une grande attention a été accordée au développement des biocapteurs électrochimiques de glucose. Ils impliquent généralement l'utilisation d'enzymes telles que la glucose oxydase. Ces derniers présentent une sensibilité élevée et une bonne sélectivité pour le glucose. Toutefois, ils nécessitent des procédures d'immobilisation complexes et présentent une mauvaise stabilité à long terme. De plus leur capacité de détection est facilement affectée par le pH et la température en raison de la nature de l'enzyme. En conséquence, des biocapteurs non enzymatiques ont été développés à base de métaux nobles (tels que Pt, Au, Pd), d'alliages (Pt-Pb, Pt-Ru, Pt-Au, etc.), d'oxydes (tels que NiO, CuO, Cu<sub>2</sub>O, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, ZnO) et de leurs composites avec du graphène ou des nanotubes de carbone. Différentes approches ont été développées pour la synthèse des nanoparticules métalliques par ALD et leurs utilisations pour la détection du glucose.

Des nanoparticules de NiO ont ainsi été déposées sur des particules de SiC par ALD (Figure 8).<sup>67</sup> La taille des nanoparticules peut être ajustée en modifiant le nombre de cycles ALD. Les mesures électrochimiques montrent que le composite NiO/SiC préparé avec 600 cycles ALD présente la plus grande capacité de détection de glucose dans des électrolytes alcalins avec une faible limite de détection de 0,32  $\mu\text{M}$  (S/N = 3), une sensibilité élevée de 2,037  $\text{mA mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ , une zone de détection linéaire entre 4  $\mu\text{M}$  et 7,5  $\mu\text{M}$ , et une bonne stabilité. La sensibilité du biocapteur préparé par ALD est environ 6 fois celles des nanoparticules commerciales de NiO et des nanocomposites NiO/SiC préparés par un procédé d'imprégnation traditionnel. La capacité électrochimique élevée des nanoparticules de NiO déposées par ALD est attribuée à la forte interaction entre les NPs et le substrat SiC ainsi qu'à la bonne dispersion des nanoparticules sur la surface du SiC. Ces résultats suggèrent que l'ALD est un moyen efficace pour déposer du NiO sur du SiC pour la détection non-enzymatique du glucose.

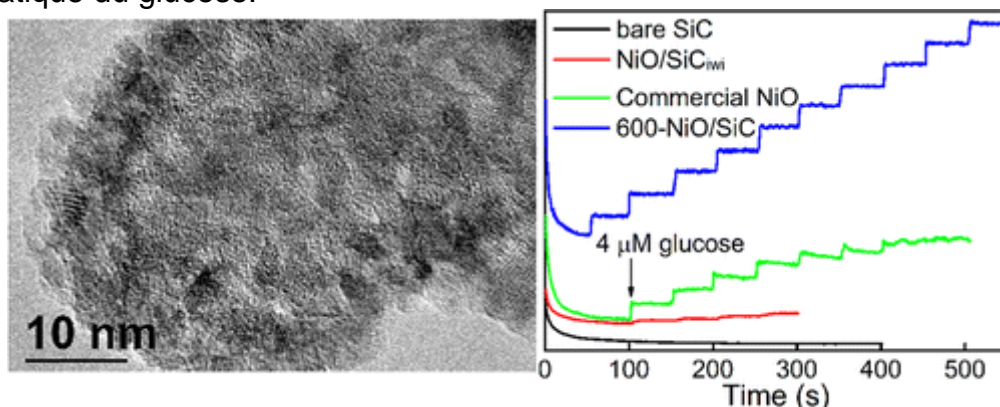


Figure 8. Image MET de nanoparticules de NiO déposées par ALD sur un substrat de SiC. Comparaison de la capacité de détection de glucose de ces nanoparticules de NiO déposées par ALD par rapport à d'autres types de matériaux. (d'après réf. <sup>67</sup>)

La synthèse de films nanostructurés de composition contrôlée à base de Pt/ Ir a été démontrée par la technique de dépôt de couche atomique sur des membranes d'oxyde d'aluminium obtenues par anodisation (Figure 9).<sup>68</sup> L'ALD offre plusieurs avantages par rapport aux autres techniques de synthèse, y compris l'amélioration de l'uniformité et de la conformalité des films ainsi que le contrôle à l'échelle atomique de la morphologie et de la composition chimique des films. Des couches nanostructurées ont ainsi été fabriquées avec une morphologie très bien contrôlée par le temps d'exposition du précurseur et le nombre de cycles ALD. En outre, des films nanostructurés d'alliage Pt/Ir de composition et de morphologie contrôlés ont été démontrés par ALD, avec des compositions chimiques allant du Pt pur jusqu'à l'iridium pur. Enfin, ces films ont été utilisés pour la détection électrochimique non-



enzymatique du glucose.

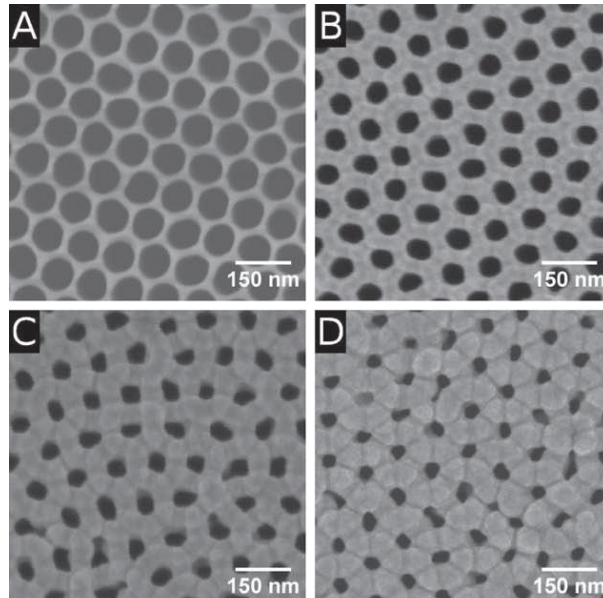


Figure 9. Images de microscopie électronique à balayage de Pt déposé par ALD sur des membranes d'alumine avec différents cycles ALD : a) 0, b) 200, c) 300, et d) 400. (d'après réf. <sup>68</sup>)

Une nouvelle stratégie a aussi été développée pour fabriquer des nanocomposites à base de nanotubes de carbone et de nanoparticules de nickel (Ni-NTC) par ALD de Ni sur des nanotubes de carbone fonctionnalisés obtenus par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).<sup>69</sup> La caractérisation physicochimique montre que les nanocomposites sont formés de nanoparticules de Ni dispersées, de manière homogène, à la surface de NTC fonctionnalisés. Des études électrochimiques indiquent que ces nanocomposites NTC-Ni présentent une activité électrocatalytique élevée pour l'oxydation du glucose dans des solutions alcalines, leur permettant d'être utilisés comme capteurs électrochimiques non-enzymatiques. De plus ils offrent plusieurs avantages pour la détection du glucose, tels qu'une zone de réponse linéaire allant de 5  $\mu\text{M}$  à 2  $\mu\text{M}$  en concentration de glucose, un temps de réponse court (3 s), une limite inférieure de détection de 2  $\mu\text{M}$ , une sensibilité élevée (1384,1  $\mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ), ainsi qu'une bonne sélectivité et répétabilité.

### 2.3 Basés sur la spectroscopie et la microscopie

L'ALD a été récemment utilisée pour modifier la surface des nanocapteurs à base de métaux nobles. Whitney et al.<sup>70</sup> ont par exemple créé des nanotriangles en argent en utilisant la lithographie à base de nanosphères. De une à 600 monocouches de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ont ensuite été déposées, par ALD, sur la surface de ces matériaux. Les structures obtenues ont permis la détermination de la résonance plasmonique de surface localisée à courte et longue distance à partir de la même expérience. La dépendance à longue distance du capteur modifié par ALD a ainsi été améliorée. Par exemple, la résolution spatiale obtenue est dix fois supérieure à celle des capteurs avec des monocouches auto-assemblées. Zhang et al.<sup>71</sup> ont utilisé l'ALD pour stabiliser les surfaces des capteurs utilisant la spectroscopie Raman exaltée par effet de surface (Figure 10). Une couche d'alumine a été formée sur un film d'argent déposé à la surface de nanosphères. La structure hexagonale des nanosphères a été revêtue avec deux cycles ALD d'alumine. La couche de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est utilisée comme adsorbant polaire, permettant de déterminer la polarité d'un groupe d'analytes, suivant son affinité avec ceux-ci. Une étude, portant sur l'adsorption compétitive sur l'alumine de la diacétylpyridine, diméthoxy pyridine et acide dipicolinique, a montré une affinité

beaucoup plus importante du groupe carboxylate de l'acide dipicolinique. La dipicolinate a ainsi été utilisée comme un biomarqueur pour la détection des spores de bacillus. Une limite de détection de  $\sim 1.4 \cdot 10^3$  spores a été obtenue avec un temps de collecte de 10 s. Ces matériaux modifiés avec l'alumine ont montré une sensibilité deux fois plus élevée pour les spores du bacillus que les matériaux non-modifiés. De plus, ils présentent des durées de vie importantes; la diffusion Raman amplifiée par effet de surface a ainsi été maintenue pendant une période de neuf mois. Ces capteurs semblent donc avoir un très fort potentiel comme capteurs biologiques ou chimiques pour des applications biomédicales et/ou environnementales.

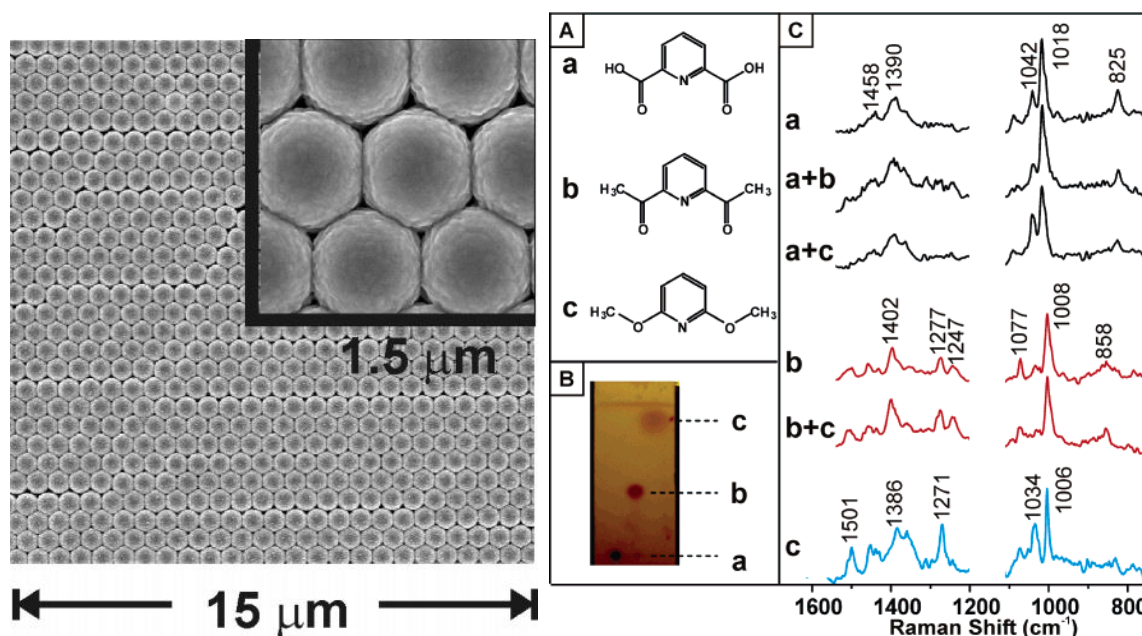


Figure 10. a) Images de microscopie électronique à balayage d'une surface d'argent modifiée avec une couche d'alumine élaborée par ALD. b) Spectroscopie Raman amplifiée par effet de surface de différents analytes dérivés de la pyridine. (d'après réf. <sup>71</sup>)

Alessandri et al.<sup>72</sup> ont déposé une couche de 50 nm d'épaisseur de  $\text{TiO}_2$  par ALD sur des microbagues d'oxyde de zinc utilisées comme des micro-conteneurs (Figure 11). La photodégradation et la conversion induite par laser d'un colorant azoïque modèle, le bleu de méthylène, ont été étudiées. Ces dispositifs sont potentiellement utiles pour des études (par exemple des tests micro-Raman) nécessitant la compartimentation à l'échelle du femtomètre de molécules biologiques, de polluants organiques ou de protéines, pour des traitements laser in vitro ainsi que pour la caractérisation spectroscopique in situ de processus chimiques au sein de ces structures micro-conteneurs.

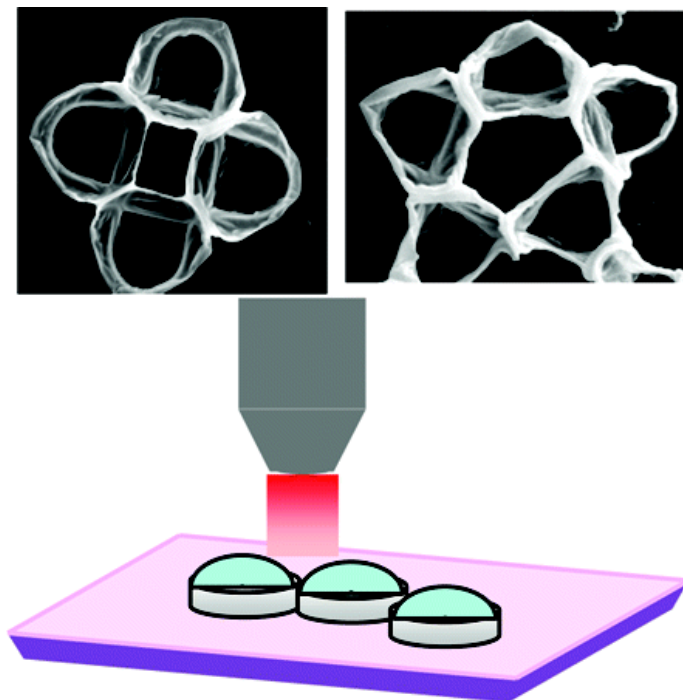


Figure 11. Des microbagues à base d'oxyde avec une capacité de l'ordre du femtolitre pour des applications en spectroscopie micro Raman. (d'après réf. <sup>72</sup>)

Comstock et al.<sup>73</sup> ont créé un dispositif intégré contenant une sonde nanopipette et une ultramicroélectrode pour la conductance de microscopie ionique à balayage et de microscopie électrochimique à balayage, sur des structures conductrices et isolantes. La fabrication de ce dispositif implique le dépôt d'une couche isolante conforme d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , réalisée par ALD, sur une nanopipette revêtue d'une couche d'or, et le nano-usinage par faisceau d'ions (focused ion beam milling, FIB). La nanopipette présente un diamètre de 100 nm et la pointe de l'ultramicroélectrode, un rayon effectif de 294 nm. Des structures conductrices et isolantes contenant des motifs dont les dimensions latérales étaient aussi petites que 180 nm ont été analysées à l'aide de ces dispositifs. La conductance de microscopie ionique à balayage et la microscopie électrochimique à balayage trouvent également une utilisation dans l'évaluation du comportement électrophysiologique des membranes cellulaires et d'autres structures biologiquement pertinentes.

## 2.4 ALD pour le contrôle des propriétés de surface et de la dimension des pores des matériaux nanoporeux

Des matériaux nanoporeux ont été testés pour la détection, la filtration, la séparation, le tri par taille et/ou la libération de molécules biologiques pour des applications en médecine et en biologie.<sup>74</sup> En effet, les structures nanoporeuses sont fréquemment observées dans les systèmes biologiques. Par exemple, les pores des protéines à l'échelle du nanomètre sur les membranes cellulaires et les membranes basales glomérulaires contrôlent le mouvement des molécules biologiques.

Des matériaux nanoporeux synthétiques ont ainsi été développés pour les systèmes implantables de délivrance de médicaments, les organes bioartificiels, les biocapteurs, les supports en ingénierie tissulaire ainsi que les dispositifs de séparation moléculaire, d'immunoisolation et les systèmes de microdialyse ou autres dispositifs médicaux. En raison de la conformité des couches formées, la technique ALD peut modifier de manière contrôlée la taille des pores tout en conservant leur géométrie. De plus, les films minces ainsi déposés peuvent être utiles pour adapter les propriétés biologiques, chimiques et/ou électriques d'un matériau nanoporeux en

vue d'une application donnée. Depuis 2004, l'ALD est d'ailleurs utilisée pour la modification de nanopores.

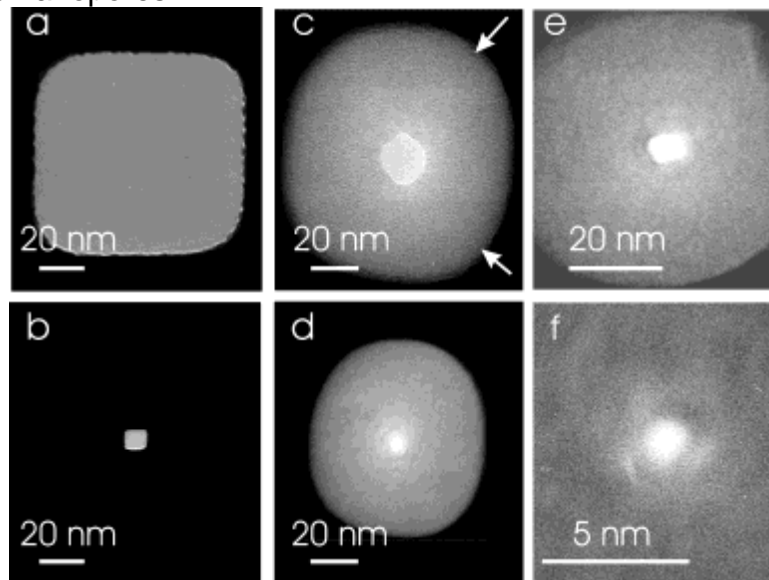


Figure 12. Microscopie électronique à transmission de plusieurs pores avant (rangée du haut) et après (rangée du bas) dépôt de revêtements  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par ALD. (d'après réf. 75)

Par exemple, Chen et al.<sup>75</sup> ont déposé par ALD des couches minces d'alumine sur des membranes nanoporeuses de nitrure de silicium (Figure 12), afin de faciliter la détection de l'ADN. En effet, l'oxyde d'aluminium, ayant un point isoélectrique à pH 9, ne repousse pas les molécules biologiques chargées négativement à des valeurs de pH inférieures à 9. Les dimensions des pores fabriqués par faisceau d'ions focalisé (FIB) ont diminué après le dépôt ALD, tout en gardant leurs formes d'origine. En réduisant la taille des pores, la translocation de la molécule biologique est conservée. Cependant, les interactions indésirables sont minimisées. Les auteurs ont ainsi montré que les membranes modifiées par ALD réduisent la sélectivité indésirable et qu'un rendement plus élevé est obtenu pour les capteurs à nanopores fonctionnels.

Plus récemment, Ahmadi et al.<sup>76</sup> ont montré l'utilisation de la lithographie électronique haute résolution combinée à l'ALD pour créer des réseaux de nanopores de manière reproductible. Des réseaux de 825 nanopores dans des tranches de  $10 \text{ cm}^2$ , contenant des couches de nitrure de silicium de 16 à 50 nm d'épaisseur, ont été créés. L'ALD d'oxyde d'aluminium a ensuite été utilisé pour réduire la taille des pores à 20 nm. Un taux élevé de survie du dispositif (96 %) a été obtenu avec une plaquette contenant des couches minces de 50 nm de nitrure de silicium. L'utilisation potentielle de ces matériaux pour la détection de molécule unique d'ADN, de protéines ou d'autres molécules a été décrite.

Im et al.<sup>77</sup> ont déposé des couches diélectriques d'alumine pour modifier de façon contrôlée les propriétés de transmission optique de nanostructures plasmoniques. Des matrices de  $16 \times 16$  nanotrous (diamètre des pores = 180 nm) ont été fabriquées dans une couche d'or ou d'argent de 200 nm d'épaisseur déposée sur des substrats de verre. Ces nanotrous ont ensuite été recouverts avec une couche ALD d'alumine de 20 nm d'épaisseur. Cette dernière a décalé la bande de résonance des films métalliques vers de plus grandes longueurs d'onde sans réduire leur sensibilité de détection. La couche d'alumine a servi de couche de passivation et de protection pour les films d'argent contre l'oxydation indésirable. L'utilisation de ces membranes pour l'imagerie par fluorescence et la biodétection a été étudiée.



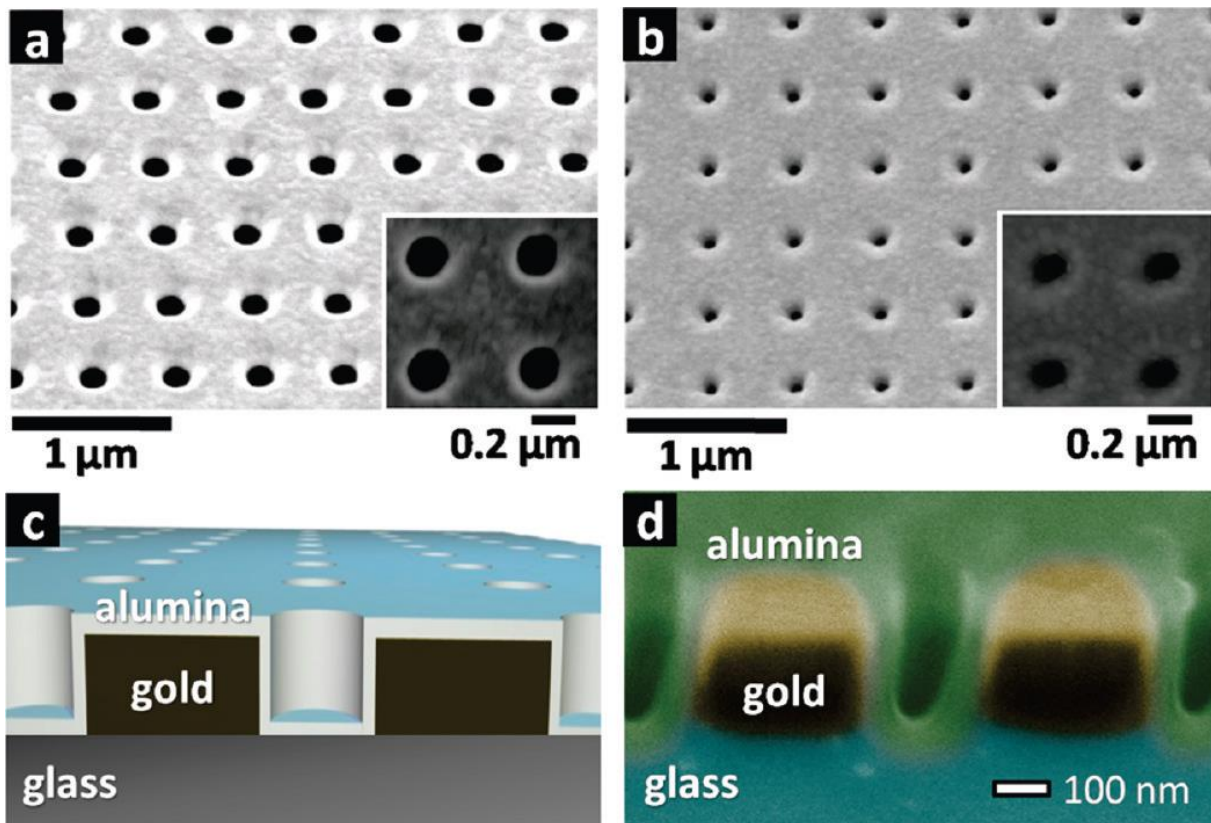


Figure 13. Images MEB de réseaux de nanotrous dans un film d'or sur un substrat de verre a) avant et b) après ALD d'une couche d'alumine de 40 nm d'épaisseur. c) vue schématique en coupe transverse d'une matrice de nanotrous avec un revêtement d'alumine déposé par l'ALD; d) image MEB en coupe transverse d'une matrice avec un nanotrou de 40 nm déposé par ALD. (d'après réf. <sup>77</sup>)

Venkatesan et al.<sup>78</sup> ont développé un capteur à base de nanopores pour la détection de molécule unique et notamment pour l'analyse de l'ADN. L'ALD a été utilisée pour déposer une couche de 70 nm d'alumine sur du silicium. Un dépôt chimique en phase vapeur activé par plasma a ensuite été employé pour déposer une couche de 500 nm de nitrure de silicium, servant à réduire la capacité. Les techniques de lithographie optique, de gravure ionique réactive, de gravure profonde par ions réactifs et de gravure par faisceau d'électrons focalisés ont aussi été utilisées pour la fabrication du capteur. Le film final d'oxyde d'aluminium a une épaisseur de 60 nm et contient des pores de 1 à 16 nm de diamètre, la taille des pores ayant été choisie pour faciliter l'entrée d'ADN déplié. Ces structures, présentant un ordre de grandeur de réduction du bruit à haute fréquence comparé à des structures de nitrure de silicium, ont permis la détection de molécules biologiques simples (par exemple 5 paires kilo-base d'ADN double brin). Ces nanotrous présentent des applications potentielles en bionanotechnologie telles qu'une utilisation dans l'examen de la signalisation cellulaire, la sécrétion de protéines, la traduction de l'ARN et l'infection virale.

Merchant et al.<sup>79</sup> ont élaboré des membranes à base de graphène, modifié par ALD, avec des nanopores de 1 à 5 nm d'épaisseur et de 5 à 10 nm de diamètre. Les forts courants de blocages ioniques obtenus ont été attribués à la faible épaisseur de la membrane. Les matériaux préparés présentent des niveaux de bruit de courants ioniques élevés. Les membranes revêtues d'un film ALD de dioxyde de titane de 5 nm d'épaisseur ont montré des niveaux de bruit inférieurs ainsi que des propriétés de surface hydrophiles. La translocation de l'ADN à travers les pores a été démontrée. Des dispositifs contenant ce type de nanopores pourraient alors servir à la détection de molécules d'ADN.

Chen et al.<sup>80</sup> ont rapporté la réduction et la modification de la chimie de pores par d'ALD. Des nanopores coudés de silice ont été fabriqués par un auto-assemblage induit par évaporation. Un agent tensio-actif non ionique a été utilisé comme agent de structuration. L'ALD a ensuite permis de réduire le diamètre des pores de 2,6 à 1,4 nm par dépôt d'une couche de TiO<sub>2</sub>. D'autre part la formation un film mince d'aminosilane a permis le contrôle de la chimie de surface des pores. Une diminution de la vitesse de translocation jusqu'à un facteur de cinq a été notée par rapport à des nanopores droits conventionnels. Ces nanopores entortillés ont permis le transport d'ADN simple brin et interdit le transport d'ADN double brin. Ils peuvent alors être utilisés pour la détection et la caractérisation de molécules individuelles d'ADN, de protéines et d'ARN.

La modification de la surface de l'oxyde déposé par ALD a été utilisée pour démontrer l'influence de la charge de surface des nanopores sur la vitesse de translocation et sur la barrière d'énergie d'entrée des macromolécules dans les pores. A partir de nanopores de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> revêtu par Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en utilisant l'ALD, Kim et ses collaborateurs<sup>81</sup> ont greffé de l'aminopropylsilane. Ils ont montré qu'un nanopore avec une charge opposée à celle de l'ADN induit une augmentation à la fois du temps de translocation et de la barrière d'énergie d'entrée de l'ADN. Ces résultats contre-intuitifs ont également été rapportés par Cabello-Aguilar et al.<sup>82</sup> dans le cas de nanosphères de polystyrène modifiées par des liaisons carboxylates. Les auteurs ont montré que si le nanopore présente une charge de surface négative, la translocation des nanoparticules augmente et la barrière d'énergie globale de l'entrée à l'intérieur du nanopore diminue avec son diamètre, à l'inverse d'un nanopore non chargé. Des résultats similaires ont été rapportés plus récemment par Le Poitevin et al. sur la translocation de polyadénosine.<sup>83</sup> Un autre point intéressant de cette étude est l'utilisation de l'ALD pour contrôler un nanopore unique avec un rapport d'aspect élevé par des couches successives de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de ZnO. La même stratégie a été utilisée pour contrôler la taille d'un nanopore hydrophobe ayant un diamètre de 5 nm pour discriminer les polyéthylène glycol (PEG) de petites tailles.<sup>84</sup> Sur la même base de fonctionnalisation de nanopores cylindriques par ALD, Le Poitevin et al. ont proposé un nanopore réactif au pH par fonctionnalisation avec PEG-biotine-avidine. Le nanopore est fermé à un pH inférieur à 4 en raison de l'interaction PEG/protéine. En outre, ce nanopore permet de détecter une protéine marquée avec un groupe biotine.<sup>85</sup>

A côté de nanopore artificiel à l'état solide, une autre stratégie a été développée. Elle est basée sur le confinement direct du canal biologique dans un nanopore à l'état solide. Cette stratégie vise à combiner les avantages des deux nanopores à l'état solide (robustesse) et canaux biologiques (sélectivité).<sup>86</sup> Dans les premières tentatives de confinement de canal biologique dans le nanopore, les propriétés biologiques ne sont pas retrouvées, même si une sélectivité intéressante a été démontrée. Conceptuellement, pour récupérer les propriétés d'un canal biologique confiné dans un nanopore, celui-ci doit posséder: (i) un diamètre proche de la partie hydrophobe du canal, (ii) les fonctions de surface qui permettent de mimer les interactions chaîne/canal phospholipidique et (iii) une géométrie qui permet la relaxation de canal pendant le processus de transport.<sup>87</sup> Ce concept a été démontré par Abou-Chaaya et al.<sup>88</sup> dans le cas du canal ionique simple: gramicidine A. Les auteurs ont façonné un nanopore hydrophobe de 10 à 2 nm par ALD. Les mesures de conductance révèlent pour la première fois un mécanisme de transport ionique à travers le gA à l'intérieur d'un nanopore solide similaire aux membranes biologiques lorsque le diamètre du nanopore devient proche de celui de la gramicidine. Dans une autre étude, Cabello-Aguilar et al.<sup>87</sup> ont inséré une  $\alpha$ -hémolysine dans un nanopore hydrophobe façonné par ALD. Ce système hybride présente les mêmes propriétés de discrimination de polynucléotide que la  $\alpha$ -hémolysine dans la membrane

biologique.

Les exemples d'utilisation de l'ALD pour contrôler les nanopores sont encore rares mais présentent plusieurs potentialités. Le contrôle du nanopore à l'état solide trouvera d'abord des applications dans les capteurs, ainsi que dans la compréhension fondamentale du transport ionique ou des phénomènes de translocation des macromolécules. Pour le nanopore hybride biologique/artificiel, la conception du nanopore par ALD est essentielle. Les preuves récentes de faisabilité ont ouvert de nouvelles perspectives. En effet, on peut imaginer de créer des filtres sélectifs à l'eau en insérant de l'aquaporine et de synthétiser des nanopores pour détecter la présence de toxines.

### 3 ALD et membranes

Le rendement élevé et le faible coût des technologies membranaires les rendent prometteuses pour différentes applications telles que la purification des gaz, le dessalement de l'eau, la catalyse et l'environnement.<sup>89</sup> L'un des procédés de séparation est le mécanisme de tamis moléculaire basé sur la taille des particules et le diamètre des pores dans la membrane. La plupart des membranes industrielles ont des diamètres de pores allant de plusieurs nanomètres jusqu'à quelques micromètres. Cependant, certains procédés de séparation, en particulier dans la purification de gaz, nécessitent des pores avec une taille dans la gamme de l'ångström. Au regard des différentes méthodes permettant le contrôle du diamètre des pores, l'ALD apparaît comme une technique très attractive en raison de l'uniformité du revêtement et du bon contrôle de l'épaisseur qu'elle offre.

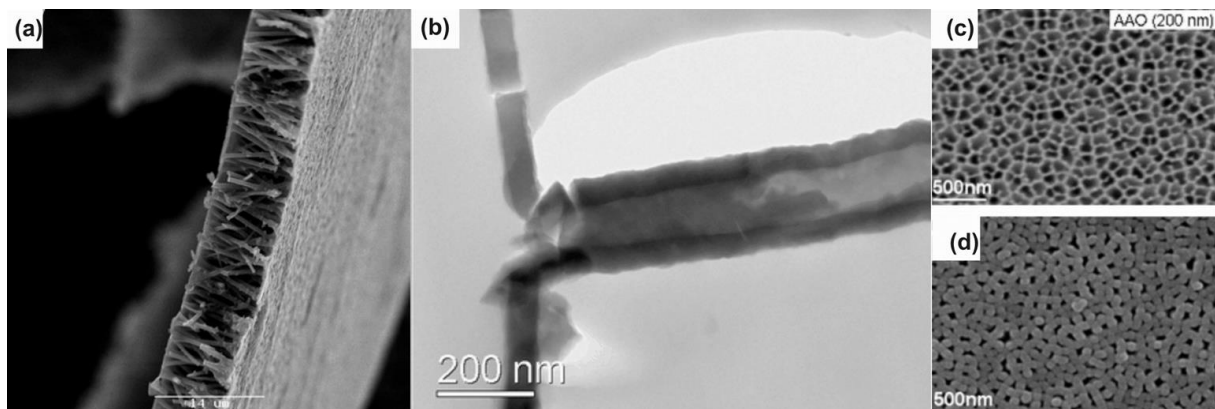


Figure 14. a) Image MEB des nanostructures  $\text{TiO}_2$  après pyrolyse à  $300^\circ\text{C}$  sous air. b) Image MEB d'une membrane de polycarbonate de 200 nm de diamètre de pores. Le revêtement de  $\text{TiO}_2$  enrobe d'une manière uniforme les parois de pores. L'épaisseur de la couche ALD est de 70 nm. (d'après réf. <sup>90</sup>) c-d) Images MEB de membranes d'alumine synthétisées par anodisation avec 200 nm de diamètre de pores avant et après dépôt ALD de  $\text{SiO}_2$ . (d'après réf. <sup>91</sup>)

Des membranes cycloporées de polycarbonate avec un diamètre de pores de 30 nm ont été réduites par ALD en utilisant des couches d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les images MEB montrent le rétrécissement des nanopores avec l'augmentation du nombre de cycles ALD de 10 à 300 cycles. Les images MET, après dissolution de la membrane polymérique, révèlent un revêtement uniforme le long des pores. Le dépôt inorganique d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  effectué par ALD augmente le caractère hydrophile de la membrane ainsi que sa stabilité chimique envers les acides et les solvants organiques. Une diminution du flux d'eau et une plus grande rétention des protéines ont été montrées avec la diminution de la taille des pores.<sup>92</sup>

Des mesures de perméabilité à l'azote et à l'argon ont été effectuées sur des

membranes tubulaires en alumine lors des dépôts ALD. Elles ont démontré que l'ALD peut réduire le diamètre des pores à l'échelle moléculaire.<sup>93</sup> Une expérience similaire a été réalisée sur des membranes tubulaires en alumine lors de dépôts ALD de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{SiO}_2$ .<sup>94</sup> Les mesures de perméabilité à l'azote ont montré une réduction progressive du diamètre des pores au cours du dépôt ALD correspondant à  $1,3 \pm 0,1$  Å et  $3,1 \pm 0,9$  Å par cycle respectivement pour  $\text{SiO}_2$  et pour  $\text{TiO}_2$ . Des caractérisations par microscopie électronique à balayage en coupe transverse et par microsonde électronique à transmission ont été effectuées sur les membranes d'alumine anodisée avec dépôt d'une couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . L'obtention d'un revêtement uniforme, lors de l'utilisation de temps d'exposition suffisamment longs, a ainsi été mis en évidence.<sup>95</sup>

Des mesures physicochimiques après le dépôt de ZnO par ALD sur des membranes d'alumine anodisée ont montré une infiltration de zinc dans les nanopores lorsque le temps d'exposition augmente. Des membranes de silice mésoporeuses ont également été réduites par un dépôt catalytique de dioxyde de silicium synthétisé par ALD. La pyridine a été utilisée comme catalyseur pour réduire la température de dépôt.<sup>96</sup> Les mesures de séparation de gaz montrent une transition du mécanisme de diffusion de Knudsen à un mécanisme de tamisage moléculaire. Une sélectivité de 8,6 entre  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2$  a été mesurée à 473 K après le dépôt  $\text{SiO}_2$  par ALD.

L'ALD a été utilisée pour activer la surface des membranes avec différentes fonctions afin d'améliorer la réaction entre la surface et la phase gazeuse et donc augmenter la sélectivité. Par exemple, la fonctionnalisation par un groupe amino a été réalisée sur une membrane de silice, afin d'améliorer le transport du  $\text{CO}_2$ .<sup>97</sup> Une forte densité de groupements amino favorise en effet le transport du  $\text{CO}_2$  de part une interaction réduite au minimum entre le gaz et la surface de la silice. Des membranes de polycarbonate ont également été modifiées par dépôt de  $\text{TiO}_2$  par ALD. Des mesures de perméabilité de gaz ont été effectuées afin d'optimiser la taille des pores des membranes de polycarbonate avec le  $\text{TiO}_2$  déposé par ALD.

Des membranes nanoporeuses de polymère ont été modifiées par  $\text{Al}_2\text{O}_3$  afin de réduire le diamètre des pores à l'échelle de l'angström en vue d'une application pour la séparation de gaz.<sup>90</sup> Ainsi, 10 cycles ALD de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ont été suffisants pour améliorer la sélectivité de  $\text{H}_2$  vis-à-vis de  $\text{N}_2$  de 12 à 65 avec une baisse de 40 % de la perméabilité de  $\text{H}_2$ . Des diatomées ont aussi été recouvertes de  $\text{TiO}_2$  par ALD pour réduire la taille de leurs pores de 40 nm à moins de 5 nm, et ainsi améliorer les propriétés de filtration de la membrane.<sup>98</sup> Des particules (16 à 60 nm) de polyéthylène à haute densité (PEHD) ont été recouvertes d'une couche mince d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  en utilisant un réacteur à lit fluidisé,<sup>99</sup> puis des membranes nanocomposites polymère/céramique ont été fabriquées par extrusion des particules revêtues. L'inclusion de 7,29 % en volume de flocons d'alumine conduit à réduire le coefficient de diffusion de moitié par rapport à des particules non enrobées. En raison de vides formés à l'interface céramique/polymère au cours du procédé d'extrusion, une augmentation de la perméabilité de la membrane a été observée.

Drobek et al.<sup>89</sup> ont rapporté une approche innovante basée sur le dépôt de films minces de ZnO sur les grains d'un support en céramique macroporeux et la formation solvothermale de la zéolite ZIF-8 sur la couche de ZnO à partir d'une solution de 2-méthylimidazole/méthanol. La caractérisation physico-chimique des membranes nanocomposites ZIF-8/ZnO/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ainsi obtenues a été complétée par une étude de leurs capacités à séparer des mélanges gazeux binaires: ces membranes ont permis d'extraire  $\text{H}_2$  de mélanges gazeux équimolaires  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  avec des sélectivités d'environ 7,8 et 12,5 respectivement, mesurées à 100 °C.

Des applications électro fluidiques ainsi que la manipulation électrique des espèces chargées comme les ions, l'ADN, les protéines et les nanoparticules ont attiré



l'attention et motivé la fabrication de membranes à l'état solide. Dans de tels systèmes, le diamètre des pores et la composition chimique de la surface (charge de surface, caractère hydrophobe ou hydrophile, etc.) sont très importants. Le contrôle de ces paramètres peut conduire à la fabrication d'éléments de circuits électriques, tels que des diodes et des transistors ou à des éléments biologiques pour la détection de l'ADN ou de protéines par tamisage. Par exemple, une couche de  $\text{TiO}_2$  a été déposée par ALD sur des membranes multipores de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  prises en sandwich entre 2 couches de TiN (TiN 30 nm/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  20 nm/TiN 30 nm), après une lithographie par faisceau d'électrons et une gravure ionique réactive (RIE) pour fabriquer ces pores et réduire leur diamètre à moins de 10 nm.<sup>100</sup> Cette membrane a été utilisée comme un transistor ionique à effet de champ (ISFET), qui est la version électrofluidique du transistor à effet de champ semi-conducteur (FET), agissant sur les ions au lieu des électrons.

La surface de membranes nanoporeuses d'alumine a été modifiée avec du ZnO pour des applications biologiques.<sup>101</sup> Le revêtement d'oxyde de zinc améliore, en effet, l'activité antimicrobienne de la membrane, notamment contre les bactéries de type *Escherichia coli* et *Staphylococcus aureus*. Un filtre pour les composés organiques volatils a aussi été élaboré à partir de deux structures différentes: la première est la modification avec du  $\text{TiO}_2$  déposé par ALD d'une membrane d'oxyde d'aluminium anodisée, et la seconde est la modification avec du  $\text{TiO}_2$  d'un substrat de nanodiamants.<sup>100</sup> Le test de capacité d'adsorption indique que la surface de  $\text{TiO}_2$  permet l'adsorption de toluène. Enfin, les membranes de microfiltration en céramique avec une taille moyenne de pores de 50 nm ont été façonnées à l'aide d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  déposé par ALD.<sup>102</sup> Après le dépôt ALD, les membranes présentent une diminution du flux d'eau et une augmentation de la rétention de l'albumine de sérum bovin. Après 600 cycles d'ALD, le flux d'eau diminue de  $1698 \text{ L (m}^2 \text{ h bar)}^{-1}$  à  $118 \text{ L (m}^2 \text{ h bar)}^{-1}$ , et la rétention de l'albumine de sérum bovin augmente de 2,9% à 97,1%.

## Conclusion

A travers des exemples choisis, le potentiel de la technique ALD pour des applications comme capteurs a été mis en évidence. Si des films plans ultra-minces ont été étudiés pour la détection de gaz, l'élaboration de nanostructures et la formation d'hétérojonctions par ALD démontrent tout l'apport de cette technique de dépôt par rapport à des méthodes plus conventionnelles. En effet, elle permet un contrôle très précis non seulement de l'épaisseur mais aussi de la composition, de la morphologie et de la structuration du revêtement. Ceci permet alors l'étude fondamentale des phénomènes et mécanismes mis en jeu dans le processus de détection.

Le contrôle précis de l'épaisseur combiné à l'uniformité des couches ALD permet l'accès à de nouvelles approches pour la conception de nanopores et de membranes. Contrôler le diamètre des pores, la géométrie et les interactions chimiques avec les espèces de surface permet de les optimiser pour différentes applications. Les exemples de l'utilisation de l'ALD pour contrôler un nanopore sont encore rares, mais présentent plusieurs potentialités. Les études ont montré que le contrôle à la fois de la géométrie et de la taille des nanopores sera essentiel pour faire avancer les applications et les études fondamentales. À l'heure actuelle, les nanopores façonnés par ALD ont permis des résultats intéressants dans le domaine de nanopore hybride biologique/artificiel. Ce dernier paraît la stratégie la plus prometteuse car permettant de combiner à la fois l'avantage de la biologie (sélectivité) et du matériau (robustesse), mais nécessite le contrôle du nanopore à l'état solide.

D'autres applications reposant sur la nanostructuration des interfaces par ALD telles

que les biopiles,<sup>103</sup> les biocapteurs optiques et électrochimiques sont très intéressantes. Bien que les interfaces nanostructurées conçues par ALD pour les applications en biopiles ne soient pas encore publiées, les travaux en cours dans nos laboratoires montrent que le TiO<sub>2</sub> déposé par ALD peut immobiliser efficacement les enzymes qui permettent des applications potentielles dans les biopiles. Récemment, nous avons étudiés le contrôle des propriétés optiques et électriques de couches minces de ZnO par ALD en utilisant des approches différentes: (i) le contrôle de l'épaisseur de ZnO,<sup>104</sup> (ii) le dépôt de couches nanolaminées de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO,<sup>105, 106</sup> (iii) en utilisant des nanofibres électrofilées comme matrice,<sup>49, 107</sup> et (iv) à l'aide de dépôt de ZnO à l'intérieur d'une fibre optique.<sup>108</sup> Les propriétés optiques et électriques améliorées de ZnO déposé par ALD les rendent également très intéressants pour les applications de biocapteurs optiques et électriques.

## Glossaire

**Barrière Schottky:** Schottky barrier

Barrière d'énergie de potentiel formée à l'interface entre un métal et un semi-conducteur.

**Capteur résistif:** resistive sensor

Capteur dont la réponse est une variation de la résistance de la couche sensible en présence de la molécule ciblée.

**Coalescer:** To coalesce

Qui subit une coalescence : phénomène de réunification de deux substances identiques dispersées.

**Effet tunnel:** tunnelling

Effet quantique permettant à une particule (comme un électron) de franchir une barrière de potentiel même si son énergie est inférieure à l'énergie minimale requise pour le franchissement de la dite barrière

**Electrofilage:** electrospinning

Technique d'élaboration de fibres, pouvant être de dimensions nanométriques, basée sur l'utilisation d'un champ électrique pour étirer un jet, soit de polymères fondus, soit d'une solution de polymères.

**Epitaxial:** epitaxial

Qui relève de l'épitaxie: Phénomène d'orientation mutuelle de cristaux de substances différentes.

**Grille:** gate

Terminal qui module la conductivité du canal dans un transistor.

**Hétérostructure:** heterostructure

Structure composée d'au moins deux matériaux.

**Hystérèse:** hysteresis

Propriété présentée par un système dont les propriétés à un instant donné dépendent de toute évolution antérieure et pas seulement des paramètres décrivant le système à cet instant.

**Longueur de Debye:** Debye length

Distance sur laquelle s'effectue la neutralisation d'une charge d'espace, transition entre une zone de charge d'espace et une zone neutre.

**Site de germination:** nucleation site

Site fonctionnel de surface permettant l'accroche des précurseurs et donc l'initiation de la croissance.

**Synergie:** synergy

Phénomène coopératif où l'effet cumulatif de deux composants d'un mélange est plus important que la somme des effets individuels des composants.

**Template**

Objet physique dont la forme sert de moule (ou gabarit) pour la fabrication d'autres objets.

**Zone de déplétion (ou zone de charge d'espace):** depletion region (or space charge region)

Zone chargée électriquement (en excès ou déficiente en électrons) formée à la surface ou à la jonction d'un semi-conducteur, dont la distance peut être assimilée à la longueur de Debye.

## Sigles, notations et symboles

| Sigle/notation  | Description  |
|-----------------|--|
| ALD             | Atomic Layer Deposition  |
| PEALD           | Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition: ALD assistée par plasma           |
| MO <sub>x</sub> | Oxyde métallique   |
| S               | Sensibilité  |
| $\lambda$       | Longueur d'onde (en nm)  |
| ppm             | Partie par million   |
| ppb             | Partie par billion   |
| db              | décibel  |
| NTC             | Nanotubes de carbone   |
| DEZ             | Diéthyl de zinc  |
| TMA             | Triméthyl d'aluminium  |
| PAN             | Polyacrylonitrile  |
| PVA             | Polyacétate de vinyl (polyvinyl acetate)                                   |
| MEB             | Microscopie électronique à balayage  |
| MET             | Microscopie électronique à transmission                                    |
| RTA             | Traitement thermique rapide (rapid thermal annealing)                      |
| FET             | Field effect transistor: transistor à effet de champ                       |
| ISFET           | Ion sensitive field effect transistor: transistor ionique à effet de champ |
| EIS             | électrolyte–isolant–semi-conducteur  |
| ADN             | Acide désoxyribonucléique  |
| ARN             | Acide ribonucléique  |
| FIB             | Focused ion beam : faisceau d'ions focalisés                               |
| PEG             | Polyéthylène glycol  |

Pour en savoir plus

# ALD pour des applications capteurs, biocapteurs et membranes

*ALD applied to sensors, biosensors and membranes*

par **Catherine MARICHY**

Fonction : Chargée de recherche au CNRS

Affiliation : Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, UMR 5615, Université Claude Bernard Lyon 1 et CNRS n°5615, Villeurbanne, France.

et **Mikhael BECHELANY**

Fonction : Chargé de recherche au CNRS

Affiliation : Institut Européen des Membranes, UMR5635 ENSCM-UM-CNRS -UM2-ENSCM, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5, France.

## Sources bibliographiques

1. Marichy, C.; Bechelany, M.; Pinna, N. *Advanced Materials* **2012**, 24, (8), 1017-32.
2. Marichy C., Pinna N. *Advanced Materials & Interfaces* **Submitted**.
3. Rosental, A.; Tarre, A.; Gerst, A.; Sundqvist, J.; Hårsta, A.; Aidla, A.; Aarik, J.; Sammelselg, V.; Uustare, T. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2003**, 93, (1-3), 552-555.
4. Choi, G.; Satyanarayana, L.; Park, J. *Applied Surface Science* **2006**, 252, (22), 7878-7883.
5. Niskanen, A. J.; Varpula, A.; Utriainen, M.; Natarajan, G.; Cameron, D. C.; Novikov, S.; Airaksinen, V.-M.; Sinkkonen, J.; Franssila, S. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2010**, 148, (1), 227-232.
6. Du, X.; George, S. M. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2008**, 135, (1), 152-160.
7. M.A. Blauw, V.A.T Dam, M. Crego-Calama, S.H. Brongersma, J. Musschoot, C. Detavernier. *Sensors* **2011**, 1416 - 1419.
8. Kim, D.-H.; Kim, W.-S.; Kim, S.; Hong, S.-H. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, 6, (15), 11817–11822.
9. Hara, T.; Ishiguro, T. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2009**, 136, (2), 489-493.
10. Kim, W. S.; Lee, B. S.; Kim, D. H.; Kim, H. C.; Yu, W. R.; Hong, S. H. *Nanotechnology* **2010**, 21, (24), 245605.
11. Cho, S.; Kim, D.-H.; Lee, B.-S.; Jung, J.; Yu, W.-R.; Hong, S.-H.; Lee, S. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2012**, 162, (1), 300-306.

12. Katoch, A.; Choi, S. W.; Kim, S. S. *Nanotechnology* **2014**, 25, (45), 455504.
13. Lee, J.; Kim, D. H.; Hong, S.-H.; Jho, J. Y. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2011**, 160, (1), 1494-1498.
14. Zhao, X.; Shi, W.; Mu, H.; Xie, H.; Liu, F. *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, 659, 60-65.
15. Karaduman, I.; Demir, M.; Esra Yıldız, D.; Acar, S. *Physica Scripta* **2015**, 90, (5), 055802.
16. Karaduman, I.; Yıldız, D. E.; Sincar, M. M.; Acar, S. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2014**, 28, 43-47.
17. Rosental, A.; Tarre, A.; Gerst, A.; Kasikov, A.; Lu, J.; Ottosson, M.; Uustare, T. *Sensors Journal* **2013**, 13, (5), 1648 - 1655.
18. Marichy, C.; Russo, P. A.; Latino, M.; Tessonnier, J.-P.; Willinger, M.-G.; Donato, N.; Neri, G.; Pinna, N. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 19729–19739.
19. Marichy, C.; Donato, N.; Latino, M.; Willinger, M. G.; Tessonnier, J. P.; Neri, G.; Pinna, N. *Nanotechnology* **2015**, 26, (2), 024004.
20. Xie, H.; Wang, K.; Zhang, Z.; Zhao, X.; Liub, F.; Mu, H. *RSC Advances* **2015**, 5, (36), 28030-28037.
21. Kim, K.; Lee, H. B.; Johnson, R. W.; Tanskanen, J. T.; Liu, N.; Kim, M. G.; Pang, C.; Ahn, C.; Bent, S. F.; Bao, Z. *Nature communications* **2014**, 5, 4781.
22. Choi, S. W.; Park, J. Y.; Kim, S. S. *Nanotechnology* **2009**, 20, (46), 465603.
23. Katoch, A.; Choi, S. W.; Sun, G. J.; Kim, H. W.; Kim, S. S. *Nanotechnology* **2014**, 25, (17), 175501.
24. Katoch, A.; Kim, J. H.; Kim, S. S. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, 6, (23), 21494-9.
25. Park, S.; Kim, S.; Ko, H.; Lee, C. *Journal of Electroceramics* **2014**, 33, (1-2), 75-81.
26. Dobrokhotov, V.; Oakes, L.; Sowell, D.; Larin, A.; Hall, J.; Kengne, A.; Bakharev, P.; Corti, G.; Cantrell, T.; Prakash, T.; Williams, J.; McIlroy, D. N. *Journal of Applied Physics* **2012**, 111, (4), 044311.
27. Lin, Y.-H.; Hsueh, Y.-C.; Lee, P.-S.; Wang, C.-C.; Wu, J. M.; Perng, T.-P.; Shih, H. C. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, (28), 10552.
28. Dobrokhotov, V.; Oakes, L.; Sowell, D.; Larin, A.; Hall, J.; Kengne, A.; Bakharev, P.; Corti, G.; Cantrell, T.; Prakash, T.; Williams, J.; McIlroy, D. N. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2012**, 168, 138-148.
29. Kim, D. H.; Kim, W.-S.; Lee, S. B.; Hong, S.-H. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2010**, 147, (2), 653-659.
30. Jinesh, K. B.; Dam, V. A. T.; Swerts, J.; de Nooijer, C.; van Elshocht, S.; Brongersma, S. H.; Crego-Calama, M. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2011**, 156, (1), 276-282.

31. Kasikov, A.; Gerst, A.; Kikas, A.; Matisen, L.; Saar, A.; Tarre, A.; Rosental, A. *Open Physics* **2009**, 7, (2).
32. Karaduman, I.; Barin, Ö.; Yıldız, D. E.; Acar, S. *Journal of Applied Physics* **2015**, 118, (17), 174501.
33. Willinger, M. G.; Neri, G.; Rauwel, E.; Bonavita, A.; Micali, G.; Pinna, N. *Nano letters* **2008**, 8, (12), 4201-4.
34. Willinger, M. G.; Neri, G.; Bonavita, A.; Micali, G.; Rauwel, E.; Hertrich, T.; Pinna, N. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, 11, (19), 3615-3622.
35. Marichy, C.; Donato, N.; Willinger, M.-G.; Latino, M.; Karpinsky, D.; Yu, S.-H.; Neri, G.; Pinna, N. *Advanced Functional Materials* **2011**, 21, (4), 658-666.
36. An, S.; Park, S.; Ko, H.; Lee, C. *Applied Physics A* **2012**, 108, (1), 53-58.
37. Dobrokhotov, V.; Oakes, L.; Sowell, D.; Larin, A.; Hall, J.; Barzilov, A.; Kengne, A.; Bakharev, P.; Corti, G.; Cantrell, T.; Prakash, T.; Williams, J.; Bergman, L.; Huso, J.; McIlroy, D. *Sensors (Basel)* **2012**, 12, (5), 5608-22.
38. Park, S.; An, S.; Mun, Y.; Lee, C. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, 5, (10), 4285-92.
39. Wang, Y.; Park, S.; Yeow, J. T. W.; Langner, A.; Müller, F. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2010**, 149, (1), 136-142.
40. Liang, Y.-C.; Liaoa, W.-K.; Liua, S.-L. *RSC Advances* **2014**, 4, 50866-50872.
41. Li, F.; Yao, X.; Wang, Z.; Xing, W.; Jin, W.; Huang, J.; Wang, Y. *Nano letters* **2012**, 12, (9), 5033-8.
42. Ma, H.; Wei, Y.; Wang, J.; Lin, X.; Wu, W.; Wu, Y.; Zhang, L.; Liu, P.; Wang, J.; Li, Q.; Fan, S.; Jiang, K. *Nano Research* **2015**, 8, (6), 2024-2032.
43. Li, H.-H.; Yang, C.-E.; Kei, C.-C.; Su, C.-Y.; Dai, W.-S.; Tseng, J.-K.; Yang, P.-Y.; Chou, J.-C.; Cheng, H.-C. *Thin Solid Films* **2013**, 529, 173-176.
44. K. Bedner; V. A. Guzenko; A. Tarasov; M. Wipf; R. L. Stoop; D. Just; S. Rigante; W. Fu; R. Minamisawa; C. David; M. Calame; Gobrecht, J.; Schöner, C. *Sensors and Materials* **2013**, 25, (8), 567-576.
45. Fakhri, I.; Sabri, S.; Mahvash, F.; Nannini, M.; Siaj, M.; Szkopek, T. *Applied Physics Letters* **2014**, 105, (8), 083101.
46. Lu, T.-F.; Chuang, H.-C.; Wang, J.-C.; Yang, C.-M.; Kuo, P.-C.; Lai, C.-S. *Japanese Journal of Applied Physics* **2011**, 50, (10), 10PG03.
47. Lin, Y.-T.; Huang, C.-S.; Chow, L.; Lan, J.-M.; Yang, C.-M.; Chang, L.-B.; Lai, C.-S. *Applied Physics Express* **2013**, 6, (12), 127002.
48. Codinachs, L. M. i.; Birkenstock, C.; Garma, T.; Zierold, R.; Bachmann, J.; Nielsch, K.; Schöning, M. J.; Morral, A. F. i. *Physica Status Solidi (a)* **2009**, 206, (3), 435-441.
49. Abou Chaaya, A.; Bechelany, M.; Balme, S.; Miele, P. *Journal of Material Chemistry A* **2014**, 2, 20650-20658.

50. Mikhelashvili, V.; Padmanabhan, R.; Meyler, B.; Yofis, S.; Atiya, G.; Cohen-Hyams, Z.; Weindling, S.; Ankonina, G.; Salzman, J.; Kaplan, W. D.; Eisenstein, G. *Journal of Applied Physics* **2015**, 118, (13), 134504.
51. Yung-Huang, C.; Chien-Min, L.; Yuan-Chieh, T.; Chih, C.; Chia-Chuan, C.; Hsyi-En, C. *Nanotechnology* **2010**, 21, (22), 225602.
52. Liu, C.-M.; Chen, C.; Cheng, H.-E. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2011**, 14, (6), K33.
53. Lin, Y.-H.; Lee, P.-S.; Hsueh, Y.-C.; Pan, K.-Y.; Kei, C.-C.; Chan, M.-H.; Wu, J.-M.; Perng, T.-P.; Shih, H. C. *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, 158, (2), K24-K27.
54. Mattmann, M.; Roman, C.; Helbling, T.; Bechstein, D.; Durrer, L.; Pohle, R.; Fleischer, M.; Hierold, C. *Nanotechnology* **2010**, 21, (18), 185501.
55. Chikkadi, K.; Muoth, M.; Maiwald, V.; Roman, C.; Hierold, C. *Applied Physics Letters* **2013**, 103, (22), 223109.
56. Zhao, H.; Rizal, B.; McMahon, G.; Wang, H.; Dhakal, P.; Kirkpatrick, T.; Ren, Z.; Chiles, T. C.; Naughton, M. J.; Cai, D. *ACS Nano* **2012**, 6, (4), 3171-3178.
57. Santagata, F.; Farriciello, C.; Fiorentino, G.; van Zeijl, H. W.; Silvestri, C.; Zhang, G. Q.; Sarro, P. M. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2013**, 23, (5), 055014.
58. Turner, A. P. F. *Chemical Society reviews* **2013**, 42, (8), 3184-3196.
59. Niskanen, A. J.; Ylinen-Hinkka, T.; Pusa, M.; Kulmala, S.; Franssila, S. *Thin Solid Films* **2010**, 519, (1), 430-433.
60. Chen, Y. W.; Liu, M. Z.; Kaneko, T.; McIntyre, P. C. *Electrochemical and Solid State Letters* **2010**, 13, (3), G29-G32.
61. Jang, D.-Y.; Kim, Y.-P.; Kim, H.-S.; Ko Park, S.-H.; Choi, S.-Y.; Choi, Y.-K. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2007**, 25, (2), 443-447.
62. Schindler, M.; Kim, S. K.; Hwang, C. S.; Schindler, C.; Offenhäusser, A.; Ingebrandt, S. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* **2008**, 2, (1), 4-6.
63. Waggoner, P. S.; Tan, C. P.; Craighead, H. G. *Journal of Applied Physics* **2010**, 107, (11), 114505.
64. Aslan, M. M.; Webster, N. A.; Byard, C. L.; Pereira, M. B.; Hayes, C. M.; Wiederkehr, R. S.; Mendes, S. B. *Thin Solid Films* **2010**, 518, (17), 4935-4940.
65. Wiederkehr, R. S.; Hoops, G. C.; Aslan, M. M.; Byard, C. L.; Mendes, S. B. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, (19), 8306-8312.
66. Clark, L. C.; Lyons, C. *Annals of the New York Academy of Sciences* **1962**, 102, (1), 29-45.
67. Yang, P.; Tong, X.; Wang, G.; Gao, Z.; Guo, X.; Qin, Y. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, 7, (8), 4772-4777.
68. Comstock, D. J.; Christensen, S. T.; Elam, J. W.; Pellin, M. J.; Hersam, M. C. *Advanced Functional Materials* **2010**, 20, (18), 3099-3105.

69. Choi, T.; Kim, S. H.; Lee, C. W.; Kim, H.; Choi, S.-K.; Kim, S.-H.; Kim, E.; Park, J.; Kim, H. *Biosensors and Bioelectronics* **2015**, 63, 325-330.
70. Whitney, A. V.; Elam, J. W.; Zou, S.; Zinovev, A. V.; Stair, P. C.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (43), 20522-20528.
71. Zhang, X.; Zhao, J.; Whitney, A. V.; Elam, J. W.; Van Duyne, R. P. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, (31), 10304-10309.
72. Alessandri, I.; Depero, L. E. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2010**, 2, (2), 594-602.
73. Comstock, D. J.; Elam, J. W.; Pellin, M. J.; Hersam, M. C. *Analytical chemistry* **2010**, 82, (4), 1270-1276.
74. Hirvikorpi, T.; Vähä-Nissi, M.; Mustonen, T.; Iiskola, E.; Karppinen, M. *Thin Solid Films* **2010**, 518, (10), 2654-2658.
75. Chen, P.; Mitsui, T.; Farmer, D. B.; Golovchenko, J.; Gordon, R. G.; Branton, D. *Nano letters* **2004**, 4, (7), 1333-1337.
76. Ahmadi, A. G.; Peng, Z.; Hesketh, P. J.; Nair, S. *MOEMS* **2010**, 9, (3), 033011-033011-8.
77. Im, H.; Lindquist, N. C.; Lesuffleur, A.; Oh, S.-H. *ACS Nano* **2010**, 4, (2), 947-954.
78. Venkatesan, B. M.; Dorvel, B.; Yemenicioglu, S.; Watkins, N.; Petrov, I.; Bashir, R. *Advanced Materials* **2009**, 21, (27), 2771-2776.
79. Merchant, C. A.; Healy, K.; Wanunu, M.; Ray, V.; Peterman, N.; Bartel, J.; Fischbein, M. D.; Venta, K.; Luo, Z.; Johnson, A. T. C.; Drndić, M. *Nano letters* **2010**, 10, (8), 2915-2921.
80. Chen, Z.; Jiang, Y.; Dunphy, D. R.; Adams, D. P.; Hodges, C.; Liu, N.; Zhang, N.; Xomeritakis, G.; Jin, X.; Aluru, N. R.; Gaik, S. J.; Hillhouse, H. W.; Jeffrey Brinker, C. *Nature Materials* **2010**, 9, (8), 667-675.
81. Kim, Y.-R.; Min, J.; Lee, I.-H.; Kim, S.; Kim, A.-G.; Kim, K.; Namkoong, K.; Ko, C. *Biosensors and Bioelectronics* **2007**, 22, (12), 2926-2931.
82. Cabello-Aguilar, S.; Abou Chaaya, A.; Bechelany, M.; Pochat-Bohatier, C.; Balanzat, E.; Janot, J.-M.; Miele, P.; Balme, S. *Soft Matter* **2014**, 10, (42), 8413-8419.
83. Lepoitevin, M.; Coulon, P. E.; Bechelany, M.; Cambedouzou, J.; Janot, J.-M.; Balme, S. *Nanotechnology* **2015**, 26, (14).
84. Cabello-Aguilar, S.; Abou Chaaya, A.; Picaud, F.; Bechelany, M.; Pochat-Bohatier, C.; Yesylevskyy, S.; Kraszewski, S.; Bechelany, M. C.; Rossignol, F.; Balanzat, E.; Janot, J. M.; Miele, P.; Dejardin, P.; Balme, S. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, 16, (33), 17883-17892.
85. Le Poitevin, M.; Gael, N.; Bechelany, M.; Balanzat, E.; Janot, J.-M.; Balme, S. *Chemical Communications* **2015**, 51, (27), 5994-5997.
86. Hall, A. R.; Scott, A.; Rotem, D.; Mehta, K. K.; Bayley, H.; Dekker, C. *Nature Nanotechnology* **2010**, 5, (12), 874-877.



87. Cabello-Aguilar, S.; Balme, S.; Abou Chaaya, A.; Bechelany, M.; Balanzat, E.; Janot, J.-M.; Pochat-Bohatier, C.; Miele, P.; Dejardin, P. *Nanoscale* **2013**, 5, (20), 9582-9586.
88. Abou Chaaya, A.; Le Poitevin, M.; Cabello-Aguilar, S.; Balme, S.; Bechelany, M.; Kraszewski, S.; Picaud, F.; cambedouzou, J.; Balanzat, E.; Janot, J.-M.; Thami, T.; Miele, P.; Dejardin, P. *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117, (29), 15306-15315.
89. Drobek, M.; Bechelany, M.; Vallicari, C.; Abou Chaaya, A.; Charmette, C.; Salvador-Levehang, C.; Miele, P.; Julbe, A. *Journal of Membrane Science* **2015**, 475, 39-46.
90. Triani, G.; Evans, P. J.; Attard, D. J.; Prince, K. E.; Bartlett, J.; Tan, S.; Burford, R. P. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, 16, (14), 1355-1359.
91. Velleman, L.; Triani, G.; Evans, P. J.; Shapter, J. G.; Losic, D. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, 126, (1-2), 87-94.
92. Li, F.; Li, L.; Liao, X.; Wang, Y. *Journal of Membrane Science* **2011**, 385-386, 1-9.
93. Berland, B. S.; Gartland, I. P.; Ott, A. W.; George, S. M. *Chemistry of Materials* **1998**, 10, (12), 3941-3950.
94. Cameron, M. A.; Gartland, I. P.; Smith, J. A.; Diaz, S. F.; George, S. M. *Langmuir* **2000**, 16, (19), 7435-7444.
95. Elam, J. W.; Routkevitch, D.; Mardilovich, P. P.; George, S. M. *Chemistry of Materials* **2003**, 15, (18), 3507-3517.
96. McCool, B. A.; DeSisto, W. J. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, 43, (10), 2478-2484.
97. McCool, B. A.; DeSisto, W. J. *Advanced Functional Materials* **2005**, 15, (10), 1635-1640.
98. Losic, D.; Triani, G.; Evans, P. J.; Atanacio, A.; Mitchell, J. G.; Voelcker, N. H. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, 16, (41), 4029-4034.
99. Liang, X.; King, D. M.; Groner, M. D.; Blackson, J. H.; Harris, J. D.; George, S. M.; Weimer, A. W. *Journal of Membrane Science* **2008**, 322, (1), 105-112.
100. Lee, H. J.; Seo, H. O.; Kim, D. W.; Kim, K.-D.; Luo, Y.; Lim, D. C.; Ju, H.; Kim, J. W.; Lee, J.; Kim, Y. D. *Chemical Communications* **2011**, 47, (19), 5605-5607.
101. Narayan, R. J.; Adiga, S. P.; Pellin, M. J.; Curtiss, L. A.; Stafslie, S.; Chisholm, B.; Monteiro-Riviere, N. A.; Brigmon, R. L.; Elam, J. W. *Materials Today* **2010**, 13, (3), 60-64.
102. Li, F.; Yang, Y.; Fan, Y.; Xing, W.; Wang, Y. *Journal of Membrane Science* **2012**, 397-398, 17-23.
103. Schlicht, S.; Assaud, L.; Hansen, M.; Lickleder, M.; Bechelany, M.; Perner, M.; Bachmann, J. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, 4, (17), 6487-6494.
104. Abou Chaaya, A.; Viter, R.; Bechelany, M.; Alute, Z.; Erts, D.; Zaleskaya, A.; Kovalevskis, K.; Rouessac, V.; Smyntyna, V.; Miele, P. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2013**, 4, 690-698.
105. Abou Chaaya, A.; Viter, R.; Baleviciute, I.; Bechelany, M.; Ramanavicius, A.;

Gertnere, Z.; Erts, D.; Smyntyna, V.; Miele, P. *Journal of Physical Chemistry C* **2014**, 118, (7), 3811-3819.

106. Viter, R.; Baleviciute, I.; Abou Chaaya, A.; Mikoliunaite, L.; Balevicius, Z.; Ramanavicius, A.; Zalesska, A.; Vatamana, V.; Smyntyna, V.; Gertnere, Z.; Erts, D.; Miele, P.; Bechelany, M. *Thin Solid Films* **2015**, 594, 96-100.

107. Viter, R.; Abou Chaaya, A.; Iatsunskyi, I.; Nowaczyk, G.; Kovalevskis, K.; Erts, D.; Miele, P.; Smyntyna, V.; Bechelany, M. *Nanotechnology* **2015**, 26, (10), 105501.

108. Jedrzejewska-Szczerska, M.; Wierzba, P.; Abou Chaaya, A.; Bechelany, M.; Miele, P.; Viter, R.; Mazikowski, A.; Karpienko, K.; Wrobel, M. *Sensors and Actuators a-Physical* **2015**, 221, 88-94.

#### À lire également dans nos bases

JAFFREZIC-RENAULT Nicole, MARTELET Claude, CLECHET Paul. - *Capteurs chimiques et biochimiques*. [P360], Bioprocédés (1994).

PARMANTIER Yves, KRATZ Frédéric. - *Capteurs - Définitions, principes de détection*. [R400], Instrumentation et méthodes de mesure (2009).

PARMANTIER Yves, KRATZ Frédéric. - *Capteurs – Principes de constitution*. [R401], Instrumentation et méthodes de mesure (2009).

DEBLIQUY Marc. - *Capteurs de gaz à semi-conducteurs*. [R2385], Mesures physiques (2006).