

## Formation pratique à la synthèse et l'intégration de nano-objets par diélectrophorèse pour des applications micro-nanoélectroniques

**J. BAREILLE<sup>3</sup>, R. CEOLATO<sup>3</sup>, L. LAPLATINE<sup>3</sup>, S. LACHAIZE<sup>1</sup>, J. GRISOLIA<sup>1</sup>, J. CARREY<sup>1</sup>, G. VIAU<sup>1</sup>, CH. DUPRAT<sup>2</sup>, F. GUERIN<sup>2</sup>, C. CAPELLO<sup>2</sup>, C. ROUABHI<sup>2</sup>, F. GESSINN<sup>2</sup>, J.M. DORKEL<sup>2</sup>**

**Affiliations:** 1- Université de Toulouse - LPCNO/INSA, 2- AIME pôle CNFM de TOULOUSE, 3- Département de Physique, INSA Toulouse

**Contact :** [jeremie.grisolia@insa-toulouse.fr](mailto:jeremie.grisolia@insa-toulouse.fr), Université de Toulouse LPCNO/INSA, 135, Av. de Rangueil 31077 Toulouse Cedex 4

### **INTRODUCTION :**

La synthèse de nanoparticules par voie chimique est une voie à la fois versatile et à faible coût pour observer les propriétés de la matière à l'échelle nanométrique. Dans des nanoparticules, des phénomènes nouveaux directement liés au confinement quantique et au fort rapport surface/volume sont attendus. Ceci permet d'envisager de nouvelles applications dans différents domaines tels que la nanoélectronique, l'optoélectronique mais aussi la détection chimique et biologique. Par exemple, les capteurs de gaz et les mémoires à base de nanoparticules semi-conductrices et métalliques deviendraient beaucoup plus sensibles que leurs homologues actuels. Cependant, l'étude de leurs propriétés spécifiques et de leur exploitation dans des dispositifs fonctionnels « grand public » exige :

- d'être capable de les synthétiser, et ce avec des tailles contrôlées et si possible inférieures à 20 nm,
- de les organiser en assemblée sur des zones choisies d'un substrat donné,
- d'être capable de les adresser électriquement afin de réaliser un dispositif fonctionnel.

Dans ce contexte, nous proposons un procédé technologique pratique dont les objectifs sont de sensibiliser l'étudiant :

- aux exigences et contraintes liées à la synthèse et à la manipulation de nanoparticules préparées par voie chimique (solutions colloïdales) (cf. paragraphe I),
- à leur intégration de manière contrôlée en microélectronique (cf. paragraphe II),
- à une utilisation concrète de ces nanoparticules dans une application. Il s'agira ici d'évaluer les dispositifs fabriqués pour une application en tant que capteurs de gaz (cf. paragraphe III).

### **I- Synthèse de nanoparticules**

Deux types de nano-objets sont synthétisés dans ce T.P. : des nanoparticules d'Au et des nano-bâtonnets de WO<sub>3</sub>. Ces deux synthèses se font en milieu aqueux par des méthodes classiques de condensation (WO<sub>3</sub>) ou de réduction (Au) de sels métalliques.

#### **I-1 Synthèse des nanoparticules d'Au:**

Les étudiants préparent une solution de nanoparticules d'or fabriquées selon la méthode de Turkevich [1] qui permet d'obtenir des nanoparticules d'or sphériques monodisperses, d'environ 12 nm de diamètre en suspension dans de l'eau. Le principe est une simple réduction de l'acide chloroaurique HAuCl<sub>4</sub> par du citrate de sodium en excès, à reflux dans l'eau pendant 30 min. La solution rose obtenue contient des nanoparticules d'or stabilisées par des ligands citrate et de l'acide chloroaurique HAuCl<sub>4</sub> en surface.

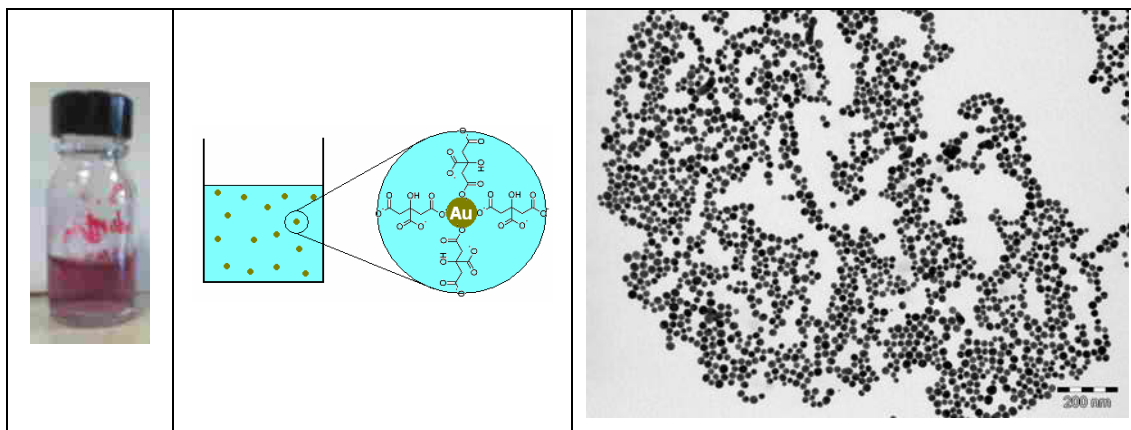


Figure 1 : Photo, schéma d'une solution colloïdale de nanoparticules d'or avec leurs ligands citrates et image TEM des nanoparticules déposées.

## I-2 Synthèse de nanoparticules de $WO_3$ :

Pour la synthèse de  $WO_3$ , plusieurs protocoles sont possibles en fonction des objets recherchés : des sphères, des plaquettes ou des bâtonnets. Nous décrivons ici la synthèse de nano-bâtonnets. Dans un premier temps, l'acide tungstique  $H_2WO_4$  (0.2 M) est préparé en passant une solution aqueuse de  $Na_2WO_4$  à travers une résine échangeuse d'ions  $H^+$ . La solution devient un gel jaune clair après 72h. 7mL ( $1.4 \times 10^{-3}$  mol) sont liquéfiés par agitation mécanique suite à une dilution dans de l'eau déionisée. La solution est ensuite centrifugée à 5000 tr/mn pendant 5 mn, lavée à l'eau déionisée et centrifugée une seconde fois. Le mélange obtenu est séché à  $45^\circ C$  jusqu'à l'obtention d'une poudre jaune clair. La poudre composée d'acide polytungstique est dissoute à  $40^\circ C$  dans 12 ml d'eau déionisée avec des cristaux de  $Na_2SO_4$  (6 g). Le mélange est ensuite mis à réagir à  $180^\circ C$  pendant 16h dans un autoclave en acier. La solution blanche obtenue est centrifugée pour collecter une poudre séchée à  $45^\circ C$ . Le matériau final obtenu est composé de bâtonnets agglomérés de  $WO_3$  de taille nanométrique (voir Figure 2) [2].

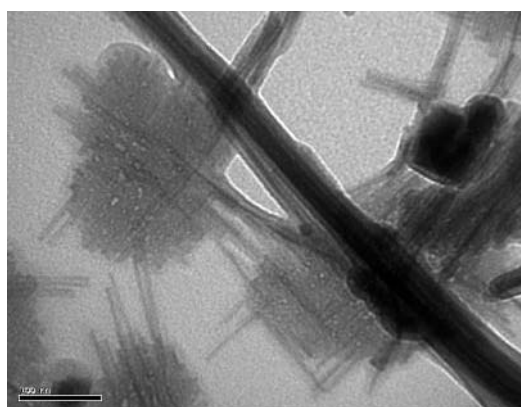


Figure 2 : Imagerie en microscopie électronique en transmission (MET) de nano-bâtonnets de  $WO_3$ .

## II- Dépôt par diélectrophorèse

### Dispositif expérimental et protocole de mesure:

Afin de réaliser un dispositif à base de nano-objets synthétisés, des électrodes d'or en forme de peignes interdigités sont d'abord réalisées par lithographie optique sur une couche de  $SiO_2$  [voir Figure 3(c)]. Les nano-objets sont ensuite localisés entre les électrodes par diélectrophorèse. Cette technique est basée sur la force créée par un gradient de champ électrique alternatif sur des

particules polarisables. La polarisation de la particule est induite par le champ électrique. En fonction du gradient de champ et de la fréquence de l'excitation électrique, les particules sont alors soumises à une force résultante attractive (diélectrophorèse positive) ou répulsive (diélectrophorèse négative) vis-à-vis des électrodes [3]. Le signe de la diélectrophorèse est lié à la dépendance en fréquence des permittivités diélectriques complexes des particules et du solvant. En fonction de l'action voulue, la fréquence doit donc être ajustée selon ces deux paramètres. Dans le cas présent, la mise en place de la technique nécessite un générateur de fonction Metrix GX 320 permettant de générer une tension sinusoïdale crêtes à crêtes  $V_{cc} = 20$  V et jusqu'à 10 MHz, ainsi qu'un circuit inverseur. Une borne des peignes interdigités est connectée au générateur et l'autre au circuit inverseur. Un oscilloscope numérique Metrix OX6062 permet de vérifier la validité des informations affichées par le générateur et de suivre le signal appliqué aux peignes en temps réel. Les peignes interdigités sont ensuite plongés face vers le bas dans une solution colloïdale [voir Figure 3a et 3b].

### Dépôt de nano-bâtonnets de $WO_3$ et de nanoparticules d'or :

Pour le dépôt de nano-bâtonnets de  $WO_3$ , les peignes interdigités ont été plongés dans une solution colloïdale fortement diluée avec une fréquence appliquée de 400 kHz. Le résultat est un dépôt préférentiel de nano-bâtonnets entre les peignes [voir Figure 4a].



Figure 3 : dispositif expérimental (a) système de préemption du TO8, (b) système de génération des signaux, (c) Image en microscopie optique des peignes interdigités.

Dans le cas des nanoparticules d'or, différentes configurations de polarisation des électrodes ont été testées grâce à un boîtier sélecteur. Il est constitué de plusieurs entrées pouvant être reliées à deux générateurs différents et de deux sorties affectées à chaque électrode des peignes permettant de sélectionner le type de signal choisi. Les étudiants obtiennent alors plusieurs configurations de dépôt et de localisation en fonction des conditions d'application des tensions et éventuellement du déphasage entre les électrodes [voir Figures 4b et 4c].

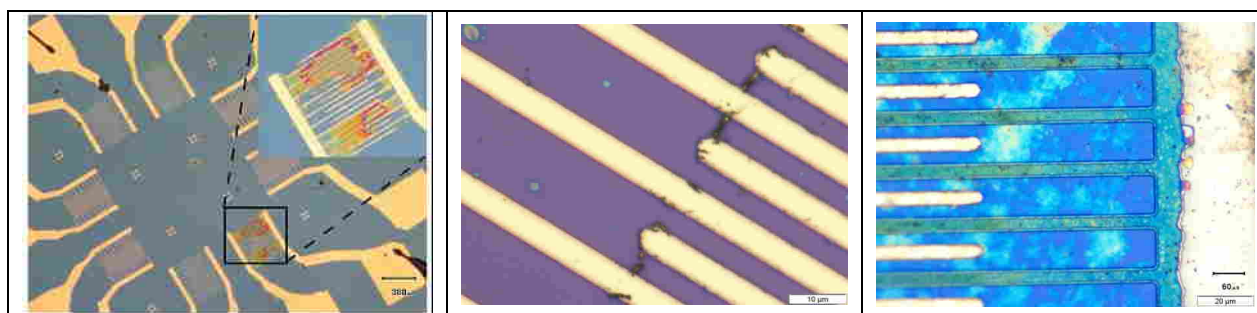


Figure 4 : Piégeage par diélectrophorèse de nano-objets avec des électrodes inter-digitées (a) dépôt de nano-bâtonnets de  $WO_3$  entre les électrodes:  $V_{cc} = 20$  V,  $f = 700$  kHz, déphasage de  $\pi$  durée = 10 min, (b) dépôt d'une ligne de nanoparticules d'or entre les électrodes :  $V_{cc} = 20$  V,  $f = 2$  MHz, pas de déphasage, durée = 5 min, (c) dépôt de nanoparticules d'or sur un seul peigne d'électrodes :  $V_{cc} = 15$  V,  $f = 2$  MHz, déphasage de  $\pi$  durée = 5 min.

Dans le cas de l'or, avec un déphasage de  $\pi$  entre les 2 électrodes, le dépôt est asymétrique et très sélectif ; il est en outre bien homogène. La couleur bleutée pourrait cependant provenir davantage d'agrégats d'or plutôt que d'une couche compacte.

### III- Application aux capteurs de gaz :

Les dispositifs à base de  $\text{WO}_3$  sont ensuite testés en tant que capteur de gaz. Les mesures sont effectuées sur un banc de mesure dédié permettant de faire circuler dans une enceinte reliée à une petite pompe à membrane un mélange de différents gaz. La température de l'échantillon est contrôlée par l'intensité de l'éclairage d'une lampe halogène [voir Figure 5a]. La pression dans l'enceinte est contrôlée par débit de gaz injecté. Les gaz choisis pour la détection sont l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ , gaz réducteur) et le dioxygène ( $\text{O}_2$ , gaz oxydant) dont la mise en œuvre ne présente aucune difficulté.

Les figures 5b et 5c montrent les mesures de résistance sur le dispositif avec  $\text{WO}_3$  lorsque celui-ci est exposé à un flux respectivement d' $\text{O}_2$  et de  $\text{NH}_3$ . Dans le premier cas, la résistance augmente ; dans le second, elle diminue. Ces résultats sont en bonne adéquation avec d'autres résultats sur ce type de capteur sous flux d'ozone [4]. En effet, il est bien connu que  $\text{WO}_3$  est un oxyde métallique semi-conducteur de type  $n$  pour lequel la densité d'électrons présents est directement reliée à une sous-stœchiométrie en oxygène (sites vacants en oxygène pouvant aussi être interprétés comme des atomes de tungstène réduits). Comme l'oxygène est plus électronégatif que le  $\text{WO}_{3-x}$  massif, le dioxygène adsorbé en surface des nano-bâtonnets capture les électrons (*i.e.* oxyde les atomes W initialement réduits), abaissant ainsi la densité d'électron en surface et donc la conductivité du dispositif. La réaction d'oxydation peut s'écrire :  $\text{O}_2 + 2e^- \rightarrow 2 \text{O}_{\text{adsorbé}}$

Inversement, un gaz peut apporter des électrons en surface et ainsi augmenter la conductivité. Ceci se produit notamment avec  $\text{NH}_3$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ , grâce aux paires libres d'électrons portées par les atomes d'azote ou d'oxygène qui peuvent ainsi transférer une partie de leur densité électronique au matériau.

La température est bien sûr un paramètre clé dans cette application car elle a une influence significative sur la cinétique d'adsorption et de désorption des molécules de gaz. Ceci se répercute directement sur le temps de réponse du détecteur. Nos mesures montrent que la réponse de nos capteurs est optimale à  $200^\circ\text{C}$  en comparaison avec un fonctionnement à température ambiante.

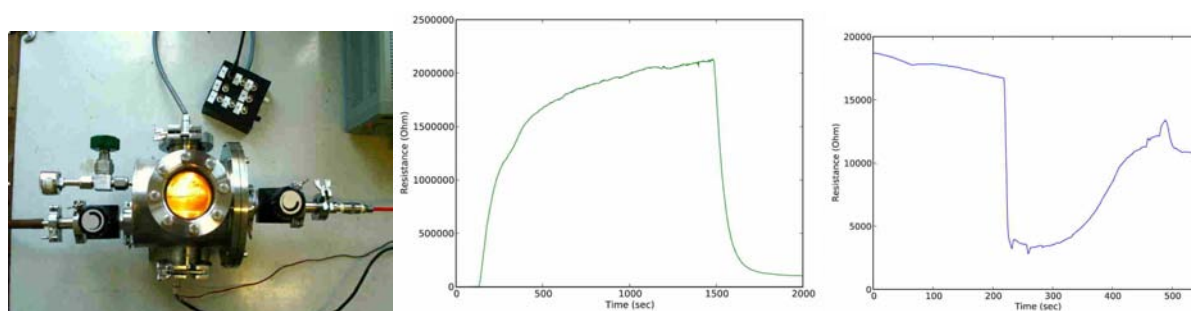
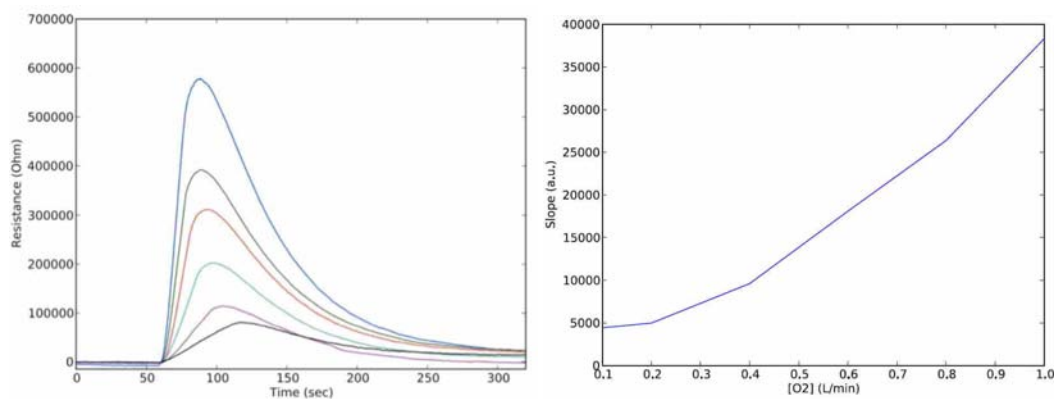


Figure 5 : (a) Photo du banc de mesure de capteurs de gaz. Résistance du capteur pour (b)  $\text{O}_2$  à un flux de 0.8 L/min, et (c)  $\text{NH}_3$  à un flux de 0.9 L/min.

Le rôle d'un capteur n'est pas uniquement de détecter la présence d'un gaz et sa nature mais aussi d'évaluer sa concentration dans l'atmosphère. La figure 6a montre l'évolution des variations de résistance du capteur à différents flux de dioxygène.



**Figure 6 : (a) Changement de résistance lors de l'injection d'O<sub>2</sub> à proximité du capteur en fonction du flux. Plus la concentration est élevée, plus la réponse est importante (noir : 0.1 L/min, violet : 0.2 L/min, cyan : 0.4 L/min, rouge: 0.6 L/min, vert : 0.8 L/min, bleu 1.0 L/min) ; (b) pente  $dR(t)/dt$  en fonction du flux d'O<sub>2</sub>.**

Plus le flux est élevé, plus l'élévation de résistance est rapide. Ceci est confirmé par la figure 6b qui donne la pente initiale de cette variation en fonction du flux. La valeur de résistance maximale augmente aussi avec le flux de gaz. Ainsi, nous disposons de 2 paramètres pour mesurer le flux d'O<sub>2</sub>. Le temps de réponse est correct avec moins de 15 s pour des flux supérieur à 0,4 L/min.

### **Conclusion:**

Le T.P. présenté dans cet article permet de sensibiliser les étudiants aux approches nécessaires à l'utilisation de nanoparticules dans des dispositifs : synthèse, intégration et mesure. Le procédé de diélectrophorèse présenté permet d'intégrer des nanoparticules au sein de dispositifs. Il est à la fois facile à mettre en œuvre et générique puisque nous l'avons testé avec succès pour différents types de nanoparticules polarisables. Ce T.P. développé depuis 3 ans au LPCNO et testé en enseignement avec succès en 5<sup>ème</sup> année au Département de Génie Physique sera mise en place très prochainement à l'AIME.

### **Références:**

- 1 - B. V. ENÜSTÜN AND J. TURKEVICH *JACS*, 1963, 85, 3317**
- 2 - X. W. LOU, H. C. ZENG, *INORG. CHEM.* 2003, 42, 6169-6171.**
- 3 -MATTHIEU LAGOUGE, *DISCOVERING MEMS AND MICROTECHNOLOGY*, [HTTP://MATTHIEU.LAGOUGE.FREE.FR/](http://matthieu.lagouge.free.fr/), *ELECTROSTATICS*, 2009.**
- 4 - K. AGUIR, C. LEMIRE, D.B.B. LOLLMAN, *SENSORS AND ACTUATORS* 2002, B 84 1-5**