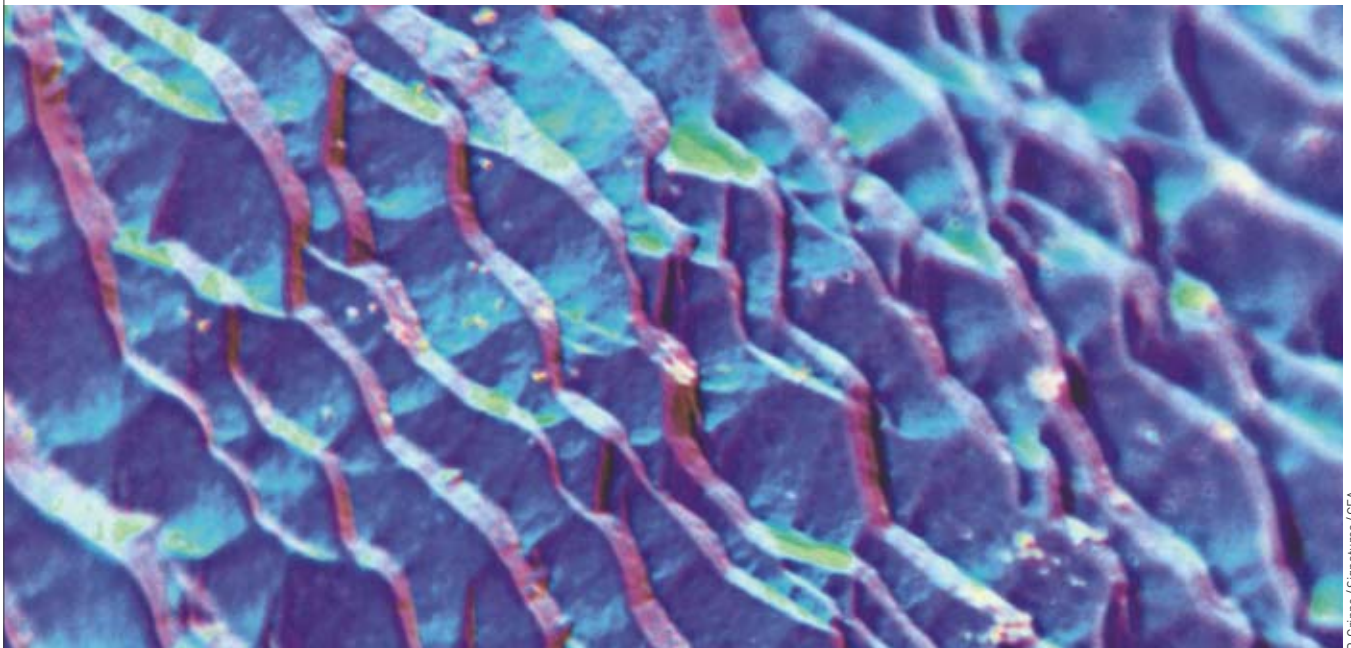


# Le diamant, matériau ultime pour la fabrication de capteurs

En réunissant un ensemble de propriétés notables, **le diamant peut s'utiliser dans un grand nombre de situations où ses caractéristiques lui confèrent des performances remarquables** – par exemple, la fabrication de capteurs et de transducteurs : transducteurs de type MEMS, capteurs SAWs ou pour la fabrication d'électrodes en électrochimie.



P. Grippe / Signatures / CEA

Surface d'un diamant polycristallin de synthèse grossi 800 fois.

Comparé à des matériaux comme le **silicium (Si)** ou le carbure de silicium (SiC), le diamant offre une combinaison de propriétés électroniques, thermiques, optiques et mécaniques très exceptionnelle (voir tableau). Il s'agit d'un matériau **semi-conducteur** optiquement transparent, d'une **biocompatibilité** proche de celle du verre et présentant des propriétés

mécaniques et chimiques remarquables. Ici, nous verrons, plus spécifiquement, comment il est mis en œuvre pour la fabrication de certains capteurs et notamment ceux dont le mode de **transduction** est mécanique (les MEMS pour *Micro Electro-Mechanical Systems*), acoustique (SAW pour *Surface Acoustic Waves*) ou **électrochimique** (électrodes).

propriété	silicium	carbure de silicium	diamant
module d'Young (Gpa)	150	450	1 050
coefficient de Poisson	0,3	0,14	0,1
dureté (kg/mm <sup>2</sup> )	1 000	3 200	7 000
résistance à la fracture (Gpa)	1	5,2	5,3
résistance à la flexion (Mpa)	127,6	670	2 900
coefficient de friction	0,4 - 0,6	0,2 - 0,5	0,01 - 0,04
largeur de bande interdite (eV)	1,1	2,9	5,5
mobilité des électrons à 300 K (cm <sup>2</sup> /V/s)	1 400	1 000	2 200
mobilité des trous à 300 K (cm <sup>2</sup> /V/s)	600	50	1 600
conductivité thermique 283 K (W/cm/K)	2	5	20
vitesse acoustique (km/s)	8	13	18
densité	2,1	3,2	3,5

Tableau. Propriétés physiques du diamant et comparaison avec le silicium et le carbure de silicium.

Ses performances, le diamant les doit à la fois :

- à ses propriétés intrinsèques mécaniques, optiques, thermiques, **physicochimiques**, acoustiques ;
- à sa composition à base de **carbone** permettant la **fonctionnalisation** par accrochage covalent de groupements spécifiques chimiques, biologiques : enzymes, protéines, **ADN** pour des capteurs fonctionnant par approche **biomimétique** ;
- à ses propriétés semi-conductrices permettant la fabrication de **composants électroniques** ;
- à ses performances électrochimiques : stabilité, inertie, grand potentiel électrochimique ;
- à sa biocompatibilité pour les applications *in vivo*.

Reste qu'en raison de la rareté du diamant à l'état naturel, les chercheurs ont dû le **synthétiser** : depuis 1997, le Laboratoire capteurs diamant<sup>(1)</sup> table sur le **dépôt chimique en phase vapeur (CVD/Chemical Vapor Deposition)**. Utilisé, à l'origine, pour les détecteurs de **rayonnements**, ce procédé se trouve aujourd'hui plus particulièrement dédié à la fabrication de dispositifs pour les technologies de l'information et de la santé. Il consiste en un dépôt de films minces à partir de précurseurs gazeux (**méthane** et d'**hydrogène**) dans un **plasma** micro-ondes, à des pressions typiques de 100 mbar et des températures de 700 °C, en utilisant divers substrats comme le silicium, le verre, le quartz... En fonction du procédé d'élaboration, les matériaux peuvent être isolants (détecteurs, dosimètres, couches de dissipation thermique, fenêtres optiques...) ou conducteurs pour la réalisation d'électrodes dédiées aux applications électrochimiques, thermo-ioniques, de bioénergie... Il s'agit aussi d'un procédé particulièrement bien adapté à la fabrication de capteurs. Dans ce cadre, l'équipe du Laboratoire capteurs diamant se positionne à la convergence de plusieurs collaborations pluriannuelles européennes.

Ici, nous détaillerons quelques domaines d'application : la fabrication de capteurs chimiques à base de poutres, la fonctionnalisation de résonateurs SAWs et la fabrication d'électrodes.

- La fabrication de capteurs chimiques à base de poutres (microleviers) de type MEMS<sup>(2)</sup>, en diamant, est utilisée pour la détection chimique (biologie, stupéfiants...).



P. Stroppa / CEA

Dispositif SAWs pour capteurs chimiques.

- La fonctionnalisation de résonateurs SAWs<sup>(3)</sup>, c'est-à-dire le dépôt, sur leur surface, d'une couche sensible rendant la détection spécifique à un composé ou à une famille de composés ; cette technique s'utilise, par exemple, pour la détection spécifique de toxiques chimiques et d'explosifs (en collaboration avec des équipes du CEA/Le Ripault).

- La fabrication d'électrodes : ce type de capteurs électrochimiques en diamant offre une grande stabilité et une forte réactivité ; ils permettent la détection de composés chimiques, par voie électrochimique, en milieu liquide ; les principales applications touchent le domaine des mesures environnementales de **traces** (métaux lourds, polluants...) ou de la biologie (mesures dans les urines, interfaces neuronales...).

(1) Composante du Laboratoire d'intégration des systèmes et des technologies (List) à la Direction de la recherche technologique (DRT) du CEA.

(2) La fabrication des MEMS s'appuie sur les microtechnologies. Il s'agit ici de poutres vibrantes dont les performances en vibration permettront de connaître leur masse, donc la présence de composés chimiques sur leur surface. Leur sélectivité à certains composés fait qu'on peut les utiliser comme transducteurs mécaniques.

(3) La fabrication des SAWs s'appuie sur la création d'une onde acoustique sur une surface. À la manière d'une vague, la présence de composés chimiques, sur la surface, perturbe la propagation de cette onde acoustique et permet ainsi de détecter certains composés pour les utiliser comme transducteurs acoustiques.

Mesure *in situ* de l'épaisseur synthétisée du diamant durant le dépôt.



P. Stroppa / CEA

Croissance du diamant dans un réacteur de dépôt en phase vapeur (CVD/Chemical Vapor Deposition) assistée par plasma micro-ondes.



P. Stroppa / CEA





Fabrication d'une matrice de microélectrode en diamant.

P. Stroppa / CEA

## Les MEMS, des capteurs chimiques à base de poutres vibrantes

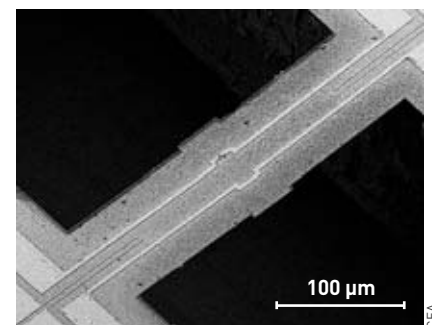
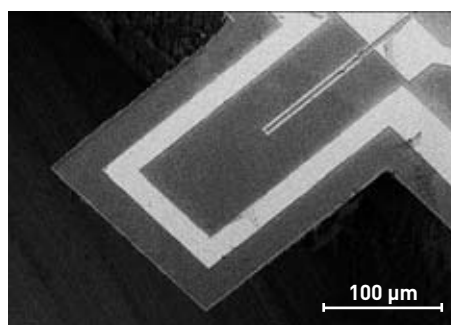
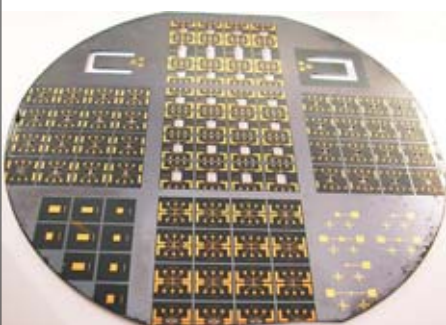
Capteurs à base de dispositifs électromécaniques, les MEMS reposent principalement sur les technologies du silicium : manipulation, fabrication... Pourtant, malgré l'avance des savoir-faire, les propriétés mécaniques de ce matériau ne figurent pas comme étant les plus avantageuses pour ce type d'applications. Celles-ci bénéficieraient de pouvoir disposer d'un matériau présentant de meilleures performances de résilience mécanique, de résistance à la fatigue, d'inertie chimique, de conductivité thermique et de stabilité. D'où l'idée des chercheurs de fabriquer des **microstructures** en diamant dont les potentialités paraissent favorables à la fabrication des MEMS. En effet, le diamant atteint des fréquences de résonance très élevées et donc une plus forte sensibilité : deux atouts majeurs pour la fabrication de capteurs à poutres vibrantes. Par ailleurs, avec une surface uniquement composée de **carbone**, le diamant offre également une large palette de fonctionnalisations susceptibles de rendre ces transducteurs particulièrement sélectifs en vue de leur application comme capteurs chimiques ou biologiques. L'une de ces fonctionnalisations fait l'objet d'une collaboration entre le Laboratoire capteurs diamant et l'**École supérieure d'ingénieurs en électronique et électrotechnique (ESIEE)**. Les deux équipes ont mis au point des techniques de nucléation sélective du diamant adaptées à

tous les types de substrats et permettant la fabrication de poutres vibrantes (figure 1). Par opposition aux approches traditionnelles des procédés de **nanotechnologies**, le matériau se prépare directement sur les régions où les poutres seront réalisées. Grâce à la caractérisation mécanique de ces dispositifs, il a été démontré que le diamant permettait d'obtenir des propriétés mécaniques remarquables, avec des valeurs proches de 1 000 GPa de **module de Young** : soit des valeurs plus de sept fois supérieures à celles obtenues sur le silicium.

Aujourd'hui, les chercheurs étudient la possibilité d'utiliser cette technologie pour la fabrication de dispositifs spécifiquement dédiés à la détection dans le domaine de la biologie. En effet, l'un des avantages du diamant réside dans la possibilité de rendre sa surface sélective grâce à l'accrochage de récepteurs biologiques de type ADN, enzymes ou protéines. Par approche biométrique, la fonction biologique reconnaîtra l'espèce à détecter et seule celle-ci s'accrochera sur la surface. Grâce à la transduction, il sera ensuite possible de mesurer sa masse et donc sa présence. Les chercheurs attendent de ces récepteurs de nouvelle génération qu'ils puissent détecter des composés toxiques comme, par exemple, les toxiques chimiques des stupéfiants (il s'agit d'un projet européen en cours visant la détection de la cocaïne) ou des pesticides dans l'eau potable. C'est une piste très sérieuse puisque des études récentes menées par le Laboratoire capteurs diamant sur des prototypes de détecteurs ont pu mettre en évidence la mesure de l'hybridation de chaînes d'ADN (c'est-à-dire l'assemblage de chaque chaîne par son complémentaire), à partir de la mesure de la fréquence de résonance de poutres vibrantes en diamant sur lesquelles était greffé un fragment d'ADN, pourtant très court, de 32 paires de bases.

## Fonctionnalisation de systèmes de capteurs SAWs par des nanoparticules de diamant pour la détection sélective

Le fonctionnement des capteurs chimiques ou biochimiques de type **gravimétrique** s'appuie sur la mesure d'une variation de la fréquence de résonance du capteur. Ces capteurs s'obtiennent en recouvrant l'une des faces d'un transducteur piézoélectrique (également appelé résonateur acoustique ou résonateur **piézoélectrique**) avec une couche sensible préparée à base d'un matériau capable d'adsorber, de façon plus ou moins sélective, les espèces chimiques ou biochimiques à détecter. Quand une ou plusieurs de ces espèces interagissent avec la couche sensible, la



CEA

Figure 1. Substrat de 4 pouces pour la fabrication de MEMS : le procédé est basé sur la croissance sélective de diamant nanocristallin (gauche). Des pistes métalliques permettant l'actuation des poutres par les **forces de Laplace** sont aussi visibles sur des structures à poutres (milieu) ou à ponts (droite).

masse de celle-ci augmente, ce qui entraîne une décroissance de la fréquence de résonance du transducteur. La masse adsorbée sur la couche sensible induit donc un changement de la fréquence de résonance du transducteur, qui peut être mesurée. Mais il existe un revers à cette médaille : toute autre variation des propriétés acoustiques à la surface du capteur contribue, parfois de façon non négligeable, à faire varier la fréquence de résonance du transducteur – par exemple une variation des paramètres intrinsèques du matériau (la *densité* ou l'élasticité) ou encore toute variation de ses dimensions physiques (l'épaisseur notamment). D'où un risque de perturbation des mesures obtenues par le capteur ou de diminution du rapport signal à bruit.

Pour répondre à cette problématique, le Laboratoire capteurs diamant a développé une technique originale s'appuyant sur la stabilité chimique du carbone *via* l'utilisation de *nanoparticules* de diamant. Cette technique vise à stabiliser les parties sensibles sous forme d'une monocouche *porreuse* et mince donc peu susceptible de perturber le résonateur acoustique. Dans cette configuration, les nanoparticules de diamant ont pour rôle d'exalter la surface active des couches sensibles et de permettre une bonne reproductibilité de leur répartition à la surface des SAWs. Il s'agit d'un procédé breveté par le List. La stabilité des nanoparticules sur leur support résulte d'un dépôt de diamant, de quelques minutes, sur ces surfaces. Ce dépôt permet de lier les nanoparticules entre elles et de les stabiliser, sans pour autant affecter la nature poreuse du revêtement.

Ces nanoparticules ont notamment été utilisées sur des résonateurs SAW à 433 MHz en quartz sur une platine capable de mesurer simultanément 8 voies de lecture. La figure 2 montre la réponse à des cycles d'exposition successives à des concentrations calibrées, générées sur notre banc de tests de vapeurs de dinitrotoluène (DNT). L'utilisation d'une couche de fonctionnalisation en nanoparticules de diamant a notamment permis à l'équipe de descendre les limites de détection se situant en dessous d'une partie par milliard (ppb) sur du dinitrotoluène (DNT), un dérivé inoffensif de l'explosif trinitrotoluène (TNT) ou sur un simulant classique, également inoffensif, des toxiques de guerre comme le diméthyl méthylphosphonate (DMMP), proche du gaz sarin.

Les travaux en cours portent particulièrement sur les composés sélectifs permettant d'identifier les différentes familles de composés à détecter par mesure comparative. Ce type de procédé s'utilise également pour la détection de composés de types neurotoxiques ou polluants chimiques en phase gazeuse. Il s'utilise également pour la détection spécifique de composés explosifs en phase gazeuse comme le trinitrotoluène (TNT) ou le dinitrate d'éthylène glycol (EGDN). Ces études sont menées en collaboration avec le centre du CEA/Le Ripault.

### Électrochimie pour la détection chimique en milieu liquide

Les propriétés électrochimiques du diamant sont connues : une large fenêtre de potentiel, de faibles courants résiduels, une grande résistance à la corrosion et à l'obstruction par accumulation de matière (le *fouling*). Ces propriétés en font un matériau de

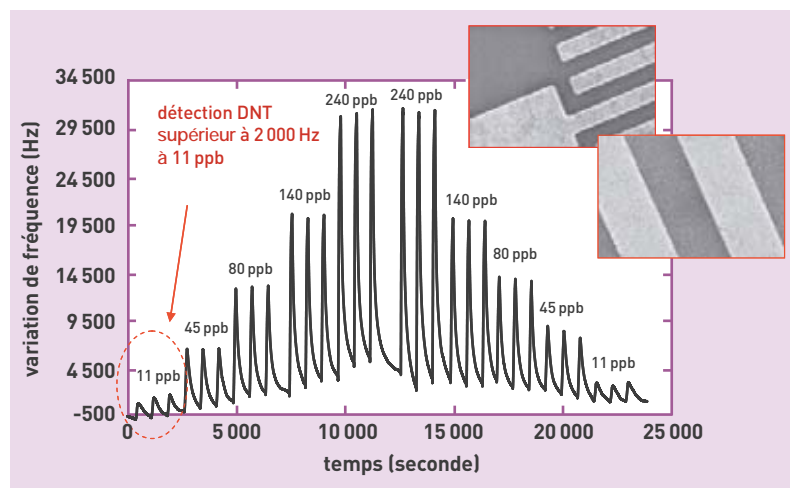


Figure 2. Transducteur SAW, à 433 MHz, dont la surface est exaltée grâce au dépôt de nanoparticules de diamant sur sa surface (inserts). Ce type de dispositif, grâce à une fonctionnalisation spécifique, permet, par exemple, la détection du dinitrotoluène (DNT) de manière linéaire, rapide et reproductible, avec de très faibles limites de détection inférieures au ppb. Des limites de détections similaires sont obtenues sur DMMP.

choix pour la conception de capteurs électrochimiques (figure 3). Ces derniers sont fréquemment utilisés pour déterminer les concentrations d'analytes dans des échantillons, en matière de sécurité, de génie médical ou de génie des procédés de mesure, d'analyse de l'environnement... Leur réalisation

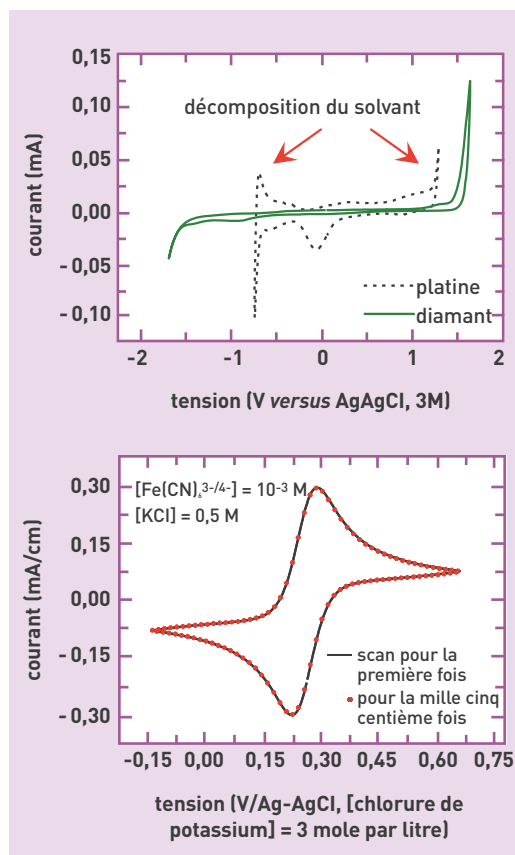


Figure 3. Propriétés électrochimiques du diamant par rapport à l'électrode conventionnelle de platine (Pt) : la fenêtre de potentiel dans l'eau est environ deux fois plus large, et les courants d'obscurité plus faibles (haut). Une mesure par voltamétrie cyclique sur électrodes diamant, sur couple ferri/ferrocyanure, démontre la réactivité des électrodes et leur parfaite stabilité, mesurée ici après 1 500 cycles.

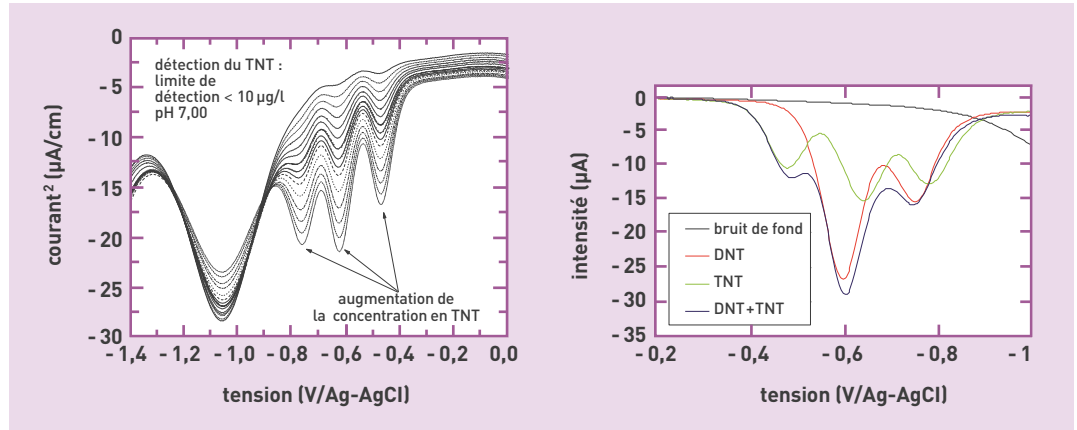


Figure 4. Réponse spécifique observée lors de la réduction du TNT grâce aux électrodes diamant (à gauche). Une discrimination directe est envisageable, même avec le DNT, par la position et le nombre des pics de réduction (à droite).

nécessite préalablement de relever deux défis technologiques : d'abord, élever la réactivité du diamant au niveau de celle des électrodes usuelles du détecteur (notamment en platine) car la réactivité détermine la qualité de la réponse du détecteur ; ensuite, améliorer la stabilité des électrodes conditionnant la fiabilité des capteurs.

Partant de la synthèse par CVD, des études ont été menées sur les couches de diamants nanocristallines<sup>(4)</sup> dopées au bore pour en améliorer les performances électrochimiques. Les électrodes réalisées dans le cadre de ces travaux ont été optimisées par voltamétrie cyclique et par spectroscopie d'impédance électrochimique. La stabilité du comportement électrochimique de ces électrodes a été calculée en procédant à la caractérisation systématique des évolutions temporelles de la réponse des électrodes, à la fois lors de sollicitations électrochimiques intensives, et au repos. Les résultats obtenus par le Laboratoire capteurs diamant démontrent que la stabilité des électrodes augmente pour une concentration optimale d'atomes de bore dans le diamant. L'affinement du protocole de caractérisation électrochimique a permis de mieux discriminer et quantifier l'évolution des électrodes attribuée à leur exposition à l'air, à la solution redox, aux sollicitations électrochimiques en fonction de la terminaison du matériau ou de la

concentration en dopant. Ainsi a-t-on pu obtenir des électrodes extrêmement stables (figure 3) où la réponse demeure inchangée après plus de 1 500 cycles de voltampérométrie (en présence du couple ferri/ferrocyanure). Ces électrodes s'utilisent avec succès, notamment pour la détection de traces de TNT par voltamétrie à ondes carrées, en milieu acétonitrile, aqueux et eau de mer. Les limites de détection sont inférieures à  $15 \mu\text{g/l}$  (figure 4).

Ces électrodes s'avèrent également très utiles pour la détection de traces dans l'eau potable : par exemple, celles d'ions lourds ou de produits contaminants comme le plomb, le cadmium, l'arsenic, les cyanides ou les pesticides. Ce type de dispositif a encore favorisé l'étude électrochimique de hauts degrés d'oxydation de complexes inorganiques d'intérêt biologique. Aussi, par la préparation sur l'électrode de récepteurs catalytiques, il devient possible, par exemple, de faire une détection directe du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Ainsi, grâce aux possibilités de greffage covalent<sup>(5)</sup> de fonctions spécifiques, peut-on réaliser des capteurs dédiés à la détection du glucose via l'immobilisation sur la surface de l'électrode en

(4) Diamètre nominal des grains proche de quelques centaines de nanomètres.

(5) Il s'agit de la liaison chimique la plus forte, ici réalisable sur le carbone diamant.

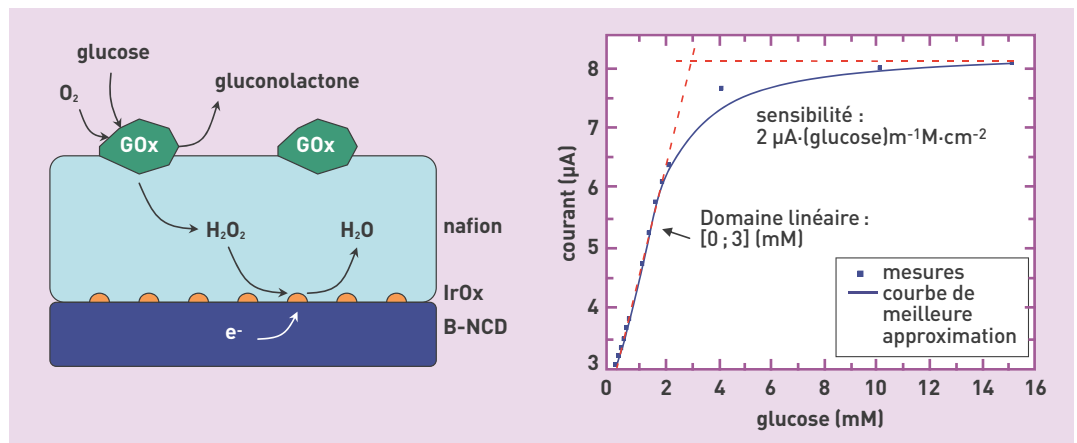


Figure 5. Exemple de détection électrochimique du glucose via l'immobilisation de la glucose oxydase et la détection du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sur l'électrode diamant. À gauche, le principe : l'oxyde d'iridium ( $\text{IrOx}$ ) étant le médiateur, la glucose oxydase ( $\text{GOx}$ ) et le diamant cristallin dopé au bore ( $\text{B-NCD}$ ). À droite, la réponse et la zone de linéarité.



diamant de l'enzyme spécifique du glucose oxydase (figure 5). Le principe s'adapte à de nombreuses autres enzymes, par exemple pour la détection directe de neurotransmetteurs ou de composés spécifiques dans l'urine (lactate, urée...). Il s'agit d'une coopération conduite par le Laboratoire capteurs diamant avec l'Institut nanoscience et cryogénie (Inac) du centre CEA de Grenoble et de l'Institut Néel (CNRS Grenoble).

Le Laboratoire capteurs diamant développe aussi des matrices d'électrodes en diamant, également nommées « réseaux de multiélectrodes » (*Multi Electrode Arrays/MEA* : figure 6). Ces derniers sont fabriqués par croissance sélective du diamant, suivant des motifs de matrices, sur différents types de substrat – un procédé similaire à celui de la fabrication des MEMS. Il s'agit d'une coopération menée avec l'ESIEE. Par exemple, des réseaux de microélectrodes ainsi préparés ont été développés pour provoquer une stimulation neuronale dans le cadre de projets visant la fabrication d'implants rétiniens (figure 7). Grâce à l'utilisation d'électrodes en

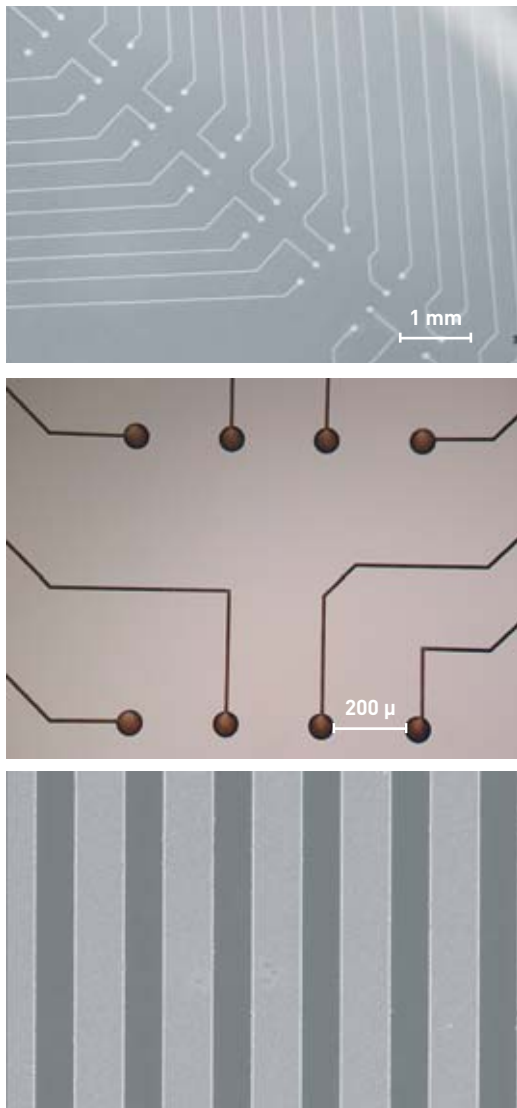


Figure 6. Réseau de microélectrodes en diamant, fabriquées à partir de pistes de diamant déposées sélectivement sur du verre, pour l'enregistrement et la stimulation de cultures cellulaires en réseaux. Les trois images présentent différentes tailles de plots et de pistes, variables à souhait.

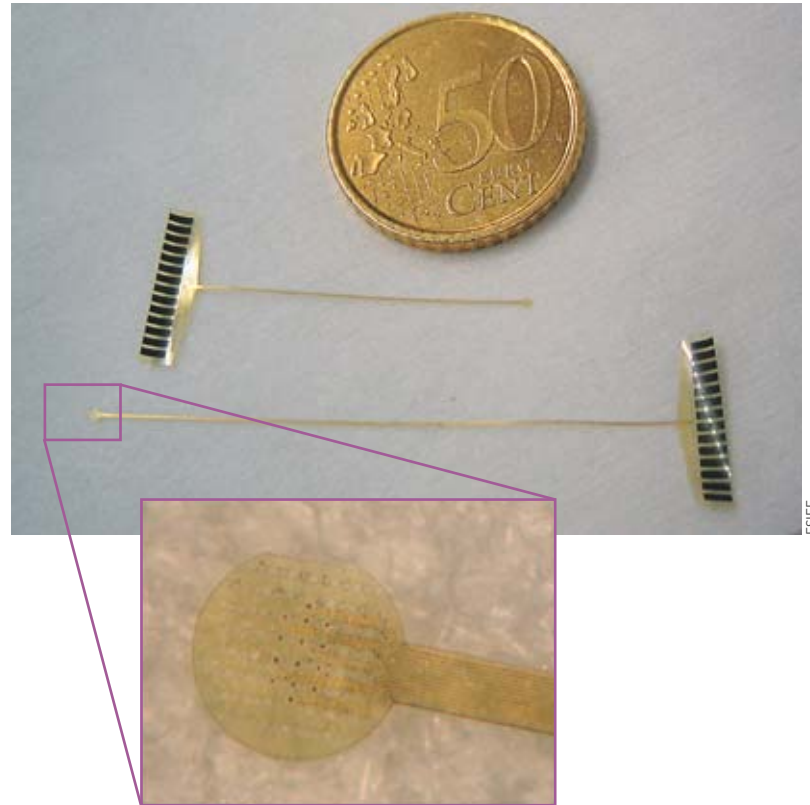


Figure 7. Implants souples en diamant sur polyamide, développés en partenariat avec l'ESIEE pour la fabrication d'implants rétiniens dans le cadre du projet MEDINAS de l'Agence nationale pour la recherche (ANR).

diamant, ces implants présentent un haut niveau de stabilité et de biocompatibilité.

De telles interfaces sont actuellement en cours de développement avec l'Institut de la vision de Paris dans le cadre de plusieurs projets de fabrication d'implants rétiniens. Y parvenir suppose de résoudre une question majeure : resserrer l'espace inter-électrodes pour augmenter la résolution de l'image qui sera stimulée sur la rétine. La difficulté tient d'abord à la localisation physique de plots de diamant espacés de quelque  $10\ \mu$  ; elle tient ensuite à la possibilité de réduire l'intensité du courant de stimulation de chaque électrode (pixel) – avec un risque à la clé : ne pas pouvoir localiser efficacement la stimulation. C'est alors ici que les propriétés électrochimiques du diamant peuvent démontrer toute leur efficacité.

Les progrès réalisés en matière de synthèse du diamant synthétique ont donné naissance à de nouveaux prototypes de capteurs chimiques et biologiques. Les développements actuels se focalisent sur la détection, en phase liquide ou sur liquides biologiques, de composés toxiques, explosifs, de stupéfiants ou de substances biologiques, à application pour la détection en phase gaz, liquide, ou sur liquides biologiques. Le volet des implants pour la stimulation des tissus biologiques est aussi un sujet très prometteur.

> **Philippe Bergonzo et ses collaborateurs**  
 Institut List (Laboratoire d'intégration des systèmes et des technologies)  
 Direction de la recherche technologique  
 CEA Centre de Saclay