

Doctoral Research Fellowship Opportunity

Position: 3 year Ph.D. funding (MESR grant – ED 388) opening in September 2020

Location: ITODYS, University of Paris

Deadline for applications: July 13th 2020

Project title: *Graphene doped from 2D self-assemblies of nucleobases - Integration into field-effect transistor type sensors*

Contacts : Nicolas Battaglini (nicolas.battaglini@u-paris.fr) ; Benoit Piro (piro@univ-paris-diderot.fr)

Project description:

For biosensing applications, graphene-based field effect transistors (GFET) open up interesting prospects because of their high sensitivity. This thesis subject proposes to improve the properties of GFETs through two-dimensional assemblies of DNA nucleobases (Adenine, Thymine, Guanine, Cytosine) deposited on graphene. These molecules appear as "building blocks" capable of organizing themselves, by hydrogen bonding, into two-dimensional supramolecular networks of macroscopic extent on various types of substrates, giving rise to nanostructures of various morphologies. [Saravanan *et al.* *RSC Adv.* **2018**, *8*, 24541] The aim of this thesis project therefore consists in carrying out the functionalization of graphene by nucleobases and in studying the impact of such functionalization, in terms of spatial organization, on the electronic properties of the hybrid material, with the aim to tune its doping level. The study of the spatial organization of the molecular network will be done by local probe microscopy. The impact of the molecular network on the electronic properties will be evaluated by local spectroscopy as well as by electronic transport measurements, on the macroscopic scale, after having integrated the functionalized graphene as active material in electrolyte-gated field-effect transistors structures (EG-GFETs). The functionalization of this material by supramolecular assemblies of nucleobases will turn it possible to control the level of doping and to develop EG-GFETs whose nature n or p will depend on the type of nucleobase self-assembled on the channel. [Dontschuk *et al.* *Nature Comm.* **2015**, *6*, 6563] By associating an n-type transistor with its p-type counterpart, the objective will then be to build entirely original inverter type logic gates ("not" function) capable of performing Chemical Logic operations applicable to the detection of ionic species in an aqueous medium. Here, the idea is to functionalize the common grid of the pair of transistors with complexing molecules whose specificity towards certain ions is well known (for example valinomycin with K⁺, monensin with Na⁺, nonactin with NH₄⁺). [Tybrandt *et al.* *Nature Comm.* **2012**, *3*, 871] A concrete application of this detection method could be part of the development of printed "patch" sensors for sweat analysis.

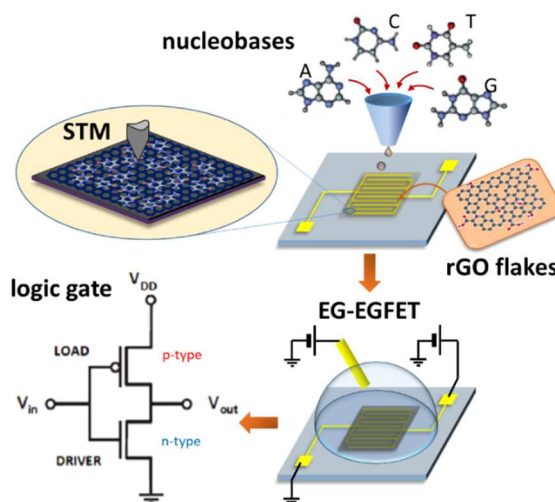


Fig. 1. Sketch representing the functionalization of rGO flakes by nucleobases in EG-GFETs. Application to logic gates.

Context: The experimental work will be carried out at the ITODYS laboratory in the "Surfaces, Nanostructuring and Reactivity" department, whose activities concern the development of new methods for surface functionalization, the control of the organization of grafted or adsorbed structures on these surfaces and the development of systems making use of this functionalization or structuring. In particular, the team Bioactive Surfaces and Sensors (B. Piro), which will host the doctoral student, develops and characterizes biosensors based on organic electronic devices in which the active element is capable of providing a macroscopic response to a molecular recognition event. The team already masters the know-how necessary to the development by inkjet printing of EG-GFETs in which the channel consists of "reduced oxidized graphene" (rGO) obtained by depositing a lab-made ink, based on oxidized graphene (GO) flakes, whose in situ reduction by electrochemical means allows to efficiently tune the mobility of charge carriers.

Expected candidate profile: Applicants should have a master 2 degree or equivalent diploma in a relevant physics, chemistry or materials science discipline. An early experience in printed electronics or local probe microscopy will be appreciated. Applications including a full CV, academic records, publication list (if applicable), should be sent electronically.

Proposition de projet doctoral – rentrée 2020

Poste : 3 ans de thèse financés (Bourse MESR – ED 388)

Laboratoire : ITODYS ; Université de Paris

Date limite de candidature : 13 Juillet 2020

Titre du projet : Graphène dopé à partir d'auto-assemblages 2D de nucléobases – Intégration dans des capteurs de type transistors à effet de champ

Contacts : Nicolas Battaglini (nicolas.battaglini@u-paris.fr) ; Benoit Piro (piro@univ-paris-diderot.fr)

Description du projet :

Pour des applications en bio-détection, les transistors à effet de champ à base de graphène (GFET) ouvrent des perspectives intéressantes en raison de leur sensibilité élevée. Ce sujet de thèse propose d'améliorer les propriétés des GFET par le biais d'assemblages bidimensionnels de nucléobases de l'ADN (Adénine, Thymine, Guanine, Cytosine) déposés sur graphène. Ces molécules se présentent comme des « briques de base » capables de s'organiser entre elles, par liaison hydrogène, en réseaux supramoléculaires bidimensionnels d'étendue macroscopique sur divers types de substrats, donnant lieu à des morphologies de nanostructures variées. [Saravanan *et al.* *RSC Adv.* **2018**, *8*, 24541] Le but de ce projet de thèse consiste donc à réaliser la fonctionnalisation du graphène par les nucléobases et à étudier l'impact de cette dernière, en termes d'organisation spatiale, sur les propriétés électroniques du matériau hybride, dans le but de le doper de manière contrôlée. L'étude de l'organisation spatiale du réseau moléculaire se fera par microscopie à sonde locale. L'impact du réseau moléculaire sur les propriétés électroniques sera évalué par spectroscopie locale ainsi que *via* des mesures de transport électronique, à l'échelle macroscopique, après avoir intégré le graphène fonctionnalisé comme matériau actif dans des structures de type transistors à effet de champ à grille électrolytique (EG-GFET). La fonctionnalisation de ce matériau par des édifices supramoléculaires de nucléobases permettra de contrôler le niveau de dopage et d'élaborer des EG-GFET dont la nature n ou p dépendra du type de nucléobase auto-assemblée sur le canal. [Dontschuk *et al.* *Nature Comm.* **2015**, *6*, 6563] En associant un transistor de type n avec son homologue de type p, l'objectif sera alors de construire des portes logiques de type inverseur (fonction « not ») tout à fait originales, capables d'effectuer des opérations de *Chemical Logic* applicables à la détection d'espèces ioniques en milieu aqueux. L'idée est ici de fonctionnaliser la grille commune de la paire de transistors par des molécules complexantes dont la spécificité vis-à-vis de certains ions est éprouvée (par exemple la valinomycine avec K^+ , la monensine avec Na^+ , la nonactine avec NH_4^+). [Tybrandt *et al.* *Nature Comm.* **2012**, *3*, 871] Une application concrète de cette méthode de détection pourra s'inscrire dans le développement de capteurs « patch » imprimés pour l'analyse de la sueur.

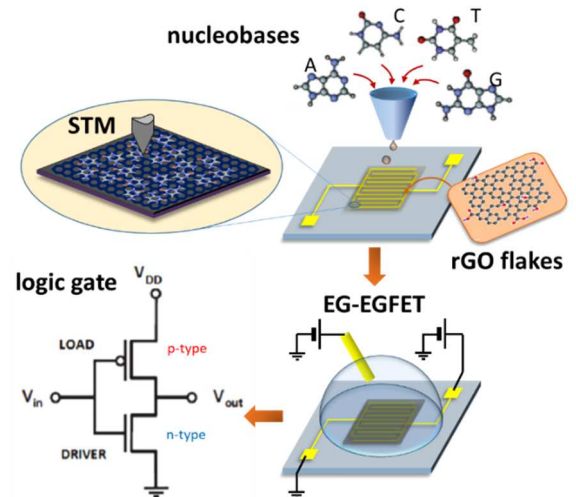


Fig. 1. Schéma de principe de la fonctionnalisation de flocons de rGO par les nucléobases dans les EG-GFET. Application aux portes logiques.

Contexte : Les travaux de thèse se dérouleront au laboratoire ITODYS au sein du département « Surfaces, Nanostructuration et Réactivité » dont les activités portent sur le développement de nouvelles méthodes pour la fonctionnalisation de surface, la maîtrise de l'organisation de structures greffées ou adsorbées sur ces surfaces et l'élaboration de systèmes mettant à profit cette fonctionnalisation ou cette structuration. Notamment, l'équipe *Bioelectronics and Smart Surfaces* (dir. B. Piro) qui accueillera le doctorant, élabore et caractérise des dispositifs électroniques organiques de type biocapteur dans lesquels l'élément actif est capable de fournir une réponse macroscopique à un événement de reconnaissance moléculaire. L'équipe possède déjà le savoir-faire nécessaire à l'élaboration par impression à jet d'encre d'EG-GFET dans lesquels le canal est constitué de « graphène oxydé réduit » (rGO) obtenu par dépôt d'une encre développée au laboratoire, à base de flocons de graphène oxydé (GO), dont la réduction *in situ* par voie électrochimique permet de moduler efficacement la mobilité des porteurs de charge.

Profil attendu : Le candidat devra être titulaire d'un master 2 ou diplôme équivalent en chimie-physique ou sciences des matériaux. Une expérience en électronique imprimée ou en microscopie à sonde locale sera appréciée. Les candidatures, comprenant CV complet et relevés de notes doivent être envoyées aux encadrants par voie électronique.