

## **Développement de la technique de mesure de potentiel local en champ proche sur composants polarisés**

Le sujet proposé porte sur le développement instrumental d'un AFM/KPFM, adapté à la mesure du potentiel de surface de composants polarisés, l'extension de son potentiel applicatif, et sa valorisation. Cette technique originale est développée par l'équipe depuis quelques années et appliquée à la caractérisation de transistors organiques, projet mené en partenariat avec l'Institut Max Planck de Stuttgart dont les transistors présentent des performances à l'état de l'art. Le projet proposé vise à poursuivre les développements instrumentaux sur un nouvel équipement doté de nouvelles fonctionnalités, à appliquer la technique à la caractérisation de nouveaux objets et à valoriser l'expérience auprès d'équipementiers.

La technique KPFM utilisée au laboratoire est originale, a été brevetée et utilise un asservissement numérique de la phase du signal pour mesurer de manière quantitative le potentiel de surface. Cette technique a été développée partant du constat expérimental que les équipements commerciaux ne permettent pas, dans la plupart des cas, de mesure quantitative du potentiel de surface, en tout état de cause sur des composants polarisés. L'équipe a donc cherché et développé une technique alternative qui a démontré sa capacité à mesurer quantitativement le profil de potentiel de surface de composant polarisés. Une thèse est en cours, de nombreux résultats acquis tant sur la caractérisation des composants que sur la partie instrumentale, et sont en cours de valorisation. La collaboration en cours a notamment permis de mieux évaluer les limites de résolution liée à l'approche utilisée jusqu'à présent : environ 30nm de résolution latérale.

Un nouvel équipement vient d'être acquis par la plateforme NanoMat. Il possède la très intéressante capacité de contrôler précisément la position de la sonde AFM/KPFM (résolution en positionnement de l'ordre du nanomètre) à l'aide de scripts. Cette possibilité peut être associée à la technique numérique d'asservissement de la phase pour accéder à de nouvelles techniques de mesure du potentiel de surface. On espère améliorer la résolution de la technique actuelle, mais surtout accéder à la localisation des charges en profondeur dans la structure, aujourd'hui rendue difficile par le bruit des signaux acquis en balayage continu.

La technique développée au laboratoire a montré son intérêt pour l'étude de l'injection et du transport des charges dans les composants organiques. Cette seule application semble toutefois trop restreinte pour motiver les équipementiers au développement de la technique et à sa commercialisation, et la limite actuelle de résolution semble également un frein. Le second objectif de la thèse sera donc d'élargir l'application de la technique à l'étude de nouveaux objets, profitant des projets collaboratifs en cours dans l'équipe : sur les transistors organiques bien sûr, mais aussi sur les capteurs de composants organiques volatiles pour application au diagnostic précoce de cancer du poumon, et sur la caractérisation de films conducteurs issus de matériaux agro-sourcés. La thèse contribuera donc à l'étude et au développement de ces objets, et à la valorisation industrielle de la technique.

- 1. Etat de l'art

On s'intéresse ici aux mesures locales du potentiel de surface de composants ou de matériaux conducteurs, en utilisant un microscope à force atomique (AFM) en mode KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy). Ces mesures permettent d'accéder au potentiel local de la surface, avec

une résolution nanométrique dépendant des conditions de mesure (sous vide ou en atmosphère ambiante) et de la technique employée (contact, lift, type de modulation, etc). Elles sont principalement utilisées sur des matériaux conducteurs ou semiconducteurs, et trouvent de nombreuses applications, comme par exemple dans l'étude de composants électroniques organiques [1-4]. Les travaux de Burgi sont précurseurs dans ce domaine.

Les mesures sous vide permettent d'atteindre les meilleures résolutions mais compliquent considérablement la mise en œuvre, notamment sur des composants polarisés, ce qui limite leur application pratique. Nous nous limiterons ici aux mesures sur des composants polarisés et en environnement ambiant, car ils correspondent aux équipements disponibles au laboratoire et aux objectifs qu'il s'est fixé. En effet nous avons souhaité développer une technique aussi simple à mettre en œuvre que possible sur des composants variés, ne nécessitant pas le montage du composant pour en sortir les connections électriques. Nous avons donc opté pour une technique sous pointes de polarisation et en environnement ambiant.

De nombreuses mesures de potentiel de surface sont réalisées et publiées. Dans leur immense majorité, elles utilisent un asservissement de l'amplitude des oscillations du cantilever, car c'est la méthode la plus simple à mettre en œuvre et à implémenter sur les équipements (certains équipements ne proposent pas d'autre méthode). Elle est suffisante pour obtenir des images de contraste aux interfaces, souvent suffisantes pour les auteurs. Toutefois, il a été démontré (voir par exemple [5]) que cette technique n'était pas appropriée pour obtenir une mesure quantitative du potentiel de surface, car elle s'avère bien trop sensible aux interactions du levier (de grande surface) avec la surface environnante. La contribution locale de la pointe se retrouve polluée par la contribution du levier, et la mesure locale n'est plus quantitative. Nos propres expériences ont confirmé ce fait.

Compte tenu des études menées dans l'équipe sur le transport et l'injection des charges dans les composants organiques, des mesures des résistances de contact ou des tensions de seuil, il n'était pas envisageable de se contenter d'une mesure qualitative : une mesure quantitative du potentiel est indispensable à l'exploitation des mesures et à la modélisation du composant. Pour contourner ce problème il est préférable de détecter la modulation de la fréquence (ou de la phase) de l'oscillation du levier en présence d'une force électrostatique [5]. Cette modulation est beaucoup plus sensible à l'interaction de l'apex de la pointe AFM avec la surface de l'échantillon, donc locale, qu'avec l'interaction du corps du levier. Plusieurs techniques peuvent être employées. Dans notre méthode, le levier est mis en oscillation par l'application d'une tension alternative sur l'élément piézoélectrique, comme pour son excitation en mode contact intermittent. La phase du signal d'excitation constitue la référence, et la phase du signal issu du photodétecteur est mesurée. Une tension continue est appliquée sur la pointe et asservie en fonction de la phase mesurée pour permettre la mesure du potentiel de surface. Le schéma de principe du système est donné ce dessous, et son principe est décrit en détail dans la référence [6]. Le point clé de la méthode développée au LRN, qui fait son caractère original, voire unique, réside dans le fait que pour travailler sur des composants polarisés, à l'aide d'une source externe à l'AFM, il est indispensable que le même équipement contrôle l'ensemble des polarisations appliquées au dispositif et à la pointe, car elle peut rentrer en contact avec l'échantillon et provoquer des courts circuits, voire endommager les équipements. Cette contrainte forte a conditionné le développement de la méthode du laboratoire, en comparaison d'autres modes d'implémentation de modulation FM.

Nous reviendrons plus loin sur la technique d'asservissement de la phase. La mesure du potentiel est réalisé en mode 'lift' pendant le second passage du levier au-dessus de l'échantillon. La technique a démontré sa robustesse.

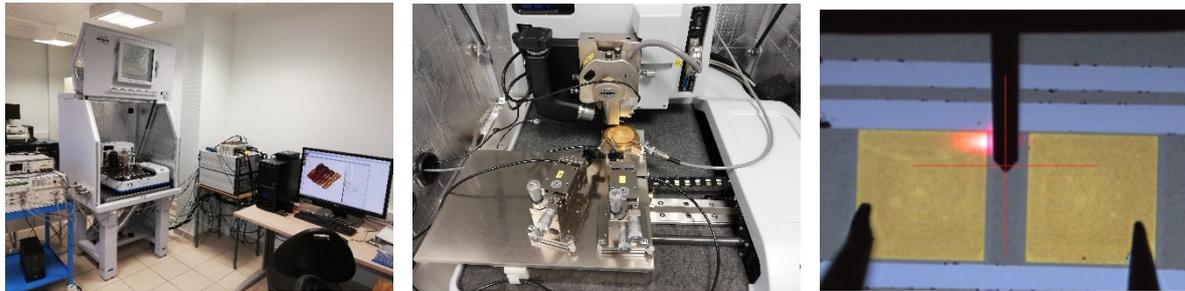
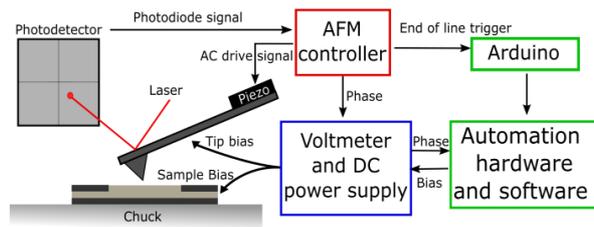


Fig 1 : schéma de principe et photos du banc KPFM développé.

Un exemple de mesure de profil de potentiel dans le canal d'un transistor organique est donné sur la figure suivante où la mesure est effectuée sur un composant polarisé jusqu'à 35V (en atmosphère ambiante). Le champ électrique calculé à partir de la dérivée du potentiel atteint  $0.6\text{MV}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Il est limité par la résolution latérale de la mesure et nous reviendrons sur ce point également.

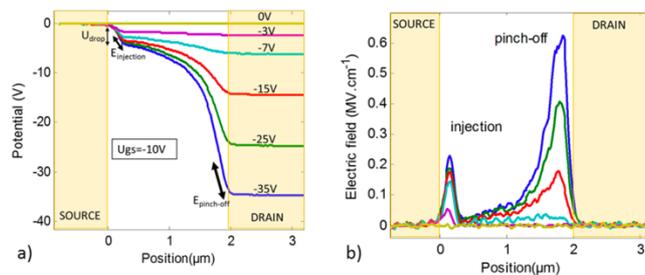


Fig 2 : (a) Profil de potentiel mesuré par KPFM sur un transistor organique à base de PTAA polarisé de  $U_{DS} = 0$  à  $U_{DS} = -35\text{V}$ , et (b) champ électrique calculé.

Travaillant sur des composants polarisés par une source externe, il est facile de démontrer le fait que la technique développée permet une mesure quantitative du potentiel de surface, en montrant que les tensions appliquées sur les électrodes via les micro-pointes de polarisation, sont bien retrouvées par la mesure KPFM. La figure précédente montre que les potentiels mesurés sur le transistor suivent bien les tensions appliquées.

La technique développée est utilisée aujourd'hui pour la caractérisation de transistors organiques, en collaboration avec l'équipe d'Hagen Klauk à l'Institut Max Planck de Stuttgart. La figure suivante montre les mesures réalisées sur des composants à résistances de contact linéaires ou non-linéaire, où la chute de potentiel à la source résultant du contact redresseur source-canal polarisé en inverse est clairement observée. On peut visualiser que le contact 'consomme' plus de la moitié de la tension appliquée entre le drain et la source, ce qui ne manque pas de dégrader considérablement les performances des composants.

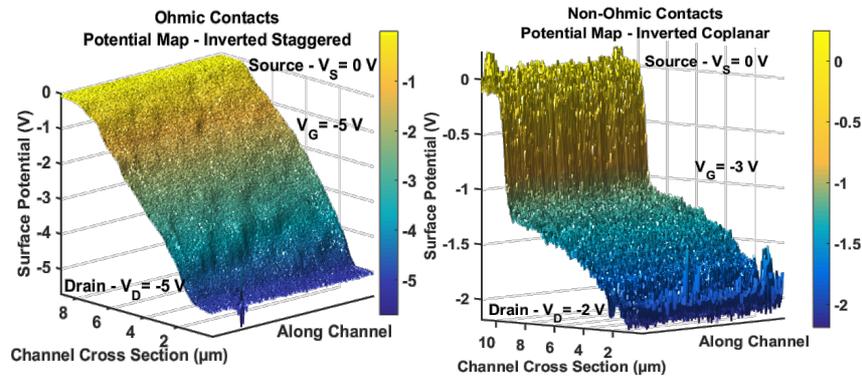


Figure 3 : Cartographies de potentiel mesurées sur des transistors organiques à base de DNTT en configuration planaire ou empilée, et montrant des contacts ohmiques (à gauche) ou redresseurs (à droite).

Partant de ces mesures, il est possible d'extraire des informations capitales sur le fonctionnement des dispositifs, comme les caractéristiques  $I(V)$  intrinsèques aux contacts, en s'affranchissant de tous les autres effets du transistor. Un exemple est donné sur la figure suivante.

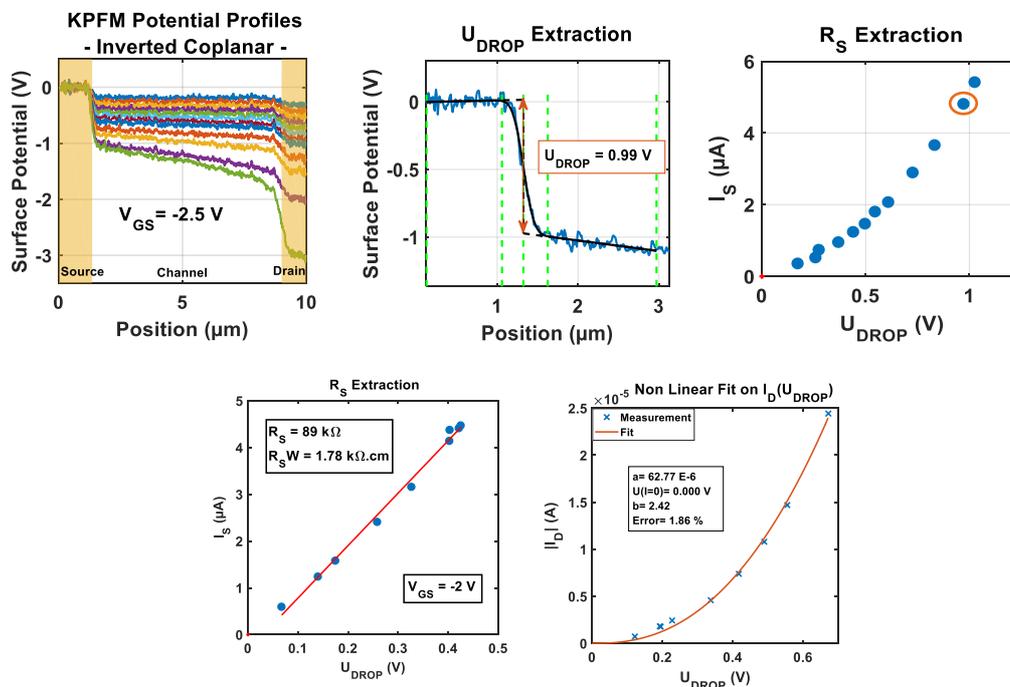


Figure 4 : Mesure de potentiel le long du canal d'un transistor DNTT (haut gauche), mesure de la chute de potentiel au contact source (haut milieu), et extraction de la caractéristique  $I(V)$  intrinsèque du contact (haut droite). Application à des contacts linéaire ou non linéaire (bas gauche et droite respectivement) sur des transistors DNTT de configurations différentes.

Plus intéressant sera d'élargir l'utilisation de la technique à d'autres composants, les ruptures de pente observées sur les profils de potentiel pouvant être utilisées pour extraire la mobilité locale, ainsi que les tensions de seuil. Un exemple de mesure de conductivité locale dans le canal d'un transistor organique à base de PTAA est donné sur la figure suivante, en trois points du canal, et en fonction de la tension appliquée sur la grille. Ce transistor présente des inhomogénéités de conductivité locale proches des électrodes de source et de drain, visibles sous la forme d'un changement de pente du profil de potentiel. La mobilité dans ces zones est trois fois inférieure à la mobilité dans le canal.

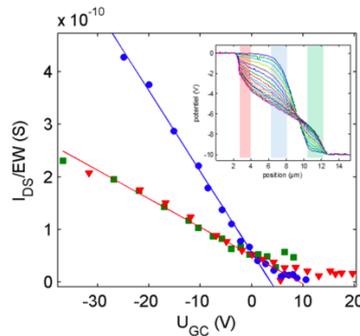


Figure 5 : Mesure de conductivité dans trois régions d'un transistor organique à base de PTAA attribué à une disparité des mobilités locales.

Ce type de comportement est également observé lorsque des joints de grains modifient les propriétés de transport dans les matériaux. Les changements de pentes observés dans les profils de potentiels sont corrélés à l'organisation du film, à sa structure. La corrélation entre la conductivité locale et les propriétés physiques des films est très importante pour l'étude et la mise au point des matériaux et des techniques de mise en œuvre des films. Nous comptons mettre à profit ce point lors de la mise au point de la couche active pour la détection de composés organiques volatiles ou de films conducteur à base de matériaux agro-sourcés.

- Pertinence, originalité et objectifs

La technique développée au laboratoire n'a pas d'équivalent à notre connaissance aujourd'hui. D'autres expériences du même type ont été démontrées dans différents laboratoires, notamment par le précurseur Burgi [3-4], mais ne semblent pas avoir été maintenues. La technique retenue au laboratoire, asservissement numérique de la phase, mode double passage, présente l'avantage de sa robustesse. Aucun préalable n'est requis pour la mesure : malgré l'intensité des forces électrostatiques, il n'est pas nécessaire de connaître a priori le profil de potentiel pour réaliser l'asservissement. Par ailleurs toutes les tensions sont appliquées par le même équipement, jusqu'à plusieurs dizaines de volts, ce qui assure, via des mécanismes automatiques et rapide de 'compliance', de limiter les courants en cas de contact accidentel entre la pointe et l'échantillon, ou de décrochage de l'algorithme, garantie de sauvegarde des équipements et des composants. Enfin, la méthode d'asservissement repose sur la mesure de la parabole de phase au cours du balayage, comme cela est illustré sur la figure suivante (tirée de [7])

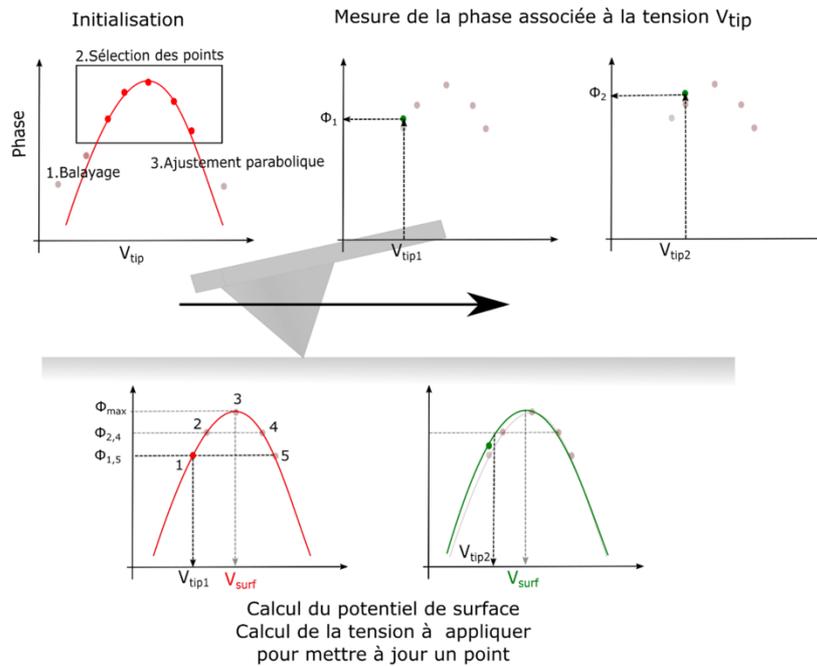


Fig. 6 : Méthode d'asservissement de la phase durant le balayage.

De cette mesure on obtient non seulement le potentiel de surface, mais également la dérivée seconde de la phase (ouverture de la parabole). Cette donnée est rarement exploitée, sans doute parce que les techniques d'asservissement ne permettent pas de l'obtenir. Ceci constitue un autre atout et une originalité de notre technique. Hors cette dérivée seconde est proportionnelle à la dérivée seconde de la force avec la hauteur, et dépend donc fortement de la distance verticale entre l'apex de la pointe et les charges sous la surface du composant. Une illustration est donnée sur la figure suivante, où on a injecté (ou non) des charges dans le canal d'un transistor et mesuré le potentiel et la dérivée seconde de la parabole.

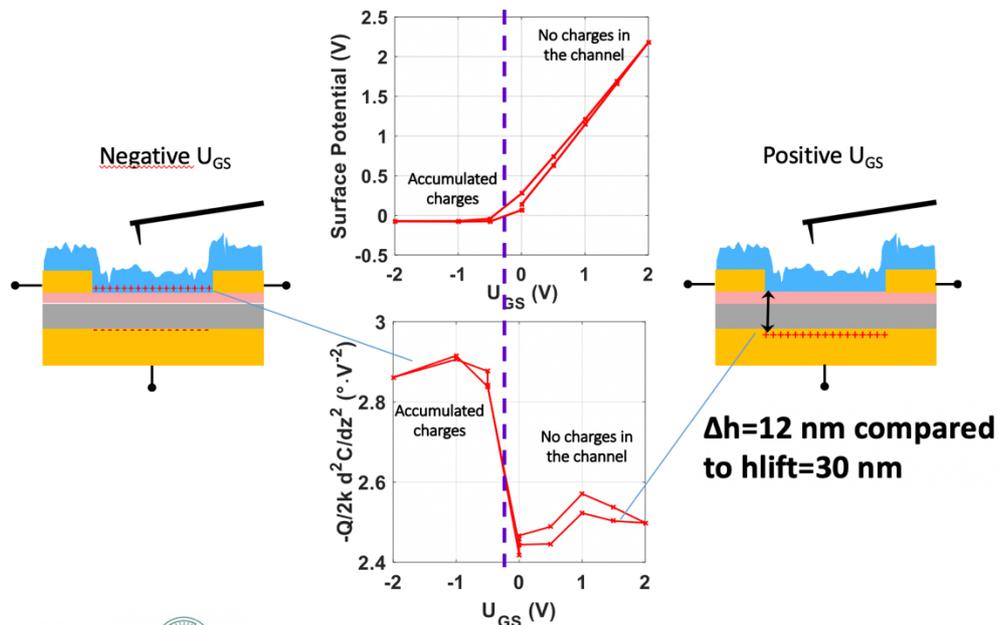


Fig. 7 : Dépendance de la dérivée seconde avec la distance pointe/plan de charges.

La dérivée seconde de la charge est bien sensible à la localisation en profondeur des charges. Ceci peut être mis à profit pour mieux comprendre le fonctionnement des composants. Par exemple sur la figure suivante on montre la cartographie de la dérivée seconde de la parabole dans un transistor en fonctionnement. On constate que les charges ne sont pas à la même profondeur dans le canal : plus proches de l'interface grille à la source, plus proches de la surface côté drain. **La dérivée seconde de la phase constitue donc un outil d'analyse complémentaire au potentiel de surface pour la compréhension du fonctionnement des dispositifs.**

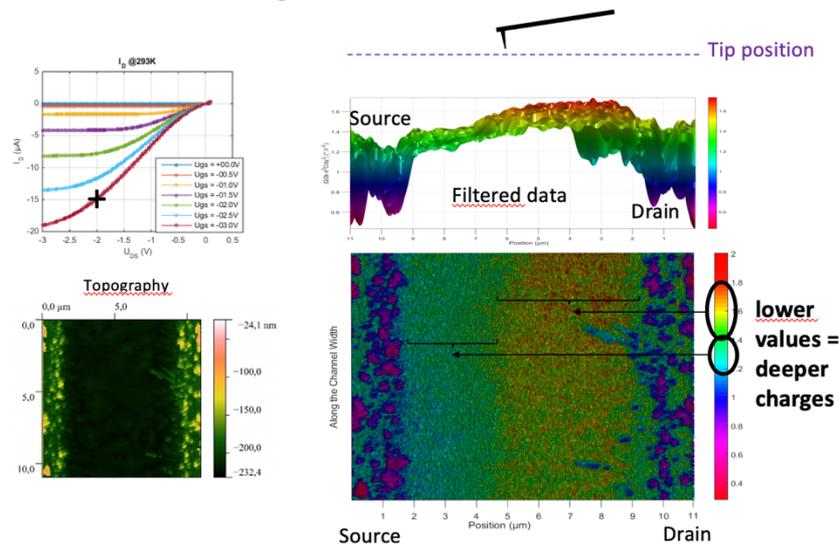


Fig. 8 : Position verticale des charges dans un transistor organique DNTT en fonctionnement, obtenue par la mesure de la dérivée seconde de la parabole de phase.

Malheureusement dans la technique d'asservissement utilisée aujourd'hui, ce signal de dérivée seconde de la phase est relativement bruité et n'est exploitable qu'après filtrage, au cas par cas. Cela tient aux compromis qui doivent être réalisés entre la vitesse de balayage (la pointe se déplace en permanence dans l'expérience actuelle), les temps d'intégration des instruments de mesure, l'efficacité de l'asservissement, la vitesse de variation du potentiel, etc.

C'est un des points principaux que nous souhaitons améliorer avec le nouvel équipement acquis cette année, et qui permet la réalisation de scripts en position fixe, pilotant à la fois l'AFM et nos équipements d'application de tension et de mesure de la phase.

Le second point que nous souhaitons adresser est la résolution latérale. Elle est actuellement limitée par le fait que nous avons choisi une technique double passage (mode lift). Dans cette technique, le composant est polarisé à 0V lors de la mesure de la topographie, ce qui élimine les interactions électrostatiques à ce moment de la mesure, puis lors du passage en lift le composant est de nouveau polarisé et la mesure de potentiel est effectuée. Cette méthode est robuste et souple d'utilisation en termes de polarisations appliquées au composant, mais son inconvénient est que la mesure de potentiel est effectuée à quelques dizaines de nanomètres au-dessus de la surface, ce qui diminue évidemment la résolution latérale de la mesure. Les valeurs typiques de hauteur de lift dépendent de la topographie de l'échantillon, et varient de 30 nm pour des surfaces favorables à 50-100nm pour des semi-conducteurs tels que le DNTT. Dans les meilleures conditions, nous avons mesuré une résolution de 30nm pour une pointe PFQNE (Bruker) à une hauteur de lift de 30nm, sur un échantillon composé d'électrodes

espacées de 12nm (réalisées au MPI Stuttgart), (un exemple est donné figure suivante pour une pointe SCMPIT Bruker).

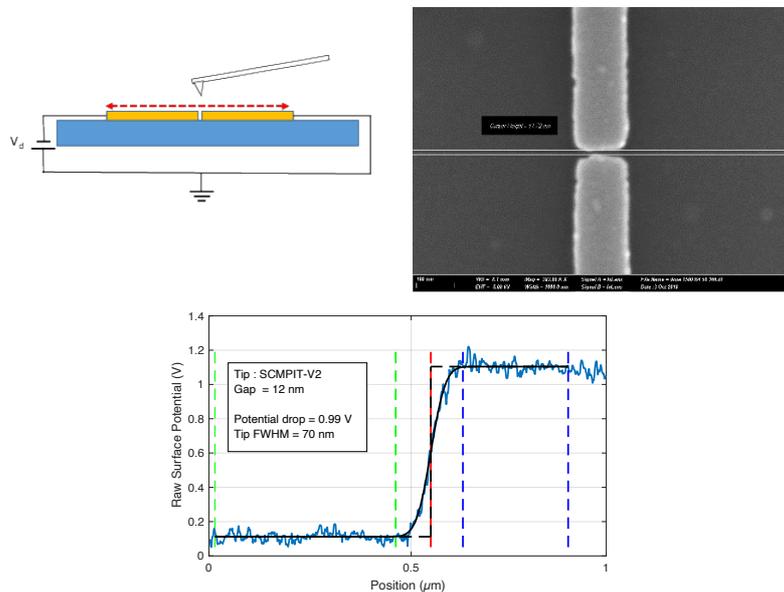


Fig. 9 : Structure de l'échantillon utilisé pour les mesures de résolution (gauche) et l'image MEB du composant (centre) dont les mesures sont présentées (droite) pour une pointe SCMPIT-V2 Bruker à 30nm de hauteur de lift.

Nous pensons que **la résolution est déterminante** pour élargir la technique vers d'autres dispositifs et **intéresser les équipementiers** à un développement industriel. Aussi, la résolution latérale influence directement les champs électrique maximum que la technique peut mesurer. Pour fixer un ordre de grandeur, 1V de chute de tension sur 10nm correspond à  $1\text{MV}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Au voisinage d'un contact non linéaire, comme illustré sur la figure 2b), ce champ correspond au champ d'injection des charges depuis l'électrode vers le semiconducteur. **Le champ électrique longitudinal est un facteur déterminant pour le processus d'injection**, et sa connaissance est primordiale pour la modélisation de ce phénomène, en particulier dans les composants semiconducteurs organiques où il est encore mal connu. Améliorer sa connaissance constituerait donc une avancée significative.

Nous pensons que le nouvel équipement du laboratoire et ses possibilités de pilotage par script permettra également d'adresser la résolution en autorisant le contrôle et la diminution de la distance pointe-surface lors des mesures de potentiel de surface.

- Méthodologie et techniques mises en œuvre

Nous envisageons donc d'étendre les possibilités de l'expérimentation actuelle en améliorant la mesure de la dérivée seconde de la phase, et la résolution. Ces deux améliorations passent par la mise en œuvre des scripts de pilotage de l'AFM, permettant son contrôle. La synchronisation des scripts avec nos équipements de mesure et l'application des tensions se fait par l'intermédiaire de signaux TTL que nous utilisons pour la synchronisation de la mesure de phase. Nous ne voyons pas de difficulté de ce côté. Les éventuelles difficultés peuvent

venir de l'implémentation des scripts dans le logiciel de l'AFM lui-même, qui peuvent toujours présenter des 'bugs'. Il faudra sinon trouver des contournements, ce qui fera partie du travail de développement logiciel et instrumental.

La programmation et la validation de ces scripts prendra quelques mois. La validation se fera sur des transistors organiques, car nous disposons de composants suffisamment stables et bien connus pour valider les méthodes.

Par ailleurs, nous avons expliqué comment la technique KPFM permettait de mesurer le potentiel de surface, et comment cette mesure et ses dérivés pouvaient être utilisées pour remonter aux propriétés locales des matériaux conducteurs analysés, telles que leur conductivité locale. Nous savons que les propriétés locales semi-conducteurs ou des conducteurs dépendent de leur morphologie, phases cristallines ou amorphes notamment. Aussi, puisque ces matériaux conducteurs doivent être mis en œuvre et donc contactés, formant donc des composants, il sera aussi intéressant de caractériser leurs contacts avec les méthodes pratiquées au laboratoire.

En dehors des transistors organiques, qui constituent comme on l'aura compris l'assurance d'un volet applicatif au projet, nous souhaitons appliquer la technique aux capteurs de composés organiques volatiles (COV) que nous allons développer en partenariat avec l'IMT Lille Douai, dans le cadre d'un projet Interreg 'Pathacov' (2018-2022 [8]). Les films devront présenter des conductivités faibles à très faibles pour atteindre les objectifs visés en terme de sensibilité, ce qui pourrait poser des problèmes d'homogénéité. La formulation des matériaux sensibles aura lieu à Douai, et leur mise en œuvre sur des structures de transistor à Reims. Une thèse en co-direction va démarrer début 2020 pour porter ce projet. Des capteurs seront donc réalisés, et en compléments de leur caractérisation I(V) conventionnelle nous pensons utiliser le KPFM pour mieux analyser la conductivité, son uniformité, l'accumulation des charges dans les films, etc, et ainsi contribuer au développement des capteurs.

L'équipe souhaite également développer ses compétences en partenariat avec l'UMR FARE de l'INRA (Reims) autour de la valorisation de fibres végétales. En particulier, les lignocelluloses constituent l'une des principales sources de carbone renouvelable alternative au carbone fossile, mais leur transformation génère des produits dont la valorisation reste à développer. L'étude de la conductivité de film à base de lignine et de nanocristaux de cellulose modifiés fait partie des projets des deux équipes [9-10]. Des premières expériences ont été réalisées entre les deux équipes, montrant des films aux propriétés conductrices, mais toutefois faibles et devant être améliorées. L'influence de la composition et de la structuration du film, fonction du procédé de dépôt, n'a pas été faite et le KPFM doit apporter des informations pertinentes dans l'étude de ces composés, notamment pas le couplage morphologie/propriété électriques que la technique autorise naturellement. Ce projet est amené à se développer et rentrera dans le cadre de la thèse. A l'heure actuelle les moyens pour son développement ne sont pas disponibles mais ce sujet constitue une des priorités de l'équipe à moyen terme.

- Plan de réalisation (étapes clé et calendrier prévisionnel)

La première étape clé est la mise au point d'un script permettant la mesure de la parabole de phase à position fixe et à différentes hauteurs. Cette étape est estimée à approximativement une année. Ensuite il s'agira d'exploiter les nouvelles possibilités sur les dispositifs disponibles, et d'optimiser la technique selon les besoins des différentes études. Cela constituera la seconde partie de la thèse, plus orientée vers les applications.

D'un point de vue applicatif, la mesure KPFM de transistors organiques étant courante au laboratoire, ils constitueront un premier élément bien établi sur lequel baser les développements expérimentaux. Ils pourront être disponibles pour valider et valoriser la technique tout au long de la thèse. Concernant les capteurs COV, le projet Interreg durant 4 ans, il couvrira au minimum les deux premières années de la thèse. L'étude des films conducteurs agro-sourcés dépendra de l'avancement des développements et des projets en partenariats avec le laboratoire FARE de l'INRA.

Enfin, la rédaction démarrera au début de la troisième année, en même temps que la rédaction d'articles. La rédaction s'intensifiera au 2nd et 3eme trimestre pour permettre une soutenance en fin de la troisième année.

Le calendrier prévisionnel est le suivant

		Année 1			Année 2			Année 3		
<b>Instrument</b>	Prise main KPFM	■	■							
	Développement script		■	■	■	■				
	Optimisation				■	■	■	■	■	
<b>Applicatif</b>	Transistors organiques	■	■	■	■	■	■	■		
	Capteurs COV	■	■	■	■	■	■	■		
	Conducteurs agro-sourcés		■	■	■	■	■	■		
<b>Valorisation</b>	Valorisation/publication						■	■	■	■
	Rédaction							■	■	■
	Soutenance									■

- Ressources humaines

La thèse sera dirigée par le responsable de l'équipe (70%), et co-encadrée (à 30%) par l'IR en charge des développements KPFM.

L'équipement (AFM/KPFM) sur lequel cette thèse s'appuie est intégré dans la plateforme NanoMat, bi-site UTT/URCA, dont l'équipe est responsable pour le site de Reims, et qui peut compter sur les compétences de 2 ingénieurs (IE et IR) à mi-temps. L'équipe encadrante s'appuie également sur un IE à temps partiel pour les réalisations technologiques et la maintenance de la salle blanche, et l'ingénieur de recherche co-encadrant est en charge du maintien et du développement du logiciel (complexe) de pilotage de l'asservissement numérique de phase. Ces différentes personnes apportent une compétence précieuse, maintiennent le savoir-faire théorique et expérimental, et sont à même d'apporter un soutien au quotidien.

- Résultats et impacts scientifiques potentiels

Les principaux attendus de cette thèse sont la mise au point d'une expérience opérationnelle originale et performante, donnant accès à de nouvelles caractéristiques des composants et des matériaux fonctionnels étudiés, qui pourra être mise au service des utilisateurs de la plateforme NanoMat et au-delà. Les publications scientifiques constituent le premier élément

de valorisation : sur l'expérience elle-même, mais aussi sur les objets qu'elle étudie (transistors organiques, capteurs COV, conducteurs agro-sourcés). Le potentiel de valorisation scientifique est de ce fait relativement ouvert.

On peut aussi espérer que les développements techniques sur l'expérience puissent donner lieu à dépôt de brevet, complétant celui déjà déposé. Il en est de même des thématiques applicatives pour lesquelles la technique sera mise en œuvre, qui elles aussi peuvent déboucher sur le dépôt de brevets (surtout sur les aspects capteurs COV et film conducteurs agro-sourcés).

#### Références bibliographiques

- [1] Andrew L. Shu, An Dai, He Wang, Yueh-Lin Loo, Antoine Kahn, *Organic Electronics*, Vol 14, Issue 1 (2013)
- [2] Y. Yamagishi, K. Kobayashi, T. Kimura, K. Noda, H. Yamada, *Organic Electronics*, Vol 57, (2018)
- [3] L. Bürgi, T. J. Richards, R. H. Friend, and H. Sirringhaus, *J. Appl. Phys.* 94, 6129 (2003).
- [4] L. Bürgi, T. Richards, M. Chiesa, R. H. Friend, and H. Sirringhaus, *Synth. Met.* 146, 297 (2004).
- [5] A. Axt, I. M. Hermes, V. W. Bergmann, N. Tausendpfund, S. A. L. Weber, *Beilstein J. Nanotechnol.* 9 (2018)
- [6] G. de Tournadre, F. Reisdorffer, R. Rödel, O. Simonetti, H. Klauk, L Giraudet, *J. Appl. Phys.* 119, 125501 (2016)
- [7] G. de Tournadre, Thèse de l'Université de Reims Champagne Ardenne (2016)
- [8] <https://pathacov-project.com>
- [9] R. da S Oliveir, M. Bizeto, F. Camilo., *Carbohydr Polym.* (2018)
- [10] P. Bober, J. Liu, K.S. Mikkonen, P. Ihalainen, M. Pesonen, C. Plumed-Ferrer, A. von Wright, T. Lindfors, C. Xu, *RM Latonen, Biomacromolecules* 15, 10, (2014)