

THESE

pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Joseph Fourier
Grenoble I

Discipline : Physique

soutenue publiquement le 18 Octobre 2004 par

Laëtitia MARTY

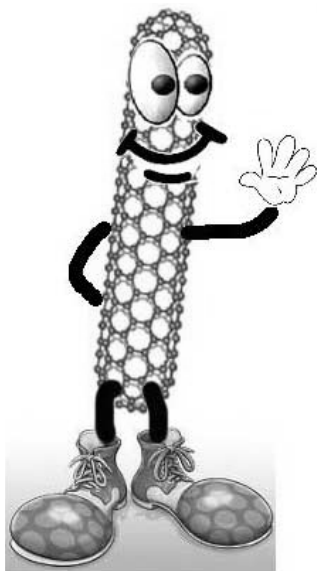
Effet de champ et électronique à un électron
dans des nanotubes de carbone auto-assemblés
par CVD assisté d'un filament chaud

Composition du jury :

A.-M. BONNOT (*Directrice*)
V. BOUCHIAT (*Co-directeur*)
J.-P. BOURGOIN (*Examinateur*)
L. LEVY (*Président*)
A. LOISEAU (*Examinatrice*)
R. MARTEL (*Rapporteur*)
J.-L. SAUVAJOL (*Rapporteur*)

Thèse préparée au
Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides
et au
Centre de Recherches sur les Très Basses Températures
CNRS - GRENOBLE

Remerciements



Je remercie Jean-Louis Tholence et Didier Mayou, successivement directeurs du laboratoire ces trois dernières années, de m'avoir accueillie au sein du LEPES.

Je suis reconnaissante à Jean-Louis Sauvajol et Richard Martel d'avoir accepté d'être rapporteurs et analysé de façon approfondie ce manuscrit. Je remercie également Annick Loiseau et Jean-Philippe Bourgoïn qui ont participé à mon jury et Laurent Lévy qui en a été le président.

Cette thèse a été réalisée sous la direction conjointe d'Anne-Marie Bonnot au LEPES et de Vincent Bouchiat au CRTBT. J'ai ainsi pu bénéficier de leur dynamisme et de leurs approches complémentaires de la recherche. Je remercie Anne-Marie pour sa persévérance, pour m'avoir permis de me former à différentes techniques de caractérisation et de prendre en charge certains aspects du projet comme, par exemple, la microscopie en transmission. Vincent m'a quant à lui initiée au monde des très basses températures, à la fois en m'expliquant les notions fondamentales avec beaucoup de recul et en me faisant participer au montage des appareils expérimentaux, et toujours avec un foisonnement d'idées. Je les remercie du temps considérable qu'ils m'ont consacré.

J'ai ainsi pu travailler en collaboration quotidienne avec le CRTBT. Je remercie toutes les personnes de ce laboratoire qui m'ont permis d'y réaliser les mesures de transport électronique présentées dans cette thèse. Je pense tout particulièrement ici à Thierry Fournier ("Le Seigneur des Nano" de la salle blanche) dont les conseils techniques et les encouragements sympathiques m'ont été d'une grande aide, ainsi qu'aux techniciens qui ont fait des merveilles lors du montage du réfrigérateur à dilution et du testeur sous pointes cryogénique.

Merci à Annick Loiseau (LEM-ONERA Châtillon) qui, dans le cadre du GDR Nanotubes, m'a formée à la microscopie électronique en transmission, me permettant ainsi de "voir" enfin les nanotubes. Ceci a été possible grâce à l'aide au quotidien de l'équipe de choc des (ex-)thésards du LEM : Marie,

Julie, Hakim et bien sûr Raül qui est la bonté en personne! Un grand merci aussi à François Brisset qui s'est porté à mon secours en retrouvant le faisceau d'électrons perdu et en remettant les yeux du microscope en face des trous...

Je remercie également l'équipe de microscopie du LPS-CNRS à Orsay pour leurs observations des nanotubes biparois.

La réalisation de tests automatisés sur les wafers a été possible grâce à la collaboration de Frédérique Ducroquet (LPM-CNRS), Alain Toffoli (LETI-CEA) et Thomas Ernst (LETI-CEA) que je remercie.

D'autres collaborations sont à l'origine de grandes avancées du projet. Ainsi, les dépôts de parylène réalisés grâce à Emmanuel André et Jacques Chaussy au CRTBT, ainsi que ceux de HfO_2 effectués au LMGP-INPG avec Erwan Rauwel et Catherine Dubourdieu ont apporté une optimisation notable des performances de nos circuits. Je les en remercie et j'y associe également Hervé Roussel (LMGP-INPG) pour ses recuits RTA, bien que cette piste n'ait pas été poursuivie.

Merci également à Stephan Roche et François Triozon (DRFMC-CEA) pour leur soutien théorique (et pour la théorie de la panne mécanique classique expérimentée avec François).

Je remercie tous les membres du LEPES pour leur contribution à cette thèse et à la convivialité du laboratoire. Je dois à Hervé Guyot les analyses XPS de nos substrats; je lui suis reconnaissante du temps qu'il a bien voulu nous accorder et qui nous a permis d'approfondir la caractérisation des circuits. Parmi les techniciens, j'adresse une dédicace spéciale à Philippe pour ces petites pièces qui m'ont facilité les manips et pour ses (plus ou moins) bonnes blagues.

Un grand merci à toute l'équipe des nanotubes : je pense à Magali qui m'a apporté son travail méticuleux de lithographie, mais qui surtout a distribué autour d'elle sa gaieté et sa douceur inébranlables. Bien sûr, rien n'aurait été pareil sans la présence de Cécile, de ses conseils sereins, de son humour : merci pour les silences calmes du midi et pour les grandes discussions des soir de GDR. Merci aussi à Aurore, à qui je dois une masse de données statistiques, fruit de ses mesures patientes, à Antonio, à Emmanuelle qui, avec Jérôme aura été d'une aide très TEXnique.

Avec Jérôme, les mordus de montagne Eva et Olivier (qui, on ne le dira jamais assez est un véritable poète quantique) ont réussi à faire du bureau thésard dit "à la loutre" le dernier lieu à la mode du labo, avec tout le confort moderne...il ne manquait qu'un répondeur pour prendre les messages pour moi les jours de manip.

D'autres personnes ont su ajouter leur touche à l'atmosphère du laboratoire : je pense à Antonella qui répand le soleil sur son passage, Pierre, Jean-Yves qui s'est soucié plus que quotidiennement de la progression de la rédaction de cette thèse, et bien sûr les drôles de dames du LEPES, les secrétaires toujours présentes : mention spéciale à Martine et Karen pour leur aide "musclée" dans certains plans galère...

Et puis il y a aussi ma famille et mes amis qui m'ont fait la vie belle pendant ces années : Elly, Estelle et Vincent, Céline à qui je dois 2 déménagements soit plusieurs centaines de mètres de dénivelé sans ascenseur. Jérémie, Stef, Anaïs et Thomas, c'est quand vous voulez pour un plan montagne et/ou resto : départ 8h aux oeufs...enfin presque...

Plus d'un nanotube doit la vie aux précieux conseils de M. 100 000 Volts : merci pour la formation en prévention des décharges électrostatiques !

Et puis bien sûr, il y a ceux sur qui je peux toujours compter, de jour comme de nuit, et dans les moments de moral à température nulle : Delphine, Pauline l'adepte des nanocubes (avec Antoniooooo!) et Christophe qui a si bien su me comprendre et m'encourager à chaque étape de cette thèse, comme s'il y était lui-même.

Pour finir, je salue Gottlieb qui a si bien capté ce moment "frappant" de la découverte scientifique...allez, juste un pour le plaisir !



Table des matières

Remerciements	1
Précis of this thesis	11
Molecular electronics	11
Electronics with a single nanotube	15
Towards carbon nanotubes integration	19
Questions tackled in this thesis	21
Self-assembled carbon nanotubes by Hot Filament assisted CVD	23
Self-assembled carbon-nanotube-based field effect transistors	26
Electronic transport through Schottky barriers	30
Charge transfer and detection in CNFETs	33
Coulomb blockade and quantum confinement in CNFETs	38
References	45
Introduction	53
L'électronique moléculaire	53
L'électronique du nanotube de carbone unique	58
Pour une intégration des nanotubes de carbone	63
Bibliographie	66
Problématique de cette thèse	71
Résumé des principaux résultats	73
Auto-assemblage de nanotubes de carbone par CVD assistée d'un filament chaud	73
Transistors à effet de champ à nanotubes de carbone auto-assemblés ..	77
Transport électronique contrôlé par les barrières Schottky	81
Transfert et détection de charges dans les CNFET	84
Blocage de Coulomb et confinement quantique dans les CNFET	90
Bibliographie	96
Chapitre 1: Généralités sur les nanotubes de carbone	101
1.1 Leur structure	101
1.2 Propriétés électroniques des nanotubes monoparois	106
1.2.1 Le graphène	106
1.2.2 Structure de bande des nanotubes de carbone	107
1.3 Spectroscopie Raman des nanotubes de carbone	113
1.3.1 Principe de la spectroscopie Raman résonante	113

1.3.2	Caractéristiques du spectre Raman des nanotubes de carbone	115
1.4	Conductance d'un nanotube de carbone individuel	119
1.5	Conclusion	123
	Bibliographie	124
Chapitre 2:	Synthèse et auto-assemblage de nanotubes de carbone par CVD assistée d'un filament chaud	127
2.1	Introduction à la synthèse de nanotubes de carbone par CVD	128
2.2	La croissance CVD assistée d'un filament chaud	134
2.2.1	Technique de synthèse	134
2.2.2	Les paramètres de croissance	136
2.3	Analyse structurale du matériau synthétisé par HFCVD	138
2.3.1	Analyse systématique des échantillons	138
2.3.2	Analyse statistique des nanotubes HFCVD par microspectrométrie Raman	143
2.3.3	Nature des nanotubes de carbone synthétisés	145
2.4	Les phases de croissance	150
2.4.1	Rôle de l'oxyde	150
2.4.2	Influence de l'épaisseur de cobalt	151
2.4.3	Influence du temps de dépôt	155
2.5	Auto-assemblage de réseaux suspendus de nanotubes de carbone	160
2.5.1	Synthèse de nanotubes suspendus entre plots	160
2.5.2	Microspectrométrie Raman de nanotubes suspendus	164
2.6	Connexion <i>in situ</i> pendant croissance	171
2.6.1	Architecture des circuits	171
2.6.2	Connexion par auto-assemblage	173
2.6.3	Optimisation de l'auto-assemblage	175
2.7	Conclusion	179
	Bibliographie	181
Chapitre 3:	Transistors à effet de champ auto-assemblés	187
3.1	Protocoles expérimentaux des mesures électriques	188
3.2	Fiabilité de la connexion par auto-assemblage	190
3.3	Effet de champ dans les circuits à nanotubes de carbone auto-assemblés	194
3.3.1	Compatibilité avec une intégration à grande échelle	197
3.3.2	Limite de fonctionnement du circuit	203
3.4	Optimisation des circuits par traitements post-croissances	205
3.4.1	Optimisation du couplage de la grille	205

3.4.2	Modification de la structure métal-nanotube-métal.....	212
3.5	Conclusion.....	213
	Bibliographie.....	214
Chapitre 4: Influence des barrières Schottky dans les CNFET		
auto-assemblés	215
4.1	L'effet de champ dans le transistor silicium (MOSFET).....	216
4.1.1	Principe de ce transistor.....	216
4.1.2	Caractéristiques du MOSFET.....	219
4.1.3	Les transistors à nanotubes de carbone.....	222
4.1.4	Présence de barrières Schottky à l'interface nanotube-métal..	225
4.2	Mécanismes de l'effet de champ dans les CNFET auto-assemblés.	238
4.2.1	Signature du transport au travers de barrières.....	238
4.2.2	Mise en évidence des barrières Schottky.....	242
4.2.3	Analyse de la nature de l'interface métal-nanotube par spectro-	
	scopie XPS.....	248
4.2.4	Compétition de l'effet de champ avec le blocage de Coulomb.	255
4.3	Conclusion.....	259
	Bibliographie.....	260
Chapitre 5: Transfert et détection de charges dans les CNFET		
5.1	Sensibilité des CNFET à l'environnement local.....	265
5.1.1	Influence de l'atmosphère.....	265
5.1.2	Dopage par fonctionnalisation physico-chimique.....	267
5.2	Transfert de charges entre le nanotube et son environnement.....	269
5.2.1	Hystérésis de la transconductance.....	269
5.2.2	Effets d'écrantage de la grille.....	270
5.2.3	Inversion du cycle par effet électrostatique.....	274
5.2.4	Nature des charges en jeu.....	276
5.3	Mémoire à un électron à nanotube de carbone par double auto-	
	assemblage.....	285
5.3.1	Effet mémoire.....	285
5.3.2	Transfert de charges discrètes.....	288
5.3.3	Double auto-assemblage de points mémoire.....	290
5.3.4	Mémoire à un électron auto-assemblée.....	293
5.4	Conclusion.....	301
	Bibliographie.....	303

Chapitre 6: Blocage de Coulomb et confinement quantique dans les CNFET auto-assemblés	307
6.1 Théorie des dispositifs à un électron	308
6.1.1 Quantification de la charge électrique dans une électrode isolée	308
6.1.2 La boîte à un électron	309
6.1.3 Le transistor à un électron	314
6.1.4 Le piège à électrons ou mémoire à un électron	321
6.2 Le point quantique	323
6.2.1 Confinement quantique	323
6.2.2 Le point quantique en réponse linéaire	326
6.2.3 Energie de remplissage	329
6.2.4 Spectroscopie des états excités	329
6.2.5 Cas de deux îlots et plus en série	335
6.2.6 Effet tunnel résonant dans un double point quantique	341
6.2.7 Cas d'un double point quantique couplé à une grille unique ..	344
6.2.8 Interactions électron-électron dans les points quantiques	350
6.2.9 Synthèse des notions sur les effets à un électron	352
6.3 Blocage de Coulomb et confinement quantique dans les nanotubes de carbone	353
6.3.1 Fabrication de nanostructures réalisant des points quantiques	353
6.3.2 Point Quantiques dans les nanotubes	354
6.4 Points quantiques dans les nanotubes de carbone auto-assemblés .	365
6.4.1 Points quantiques uniques	365
6.4.2 Double points quantiques	382
6.4.3 Influence du désordre: points quantiques multiples	387
6.5 Conclusion	391
Bibliographie	392
Conclusion générale	397

Précis of this thesis

Molecular electronics

Today commercialized integrated circuits are produced *via* a succession of well-controlled processes (patterning : photolithography or electron lithography, thin film deposition, etching). All the involved techniques come under a “top down” approach, which consists in elaborating the device from bulk material. The resulting standard transistors have a 120 nm long channel and a sub-10 nm thick gate dielectric. The next generation with an only 30 nm long channel is now being investigated by Intel and should be commercialized in 2005.

Decreasing these critical parameters will rapidly lead to dimensions corresponding to the molecular and atomic scale. However the gap between micro and nanoelectronics is difficult to bridge considering the need of few atoms large systems free of the slightest structure imperfection. At this scale, a single defect would indeed completely alter the whole structure properties. Moreover, physics at the nanometer scale switches from solid state towards quantum physics which involves new limitations. For example, thinning the gate dielectric leads to current leakage due to tunnelling effects.

An alternative and complementary approach to implement nanoscale devices is the “bottom-up” way (Fig.0.1). It consists in erecting devices from the bottom by assembling elementary building blocks (i.e. atoms or molecules). It thus takes advantage of nature complexity and perfection : molecules have no structure defect [1, 2], they can reach high functional complexity and chemists are able to synthesize them with near absolute purity. Specific targeting is also realised by biological recognition : for example, an enzyme is able

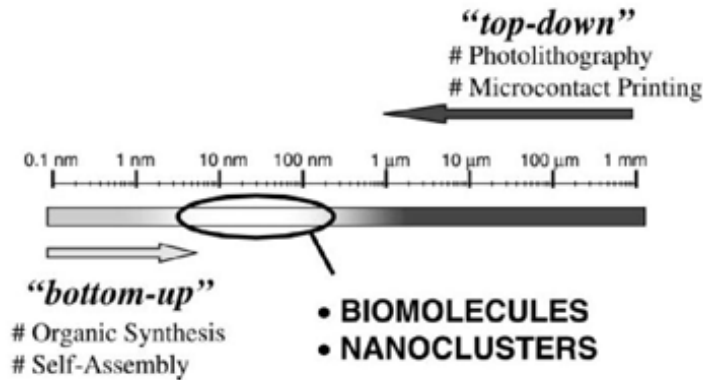


FIG. 0.1: Top down and bottom up domains.

The two techniques correspond to both opposite devices sizes and build-up directions on the scale, but they converge at the decananometer range [1].

to fix and process a single molecule for which it is especially designed (as it is the case for amylase and starch), or two single strands of DNA can hybridize only if they present complementary sequences of bases.

This opens the way to molecular electronics (sometimes called “moletronics”) for which the device active element reaches the single molecule [3] or even the single atom [4, 5]. In 1997, Reed *et al.* [3] have performed the first conductance measurement on a single molecule. They have attached a monolayer of vertically self-aligned benzene-1, 4-dithiolate molecule to gold electrodes which were brought together until they observed a reproducible current-voltage (I - V) curve, in agreement with a charge flow through a small number of these molecules.

However, electron transport mechanisms in molecules differ completely from bulk materials for which electrons travel as Bloch waves along a 3D periodic lattice. In molecules,

electron transport occurs *via* molecular orbitals and thus probes the molecular or atomic quantum levels. For example, Mac Euen's group at Cornell [4] implemented a single molecule device in 2002. The molecule consisted in two insulating polypyridyl ligands covalently bonded to a cobalt ion at one end and connected to metal electrodes *via* thiol groups. Electrons tunnel through the ligands towards the central cobalt atom that acts as a quantum dot and can induce either Coulomb blockade or Kondo effects depending on the nature of the ligands-electrodes coupling. This device probes the single cobalt atom quantum states. This demonstrated the "single atom transistor" in which, like in atomic physics, a macroscopic physical entity (here the current) can probe single atom quantum states *via* electron transport.

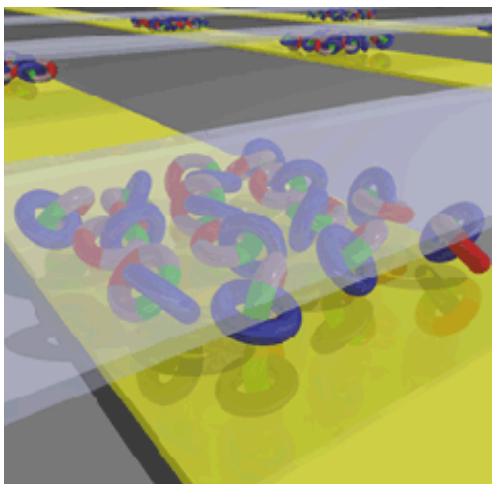


FIG. 0.2: Artist view of a molecular memory based on catenanes. *This device has been implemented by self-assembling a monolayer of catenane molecules on a pre-patterned electrode array. Then a perpendicular array of electrodes was deposited on top of the molecules thus realising a vertical "cross-bar" matrix configuration. The molecules here play the role of nodes that can store information in this molecular memory [6].*

Other prototypes relying on the molecule intrinsic properties have been implemented. For example, molecular systems with two stable states have been used to make

switches : molecules such as catenanes have two different stable spatial configurations depending on their redox potential [6]. Switching them from one state to another on demand with the local electrostatic potential induces a change in the conductivity which can be used to implement active elements to store or transmit information (note that no gate is necessary for switching). One should notice that this device requires a specific electrode geometry : the molecules were integrated as a monolayer between cross-bar electrodes made by top down lithography techniques (Fig.0.2). This architecture has been designed on purpose to allow the matrix-like connection of the vertically aligned molecules and to be defect tolerant [7]. Integrating molecules requires to define dedicated architectures and appropriate materials to adapt to each molecular configuration.

Furthermore, biological molecules offer the variety and complexity of the living. Integrating them into circuits could induce breakthroughs in electronics. They can realize for example specific molecule recognition (when using enzymes, antibodies specific to a single virus). DNA is intensively studied for its selective assembling properties : the bases sequence of the so-called A, C, G and T nucleotides allows to implement molecular structures such as geometrical figures (cubes or truncated octahedrons) as well as multiple branches junctions (Holliday 4-branches junction appearing in the genetic recombination process) and 2D-crystals [8]. Moreover, the base sequence allows specific recognition or assembly. For example, the DNA sequence can be used to separate carbon nanotubes of various diameters [9], or to be attached to carbon nanotube devices for DNA recognition [10].

Thus, molecules and biomolecules offer more possibilities than just reproducing the silicon devices at a smaller scale : they enable new kinds of electronic device functions

and operation.

Moreover, chemistry and biology offer a wide range of functional molecules among which long molecular chains can be ideal objects for investigating the peculiarities of electron transport in one-dimensional wires. One problem is that most of the 1D molecules experience a dimerization known as the Peierls transition resulting in a more stable spatial configuration which opens a gap at the Fermi level, turning a "must be" metallic molecule into an insulating one (see the famous case of polyacetylene). Amongst the 1D molecules, carbon nanotubes (CNTs) have the great advantage not to undergo such a transition at room temperature, thanks to the strong C-C covalent bonding [11, 12]. This is one of the numerous properties of CNTs that make them such good candidates for molecular electronics.

Electronics with a single carbon nanotube

Since their discovery in 1991 by Iijima [13], CNTs have been comprehensively characterized and have already proved to be a promising material for various electronic devices.

Carbon nanotubes can be modelled as graphene sheets rolled up into cylinders (Fig.0.3). A single graphene sheet leads to a Single Wall Nanotube (SWNT) and concentric rolled graphene sheets to Multi-Wall Nanotubes (MWNTs). Carbon nanotubes have diameters in the nanometer range and their length can commonly reach the micron. The electronic energy is then quantified perpendicularly to the axis and electrons flow along the axis : CNTs behave as one-dimensional conductors. Their electronic properties also derive

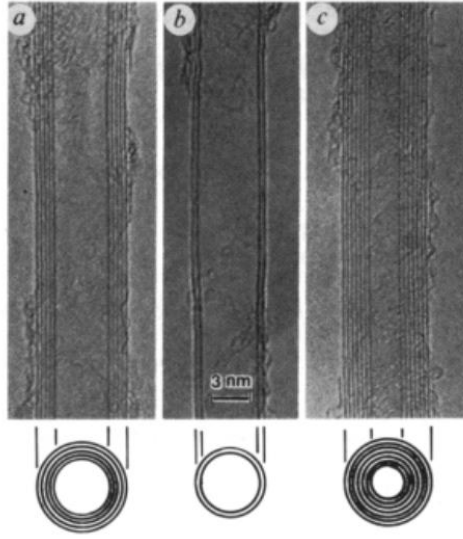


FIG. 0.3: First observed carbon nanotubes.

Transmission electron microscopy micrographies of multi wall nanotubes with different numbers of walls (5 for a), 2 for b) and 7 for c)). The concentric walls are clearly seen here parallel to the nanotube axis as well as the hollow centre of the tube [13].

from the graphene electronic band structure. Graphene is a semi-metal (*i. e.* a semiconductor with a zero bandgap along certain directions of the Brillouin zone) with two conduction channels. Depending on the direction along which it is rolled-up, a gap in the energy band diagram opens or not. The resulting nanotube is either metallic or semiconducting with a bandgap inversely proportional to its diameter [14].

The basic building block of any logic circuit is the transistor. Therefore realizing a molecular transistor is the first step towards molecular electronics. In which extend can molecules switch a current and be integrated as a transistor active element ?

Early demonstrators of Carbon-Nanotube-based Field Effect Transistors (CNFET) in which semiconducting SWNTs were integrated as a nanometer-wide channel have been demonstrated in 1997 (Fig.0.4) [15, 16]. When optimizing the gate coupling, CNFETs ex-

hibit a sufficient reproducibility and high enough gain to act as active components in integrated circuits performing a digital function [17] that even exceed [18] the best performance obtained by state-of-the-art silicon MOSFETs.

However, the underlying physics of the CNFET deviate from the standard MOSFET ones. Avouris' group at IBM has investigated both experimentally and theoretically the CNFET behaviour [19, 20] and established the field effect depends mainly on the metal/nanotube contacts : the existence of Schottky barriers at this interface is responsible for the field effect and forbids to interpret the CNFET behaviour in the MOSFET model .

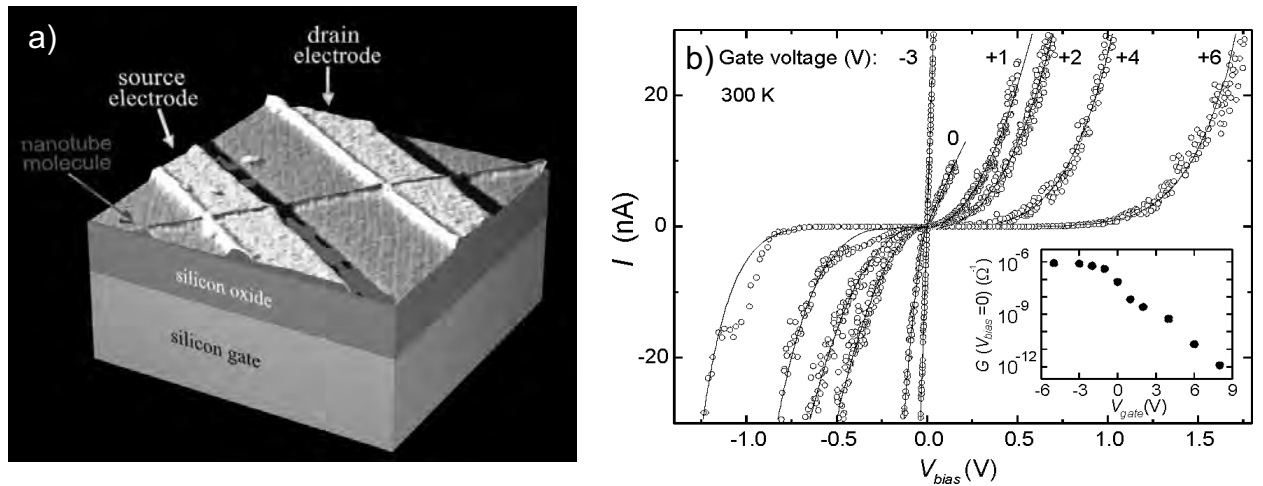


FIG. 0.4: The beginning of CNFETs [15]

- a) The SWNT lies on platinum electrodes and the doped silicon substrate is used as the back gate.
- b) $I_{ds} - V_{ds}$ curves of this device at room temperature for different back gate voltages. The gate voltage allows to turn the characteristic from an ohmic one to a non linear one by the electrostatic field effect. Inset : gate dependence of the conductance. The field effect induces a conductance change of 3 orders of magnitude.

Furthermore, nanotube-based circuits show promise for ultra low level sensing. Electron transport through a SWNT occurs on a single rolled graphene sheet. The electrons transit on a single atom thick surface and thus are very sensitive to any microscopic electrostatic change in the nanotube neighbourhood : as there is no charge screening, all the conduction electrons are effective for sensing. Carbon nanotube doping induced by adsorbed oxygen [21] revealed the CNFET conductance sensitivity to its electrostatic environment. This kind of devices could then be powerful sensors or transducers at the molecular scale [22]. Prototypes operate very low concentrated gas sensing [23], or specific molecular detection by functionalizing the surface of the nanotube [24]. The final purpose is to undertake the single molecule detection.

Thanks to their ambipolar behaviour and direct gap, CNFETs can also provide interesting optoelectronics effects : recently electrically induced optical emission in a single SWNT has been reported [25]. This was performed by the radiative recombination of electrons and holes in an ambipolar field effect transistor made with a semiconducting SWNT. Unlike silicon, semiconducting nanotubes have the great advantage to have a direct bandgap which is well defined by the nanotube diameter and of about 2 eV wide. Thus only radiative recombinations occur in the nanotube. The inverse phenomenon, giving rise to photoconductivity has been observed as well [26].

Carbon nanotubes open great opportunities for molecular electronics : the scope of applications is very wide, from basic electronic devices to selective molecular sensors as well as nanoscale light/electrons transducers.

Towards carbon nanotubes integration

A challenging task in molecular electronics remains the connection of molecules to the macroscopic world *via* reliable and reproducible metal-molecule junctions. The first techniques consisted in dispersing the ex-situ grown molecules on a pre-patterned electrode matrix whose geometry was optimized to enhance the connection probability [15], or in dispersing the molecules on a substrate first and then designing the electrodes directly on them by post-alignment [17]. Then nanomanipulation techniques were set up, such as positioning the molecule on the circuit using local probe microscopy [27]. All these serial processes consist in preparing single circuits and are time consuming. These techniques are suitable for prototyping, but are not compatible with Very Large Scale Integration (VLSI).

However, conciliating VLSI and molecular electronics is still possible thanks to the concept of molecular self-assembly, more precisely the self-organisation of the molecules on a pre-defined pattern. Moreover, once the process of self-assembly is set up and stabilized, it is robust enough to be up scaled without too much development. Self-assembly can be performed by functionalizing the surface and/or the molecule so that the molecule preferentially aligns on pre-defined sites. This can be achieved by surface physicochemical engineering such as defining adhesion sites by turning the surface hydrophilic [28, 30] (Fig.0.5 a) ; or by biological recognition. For example, the DNA nucleotide sequence can be used to selectively attach molecules to DNA that play the role of a resist and allow to process differently the various parts of the strand [31]. Another technique consists in localizing on pre-defined sites the catalyst on which carbon nanotubes grow [32, 33, 34] (Fig.0.5 b)). This allows to control the position of the CNTs on the substrate and therefore to elaborate

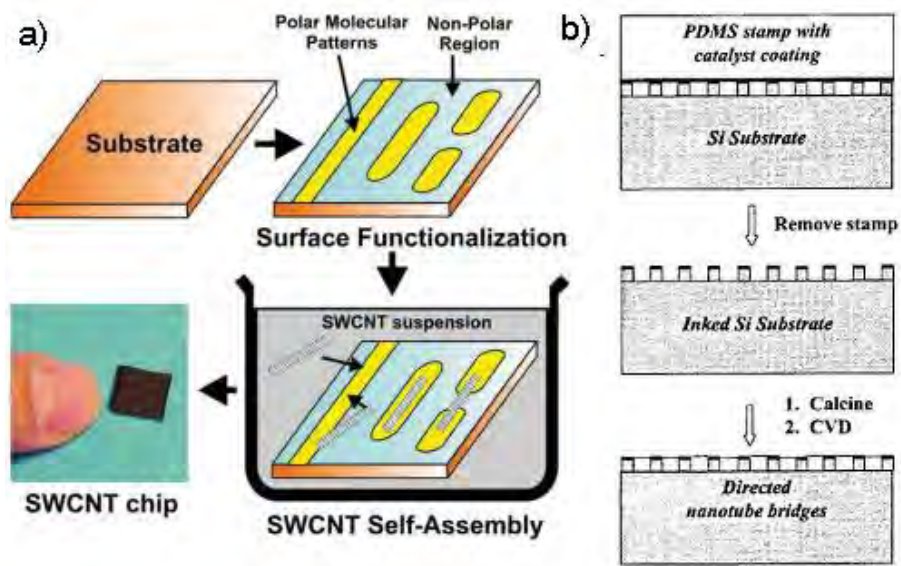


FIG. 0.5: Self-assembly processes for CNTs integration.

a) Chemical functionalisation of the substrate [28]. The substrate surface is pre-patterned with polar molecules. CNTs self-assemble exclusively on polar regions.

b) Self-assembly during the Chemical Vapour Deposition (CVD) growth [29]. The catalyst is deposited on top of the silicon towers by nanoimprint. During the CVD, the CNTs grow on top of the towers only and self-assembled between them.

batches of devices with accuracy.

It is clear that self-assembly requires expertise from various fields (biology, physics, chemistry, design) : this points out interdisciplinarity is the key of molecular electronics success.

Still, self-assembly requires dedicated architectures : the substrate has to be designed so that the specific adhesion and orientation of the molecules can be realized. These architectures allowing to define the future active sites can be designed either by conventional top down techniques or by recent ones like nanoimprint [35]. Self-assembly thus reconciliates the top down and bottom up techniques which are both needed to perform nanoscale circuits. These approaches are not antinomic but indispensable to each other to develop molecular electronics [1] and there is still plenty to explore in this alliance.

Questions tackled in this thesis

We have focussed on the possibilities of carbon nanotubes for nanoelectronics. Self-assembly seems powerful to scale up the production of nanotube devices, but is it possible to control both the position and the connection of the nanotubes ? Moreover can self-assembly be masterised down to a single connected nanotube per device ?

Is it possible to build a circuit performing a complex function with sequential self-assembly processes ? How to adapt the architecture so that it can be used for different circuit functions such as logic gates, memories or sensors ?

Concerning the characterization of the nanotubes, is it still possible to probe their intrinsic properties (such as quantum behaviour or defects along the nanotube) and to distinguish them from the contacts influence ? Is it possible to modulate the nanotube-

metal interface in order to control the contacts influence?

These are some of the issues we tried to address in this work. This thesis proposes a technique to prepare carbon-nanotube-based electronic devices via different self-assembly processes. The growth and connection of the nanotubes are performed simultaneously on pre-patterned metallic electrodes capped with a thin cobalt layer that acts as a catalyst for the nanotube growth. The synthesis is performed by an original Chemical Vapour Deposition technique assisted by a Hot Filament (HFCVD) and provides carbon nanotubes which self-assemble on catalytic patterns and bridge the neighbouring electrodes. This technique has been optimized to reach the single nanotube per device limit.

We demonstrate a fabrication process to self-assemble carbon nanotubes on various architectures and robust enough to implement up to thousands of operating devices simultaneously on a two inches wafer. We have explored different aspects of the circuits from some possible electrical engineering applications to detailed measurement of quantum effects that occur at very low temperature.

The CNT-based circuits have been fully characterized structurally and electrically. The electron transport measurements are characteristic of field effect transistors. We investigated how to control and to enhance the device performances.

We probed the physics underlying the field effect transistor behaviour and determined in which extent the contacts are invasive for as-grown self-assembled CNFETs. At very low temperature, we showed that intrinsic phenomena dominate the transport and induce single electron effects. The devices exhibit quantum effects which reveal fundamental aspects of electron transport in carbon nanotubes such as quantum confinement.

Self-assembled carbon nanotubes by Hot Filament assisted CVD

We propose a self-assembling technique to batch process carbon-nanotube-based devices. It relies on a Hot Filament Chemical Vapour Deposition technique (HFCVD) using a methane and hydrogen gas mixture as the precursor phase and a cobalt thin film as the catalyst [36, 37]. The vapour decomposition is enhanced by a tungsten filament heated up to about 2,000 °C which in particular induces the presence of atomic hydrogen at the sample reacting surface heated up to about 800 °C. This is a crucial point in the growth process as atomic hydrogen is very efficient to etch graphite planes edges which ensures the growth of soot free nanotubes. The cobalt layer thickness and the growth parameters have been adjusted so that mainly Single Wall Nanotubes (SWNTs) or Double Walls Nanotubes (DWNTs) are synthesized in a controllable way. Raman microspectrometry, performed on site on every sample, demonstrates the high purity and crystallization of the CNT. This has been confirmed by High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) observations performed on dedicated samples and showing the synthesis of SWNTs and Double Wall Nanotubes (DWNTs) with selectivity of the number of walls up to 90%.

Implementation of this technique for self-assembled CNT-based devices requires to design the substrate prior to the nanotubes synthesis. The submicronic circuit electrodes are pre-patterned by conventional lithography techniques (deep UV or electron beam lithography) and the cobalt catalyst is then evaporated to form a 2 nm thick capping layer (Fig.0.6).

During the synthesis, the nanotubes grow exclusively from catalyst sites and preferentially so as to connect neighbouring electrodes (Fig.0.6b), Fig.0.7 c-e)). Depending on

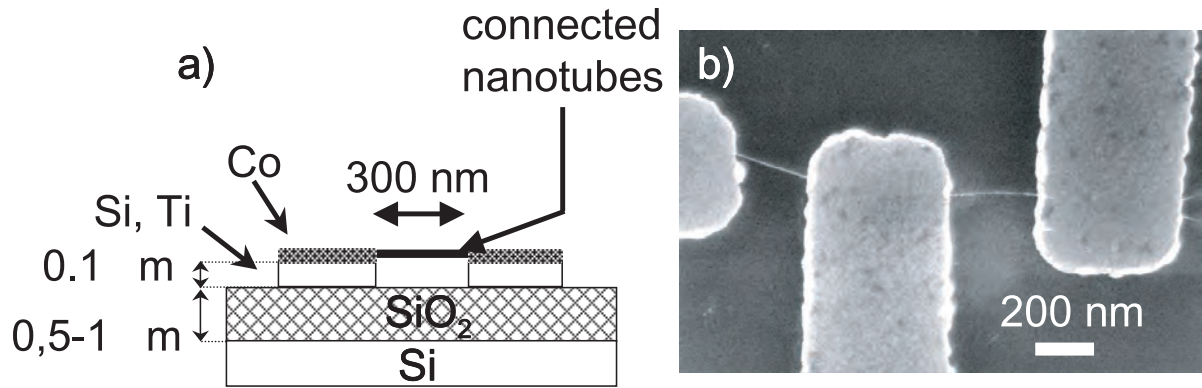


FIG. 0.6: Principle of the CNFET self-assembly.

a) *Schematic cross-section of a standard device architecture : the titanium electrodes are pre-patterned by electron or deep UV lithography and covered with cobalt. The nanotubes grow from one electrode to another and are suspended if the electrodes are high enough compared to the inter-electrodes gap.*

b) *SEM micrograph of suspended nanotubes bridging cobalt covered titanium electrodes.*

the electrodes thickness to gap distance ratio, the nanotubes are either suspended (for a ratio higher than about 0.3) or rely on the substrate. Unlike most of the self-assembling techniques, the wiring of the nanotubes is here performed *via* self-assembly during the growth without any need for post-deposition contacting. This is a great advantage, as it enables to measure electron transport in as-grown nanotubes which have undertook no post-treatment. We have checked the electrical connection reliability [38] by measuring the current-voltage characteristic of hundreds of devices (I-V curves) and found that all the devices exhibit linear I-V curves at room temperature with resistances ranging between 30 kΩ and 1 MΩ in the single wired nanotube limit.

Different materials have been tested. The constraints regarding the temperatures involved in the HFCVD restrict the choice to refractory materials : we have tried titanium, platinum and degenerately doped silicon. Though the best growth process has been obtained

on silicon (in terms of purity and control of the number of nanotubes), we chose titanium (Ti) as a good compromise between a controlled nanotube synthesis and a low contact resistance. Moreover at the synthesis temperature, titanium is known to form a carbide thus allowing a reliable soldering of both CNT extremities [39, 20].

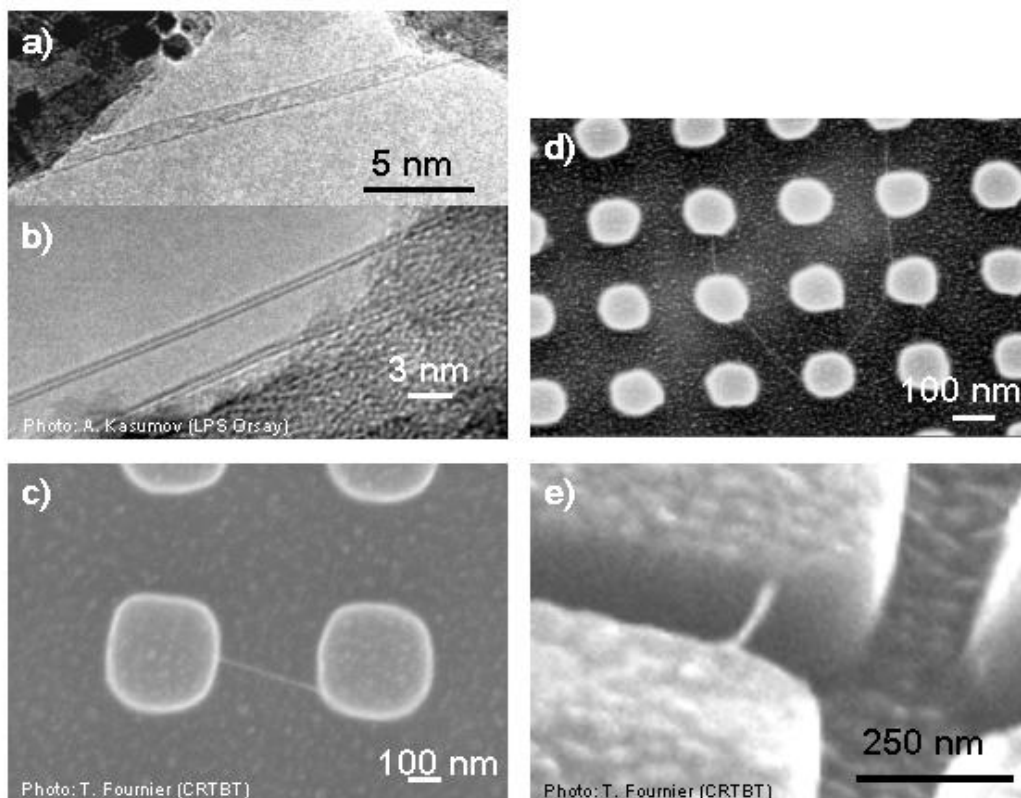


FIG. 0.7: Electron microscopy characterisations of typical samples grown by HFCVD. *a)* TEM image of a suspended SWNT grown by HFCVD on a molybdenum TEM grid. *b)* TEM image of a suspended DWNT grown by HFCVD on a quartz optical fiber. *c-d-e)* SEM micrographs of as-grown suspended nanotubes between silicon towers. The silicon towers are 200 nm high and covered with Co, the nanotubes bridge the neighbouring towers by self-assembly during the synthesis. The connection of the towers by self-assembly is compatible with bridging gaps from 50 nm up to a few microns wide.

The critical point in self-assembly is to control the number of connected nanotubes in the core of the device. Our HFCVD process presents a large range of growth parameters

(such as the electrode nature and geometry, the filament and substrate temperatures, the carbon precursor concentration, the gas pressure *etc.* . . .) which offer flexibility in the growth control. Among all the parameters, efforts were made towards optimizing some critical ones (mainly the catalyst film thickness, the methane percentage in hydrogen, the filament and substrate temperatures) in order to obtain a low density of defect free CNTs while trying to minimize the contact resistance.

Self-assembled carbon-nanotube-based field effect transistors

The HFCVD technique allows to self-assemble down to a single carbon nanotube on a pre-defined site and to connect it to metal electrodes. In order to characterize the properties of such devices, we have measured the electron transport in these circuits at different temperatures between 300 K and 25 mK.

The I-V curve is ohmic at room temperature (Fig.0.8 a)). While cooling down, the characteristic progressively becomes non linear and a zero conductance gap opens. However this gap can be completely washed out by applying an appropriate constant voltage (either positive or negative) on the doped silicon substrate that we use as a back gate [40]. The resulting curve can be set perfectly ohmic again (Fig.0.8 b)). When applying such a voltage at 300 K, we observe the device resistance decreases (Fig.0.8 c)). These electrostatic influences on the conductance feature a field effect transistor. We thus obtain self-assembled CNFETs without any necessary post-growth process.

As-grown CNFETs exhibit transistor features depending on the number of connected nanotubes. In the very low number of connected nanotubes, the devices can reach up to seven decades for the gain $\frac{I_{on}}{I_{off}}$, the ratio between the on-state and the off-state currents.

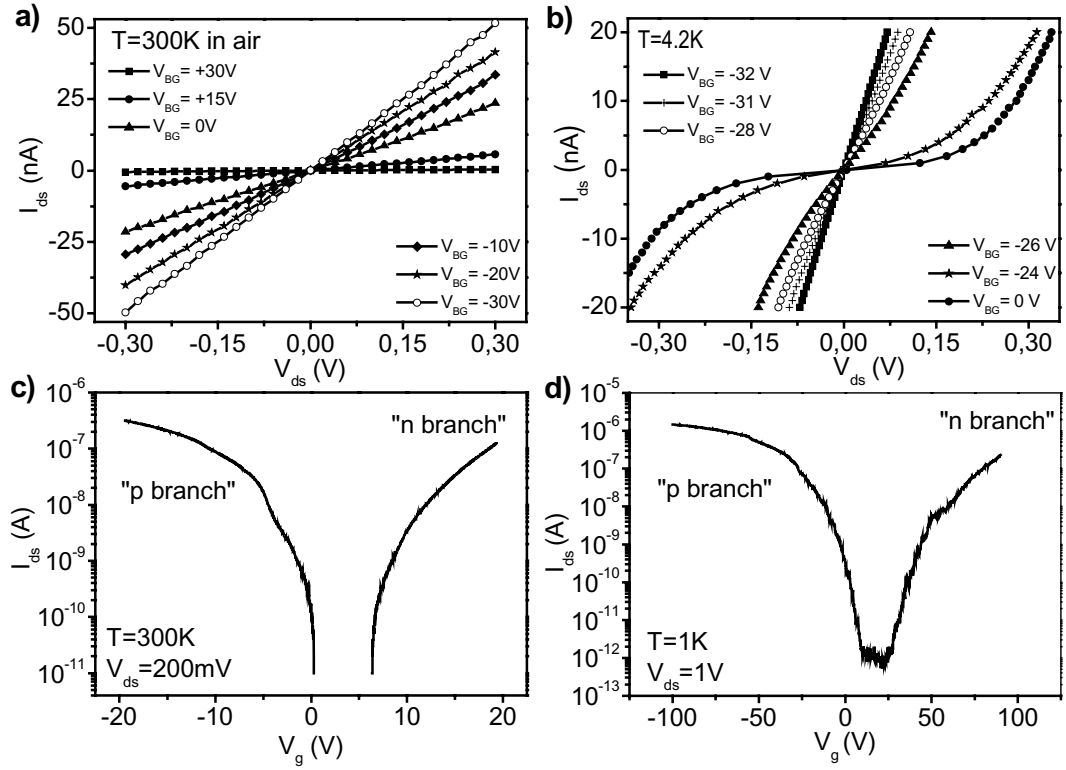


FIG. 0.8: Field effect in self-assembled CNFETs.

a) Drain-source I - V characteristics at 300 K for different back gate voltages. Decreasing the gate voltage from positive towards negative values induces the lowering of the resistance of the device which is characteristic of a field effect transistor behaviour.

b) Drain-source I - V characteristics at 4.2 K for different back gate voltages. Decreasing the gate voltage from zero towards negative values induces the closing of the gap and the recovery of an ohmic curve.

c) Gate voltage dependence of the drain-source current at 300 K in vacuum. The gate voltage was swept from +20 V to -20 V and was applied on the back of the silicon substrate (which has a 1 μm thick thermal oxide as a gate dielectric). The lower conducting region between 0 V and +5 V corresponds to the off-state of the CNFET (the signal is in the amperemeter noise); the regions where the current reaches 10^{-7} A correspond to the CNFET on-state. Transport is dominated by holes for negative gate voltage, ("p branch") and by electrons for positive voltage ("n branch"). The curve slope in the transition between the off and on states is the inverse of the gate swing S ($S=750\text{mV}/\text{dec}$ here).

d) Gate voltage dependence of the drain-source current at 1 K in vacuum. The backgate voltage was swept from +100 V to -100 V. The lower conducting region between 0 V and +25 V corresponds to the off-state of the CNFET; the regions where the current reaches 10^{-6} A correspond to the CNFET on-state. Transport is ambipolar at low temperature too and $S=4,4$ V/dec here. This high value for S is due to the fact that at low temperature the silicon is insulating which reduces dramatically the gate coupling.

The subthreshold slope $S = \frac{dV_g}{d\log(I_{ds})}$, which theoretical minimum is 60 mV/dec at 300 K [41], is of 750 mV/decade using the silicon substrate with $1\mu\text{m}$ thick thermal oxide as a back gate. This shows that a semiconducting nanotube can be an efficient switch as it can transport a high density of current (up to more than 10^7A.cm^{-2} [42, 43]) and be blocked in its off state with very low leakage currents ($I_{off} = 1 \text{fA}$ Fig. 0.8).

However the value of S we obtained in our first self assembled devices was still too high compared to standard MOSFETs ($S = 70 - 75 \text{mV/dec}$) and even to typical value for CNFETs found in the litterature [18]. The high value of S (Fig.0.8) is related to the weak coupling of the gate due to a thick oxide (which is imposed by the process technical constraints). Improvement of the gate coupling was achieved by preparing gates on top of the devices after the HFCVD step (Fig.0.9). This allowed to use very thin dielectrics and thus to reduce the gate capacitance. Our post-processed CNFETs reached subthreshold slopes down to 200 mV/decade when polarizing the top gate, which correspond to gain and performances close to the microelectronic requirements ($\text{gain} \gg 1$).

Moreover our devices exhibit ambipolar field effect at any temperature and without any post-process (Fig.0.9 e)). In vacuum the field effect is symmetric while the hole conduction becomes preponderant compared to the electron one in air, corresponding to a p doping.

These field effect characteristics depend on the nature of the metal-nanotube contact as shown by the temperature dependent measurements.

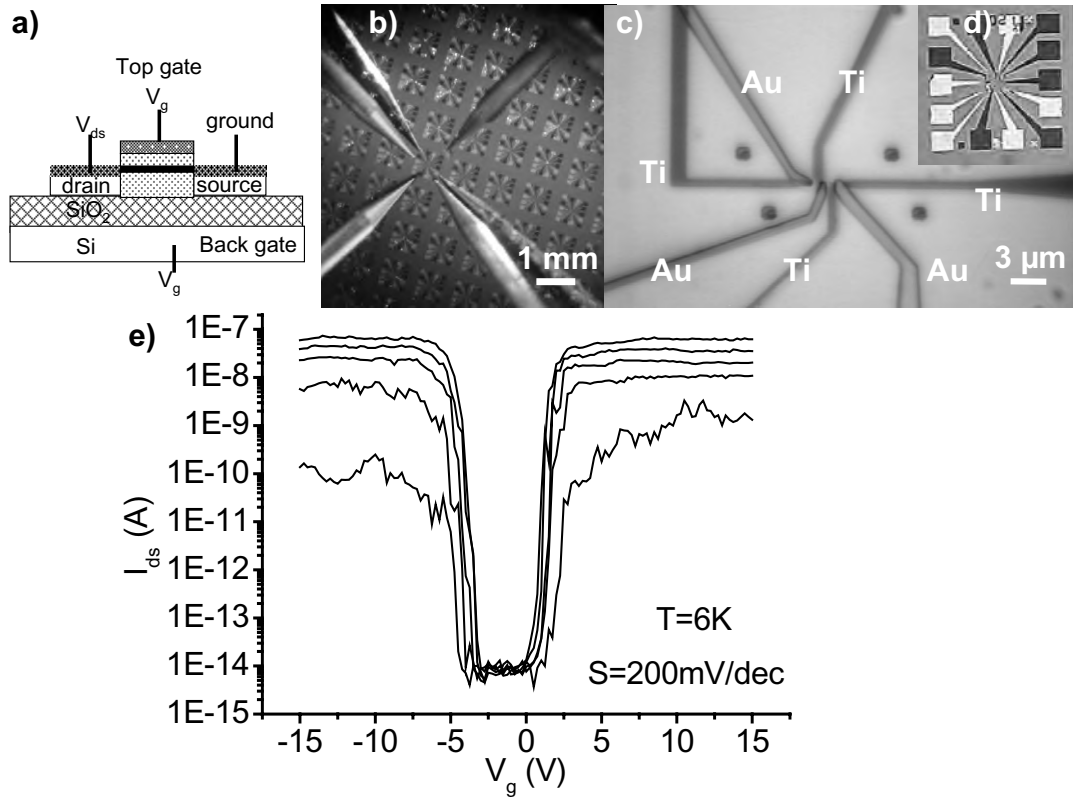


FIG. 0.9: Gate coupling optimisation.

a) Schematic cross-section of a top gated CNFET : we tried an high-k dielectric (HfO_2) and parylene as the gate dielectric. The configuration is the same as on Fig.0.6, but we have encapsulated the CNTs in a dielectric (parylene or HfO_2) and deposited a top gate on it.

b-c-d) Optical top views of the top gated circuits geometry : the electrodes are made of titanium and the top gate of Ti/Au. The gate dielectric is a 100 nm thick parylene layer.

e) Gate dependence of the drain-source current at 6 K for different drain-source voltages (from top to bottom : 500 mV, 400 mV, 300 mV, 200 mV, 100 mV). Polarising both the top and the back gates improved the value of S by one decade compared to the back-gated device.

Electronic transport through Schottky barriers

Our self-assembled carbon-nanotube-based devices behave as ambipolar field effect transistors (FETs). However, from which phenomenon does the field effect originate? Is it only from the intrinsic properties of the semiconducting CNT?

Field effect in conventional Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistors (MOSFETs), which are the basic silicon-based FETs, originates from the electrostatic band bending along the channel. Room temperature CNFETs characteristics look similar to the MOSFETs ones and some attempts were first made to interpret the CNFET in a MOSFET model [15]. However, some features deviate from the MOSFET model. With decreasing temperature, the CNFETs subthreshold slope saturates (Fig.0.10 b)); additionally I_{on} follows an Arrhenius law : $I_{on} \propto e^{-\frac{E}{k_B T}}$ where E is the potential barrier height (Fig.0.10 b)inset) and I_{off} depends on V_{ds} [44].

All these features are not compatible with a MOSFET behaviour but the IBM group directed by P. Avouris has shown they fit very well to the theory of Schottky Barriers FETs (SBFETs) [45, 19, 41]. According to this model, the field effect originates from the electrostatic modification of the Schottky barriers that exist at the interface between a semiconducting nanotube and a metallic electrode rather than from the nanotube band bending.

Moreover the Arrhenius law dependence of I_{on} is a signature of the one dimensional (1D) structure of the nanotubes. As demonstrated by Heinze *et al.* [19], 1D Schottky barriers spread away following a logarithmic tail. The higher the temperature, the more energetic the electrons get due to thermally induced broadening of the Fermi function. Thus the

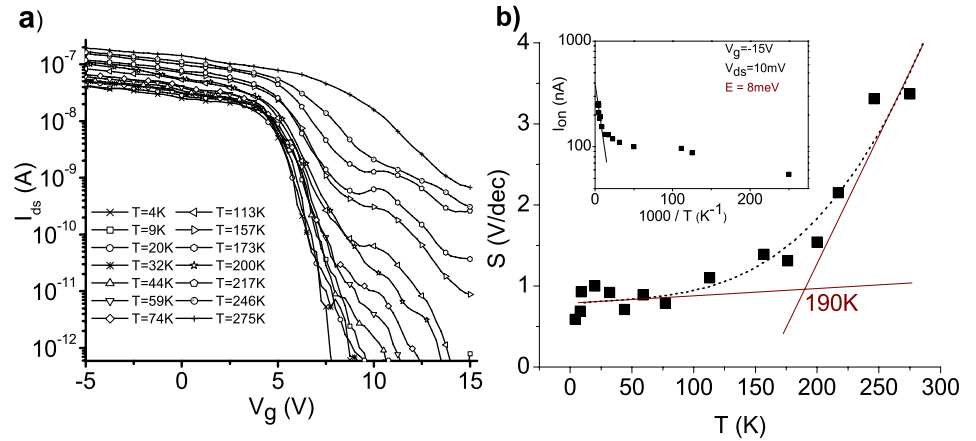


FIG. 0.10: Saturation of the field effect at low temperature.

a) Gate voltage dependence of the drain-source current at different temperatures (the gate voltage was swept from positive towards negative values). For $V_g \leq +5V$, the current saturates at its on-state value while the off-state current is below 10^{-12} A at low temperature.

b) Temperature dependence of the subthreshold slope $S = \frac{dV_g}{d\log(I_{ds})}$ between 300 K and 4 K calculated from a) and showing the saturation of S at low temperature (around 190 K as shown by the linear fits) as predicted for the Schottky barriers at the nanotube-TiC interface [20]. inset : Arrhenius plot of I_{on} between 300 K and 4 K giving an approximate barrier height of 8 meV without considering the thermally assisted tunnelling through the 1D Schottky barriers.

effective barrier is thinner for hot electrons and they can tunnel through the interface. Thus tunneling through the Schottky barriers is thermally activated. The field effect depends mainly on the Schottky barriers, moreover in these 1D structures these barriers have a short longitudinal spreading (a few nanometers wide [19]) which allows to reduce the CNFETs core size without loosing the transistor behaviour nor encountering the same limitations as in silicon.

The problem of the contacts remains the main limitation for molecular electronics.

Indeed the conductance of a single molecule is given by the Landauer formula [46]:

$$G = \frac{2e^2}{h} \int T(E)M(E) \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE \quad (0.1)$$

where T is the transparency (at the energy E) of the contacts which are supposed to be identical, $M(E)$ is the number of conducting channels at the energy E and f is the Fermi function and the spin degeneracy corresponds to the factor 2. This expression is simple for CNTs as nanotubes have only 2 conduction channels at any temperature :

$$G = \frac{4e^2}{h}T(E_F) = 4T(E_F) [26k\Omega]^{-1} \quad (0.2)$$

when assuming the contact transparency is the same for each channel and does not depend on the energy. The challenge is to obtain the best contact transparency to reduce the influence of the nature of the contacts in this expression. However one can reduce the contact resistance by engineering the devices, but it will never be lower than the theoretical quantum access resistance : the adaptation resistance related to the electrons entering a low dimensionality system with a discrete number of conduction channels that are filled following the Pauli principle (6.5 k Ω for the nanotubes as they have two conduction channels).

The control of the metal/nanotube barriers is then decisive for improvement and reproducibility of CNFETs. The Schottky barrier profile depends on the work function of the metallic electrode. Adjusting the material allows to reduce the barrier height and consequently the contact resistance. It has been demonstrated that using palladium electrodes allows to suppress the barriers and leads to purely ohmic injection, thus reaching the high transparency limit [43]. Our CNFETs have transparencies of about 1-10% which is lower than for post-contacted nanotubes [43]. However, these values are still high for the connection is realized via self-assembly and without any post treatment nor noble metal contacting. We have further investigated the physicochemical nature of the metal-nanotube interface

by X-ray Photo-Spectroscopy (XPS). Spectra indicate the presence of *in-situ* synthesized carbide which has a lower work function than pure Ti and could lead to lower contact resistances [20, 39].

Molecular electronics has then to deal with contact resistances which is part and parcel of it. However, it is still possible to probe the CNT intrinsic transport properties when cooling.

Charge transfer and detection in CNFETs

The field effect mainly depends on the contact nature, however, the local environment of the connected nanotube plays a role as well. Indeed, the field effect of every circuit exhibits an hysteretical behaviour at any temperature. It is however strongly reduced at low temperature or in vacuum and disappears when applying a gate voltage on both top and back gates. It is also possible to reverse the hysteresis direction by using the top gate only. We attribute this hysteretical behaviour to charge transfer between the conducting nanotubes and close interface traps, which has already been observed on CNFETs involving *ex-situ* grown SWNTs [47, 48] and MWNTs [49]. The gate-induced electric field is maximum in the SWNT vicinity because of the electric field-lines concentration around the nanotube. The resulting electric field reaches 1 V.nm^{-1} , which is over the breakdown field of SiO_2 [50] and thus strong enough for a field extraction of charges. These trapped charges are responsible for the observed hysteresis in the gate dependence of the transconductance [47, 49]. The hysteresis loop direction confirms that for positive gate voltages electrons are extracted from the SWNTs into the traps whereas holes are trapped for negative gate voltages [51, 52].

Hysteresis can be turned to good account to prepare room temperature memory elements [53].

The CNTs great sensitivity to their local electrostatic environment opens possibilities for very small electric charge detection. This electrometer capability along with the previously described hysteretical charge transfer mechanism have been combined to realize memory elements. We have thus implemented completely self-assembled single-electron memories based on carbon nanotubes.

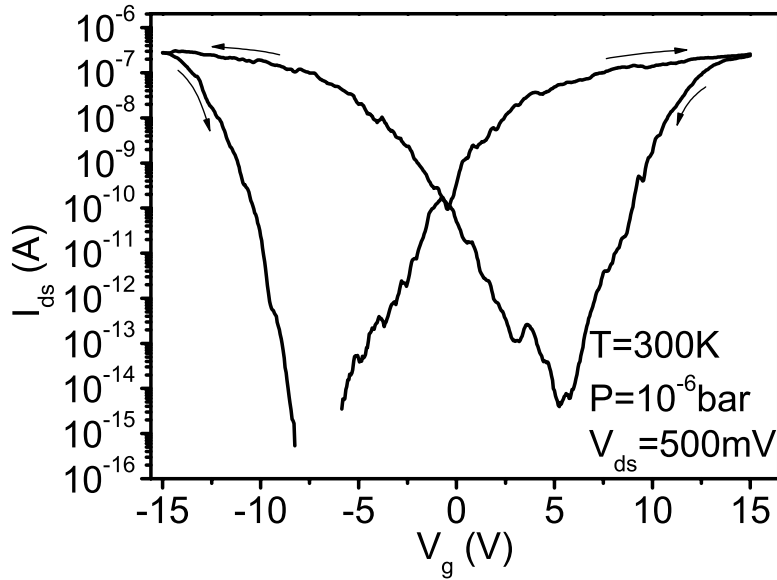


FIG. 0.11: Charge transfer in CNFET.

The field effect is symmetric for positive and negative gate voltages : both "n" and "p" branches are visible which is characteristic of an ambipolar field effect. The field effect depends on the gate voltage sweep direction which features a strong hysteresis (as shown by the arrows).

In this purpose, charge trapping has to be under control in the Coulomb block-

ade regime : at low temperature, electrostatic interactions allow to store charges one by one in islands close to a conductor [54]. We have integrated calibrated gold beads in our devices that play the role of nanometric floating dots trapping charges with a predictable behaviour : the beads are monodisperse in diameter which is of 10 or 30 nm, and they are soluble in water giving colloidal gold. To perform the implementation of these memories, we have developed a large scale sequential self-assembly process leading to completely self-assemble single electron nanotube memories and robust enough to fabricate 250,000 devices in parallel. This 2-step process (a "dry" step first and then a "wet" one) is performed on a two inches wafer which is pre-patterned with deep UV lithography. The "dry" self-assembly step consists in growing and connecting the CNTs by the HFCVD technique presented earlier. The three thousands of so-prepared self-assembled CNFETs are then functionalized with a diluted APTS solution (3-AminoPropylTriethoxySilane) that leads to a positively charged surface ("wet" step). The colloidal gold is dispersed on the device and self-assemble on the charged surface (Fig.0.12 inset). A top gate is finally evaporated over a 100 nm thick parylene conformal film in which the nanotubes are embedded (Fig.0.9). Moreover parylene tight coating encapsulates the nanotubes and reduces the influence of adsorbates and atmosphere change in the nanotube vicinity that could induce parasitic conductivity fluctuations.

We have measured these self-assembled encapsulated memory devices at different temperatures. At low temperature, the field effect exhibits steps (Fig.0.12) related to charge transfer between the nanotube and the gold bead. The charge stored in the bead modifies the nanotube local electrostatic environment and thus induces a conductivity jump. The

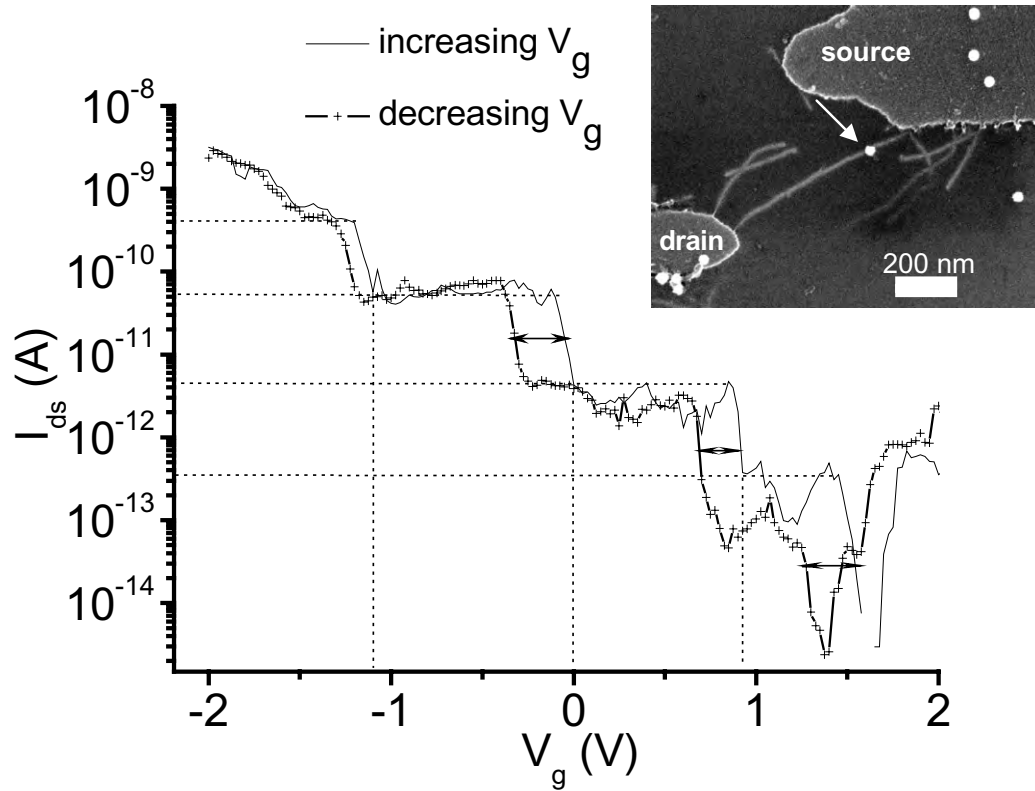


FIG. 0.12: Single electron memory based on carbon nanotubes and implemented by sequential self-assembly.

Graph of the gate voltage dependence of the drain-source current at 2.33 K for $V_{ds}=1$ V. The nanotubes are functionalised with self-assembled calibrated gold beads (diameter = 30 nm, as shown on the SEM micrograph in inset) and then, covered with a 100nm thick conformal parylene film. Both top and back gates are polarised. The field effect exhibits regularly spaced steps (marked by dotted lines for the decreasing V_g sweep only for the sake of clarity). These steps correspond to charge transfer between the nanotubes and the gold traps. Charge trapping is not symmetrically reversible but occurs with an hysteresis (shown by the double arrows), thus behaving as a single-electron memory.

transfer occurs at regularly spaced V_g corresponding to the charging energy necessary to add or remove an electron from the bead. This is characteristic of electrons trapped one by one [54]. Because Coulomb blockade dominates in this regime, single electrons transit between the channel (the CNT) and the floating dot (the gold bead) through a thick junction (either multiple tunnel junctions or a Fowler-Nordheim field emission barrier). For a 30 nm diameter bead, this charging energy is of 15 meV which allows to run the device up to 180 K. However this charge trapping is not symmetrically reversible : the charging/decharging of the trap does not occur at the same V_g (see double arrows in fig.0.12). The induced hysteresis allows to store charges in the gold island [54, 55]. The CNFET acts as an electrometer probing the charge present on the bead. In the threshold region, we have seen that the CNFET answer is logarithmic : $\Delta \log(I_{ds}) = \frac{\Delta V_g}{S}$. Each current step is of about 1 decade high : $\Delta \log(I_{ds})$ is then constant and approximately equal to 1 decade which implies that ΔV_g is constant as well (which is effectively the case). This confirms the fact that charge transfers are quantized.

This experiment implements the first demonstration of successful integration on a wafer level of self assembled single electron memories working at helium temperatures. These memories perform single charge detection with high accuracy and could be optimized so that they could operate up to room temperature.

Coulomb blockade and quantum confinement in CNFETs

The temperature dependence of the CNFETs characteristics reveals the strong influence of the contacts. Electron transport in a CNFET is dominated by the Schottky barriers at the metal/nanotube interface and is then strongly dependent on the nanotube wiring. Is it then possible to observe intrinsic properties of the nanotubes which are not a consequence to the invasive contacts?

Probing the linear response of the circuits (either semiconducting or metallic) at very low temperature reveals another features. At 30 mK and low bias ($|V_{ds}| \leq 100\text{mV}$) the circuit is mostly insulating and narrow current peaks appear with a local periodicity in terms of the gate voltage. These are characteristics of electron transport dominated by Coulomb blockade. Lowering the temperature corresponds to reducing the electron energy scattering on both sides of the Fermi energy ($E_c \gg k_B T$) and electrons cannot transit over the potential barriers along the nanotube (Fig. 0.13 c)). We observed the opening of a gap corresponding to this Coulomb blockade. These barriers are induced by defects or adsorbed impurities along the nanotube which cut it into multiple portions. For given values of V_g and/or V_{as} , the Fermi level is electrostatically modified so that electrons can transit over the barriers. A current peak occurs then (Fig.0.13 b)), featuring the passing over of one electron. The electron transfers through these barriers obey to local electrostatic configuration as in series of single electron transistors. Thus mapping the current with bias and gate voltages give rise to features that are reminiscent to the so called Coulomb blockade diamonds (Fig.0.13 e)).

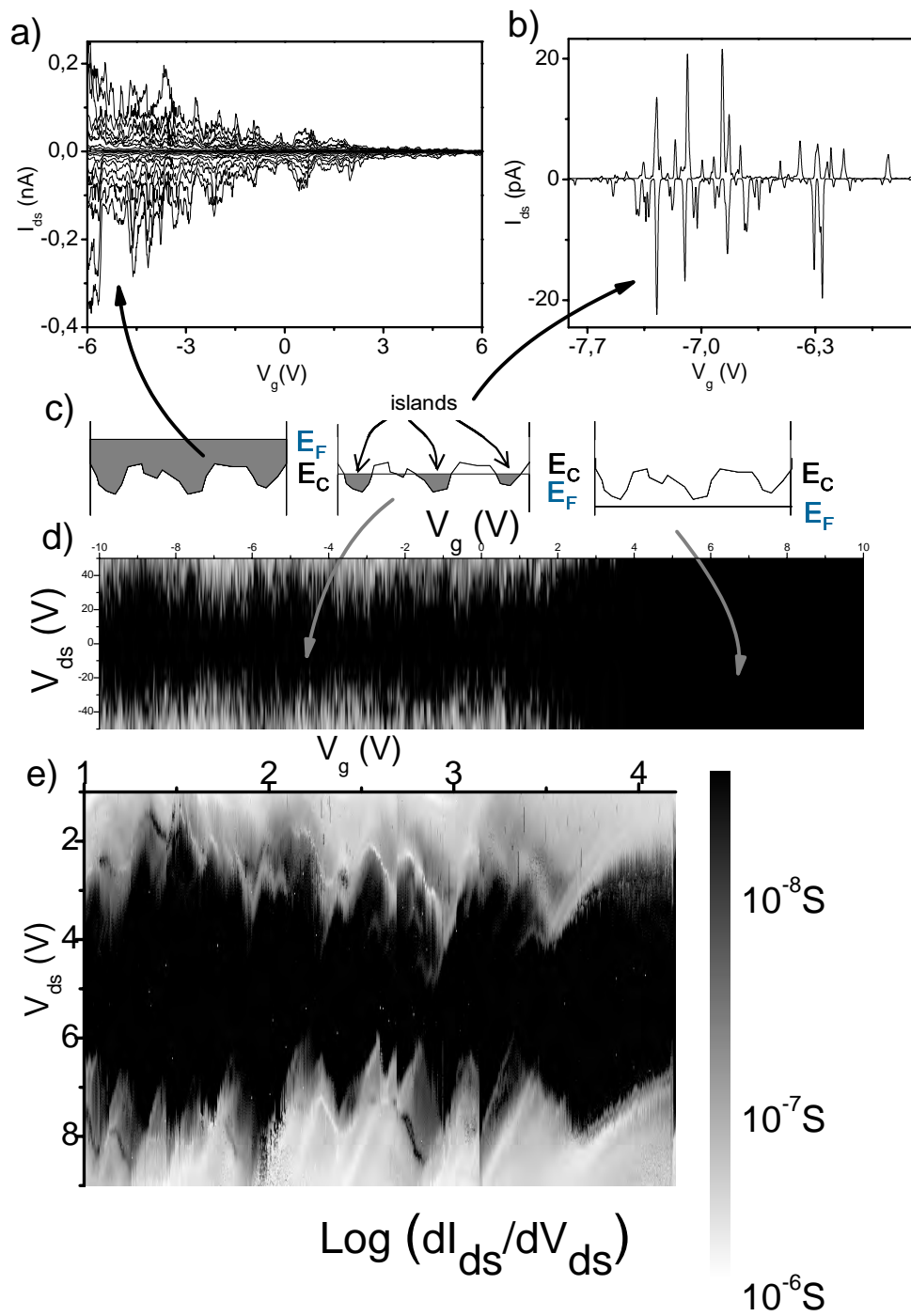


FIG. 0.13: Coulomb blockade in CNFETs

a) Drain-source current versus gate voltage at 4.2 K and for $V_{ds} = +10$ to -10 mV with a -3 mV step. Current peaks occur at given V_g that are correlated between the traces and are superimposed on the field effect. This is characteristic of Coulomb blockade. For negative V_g , the device is conducting due to the field effect and Coulomb blockade does not dominate any more.

b) Same graph for a different device at 4.2 K for $V_{ds} = \pm 10$ mV in the subthreshold region. The CNFET is blocked and only the Coulomb blockade peaks are observed.

c) Schematic view of the potential barriers for different Fermi levels. At low temperature, the Fermi function is not much broadened, thus when it is lower than the potential barriers, then no current flow (right sketch and d)). When increasing electrostatically the Fermi energy with the gate, then some electrons can transit for given gate voltage corresponding to the barriers heights (middle sketch and b-d-e). This is the Coulomb blockade regime. For large gate voltages, the Fermi level is higher than any barrier due to the field effect and the current flows continuously (left sketch and a)).

d) Colour scale map of a CNFET current with respect to bias and gate voltages at 4.2 K : the logarithm of the current is plotted in colours so that green corresponds to zero current regions and red to conducting ones. For gate voltages over 3 V, no current flows through the device because the Fermi level is lower than the potential barriers.

e) Greyscale map of a CNFET differential conductance with respect to bias and gate voltages at 4.2 K : the logarithm of the differential conductance is plotted in grey scale so that black corresponds to zero current regions and white to conducting ones. Alternation of conducting and non-conducting regions is characteristic of Coulomb blockade over barriers along the nanotube. The observed features are reminiscent to the Coulomb diamonds encountered on the stability diagram of a single electron transistor. The non-periodicity of the Coulomb diamonds features transport along a multiple junctions system due to a distribution of potential barriers along the nanotubes which are revealed by lowering the temperature.

In this regime electron transport along the nanotubes is probed and the contacts do not dominate any more. Defects along the nanotube itself limit the electron transport and become preponderant with respect to the metal nanotube contacts. The non periodicity of the stability diagram (Fig.0.13) is due to the presence of multiple junctions in series [56] which complexify the peaks recurrence [57]. In our devices, the stability diagram corresponds to transport through portions of nanotubes of about 100 nm long and with a charging energy of about 300 meV.

Focussing on a single diamond region (Fig.0.14) reveals a fine structure made up with an alternation of parallel conducting and non-conducting bands along the diamond side. They feature the consecutive filling of non degenerated molecular states. Conduction of one electron occurs when the transition into an empty state is possible.

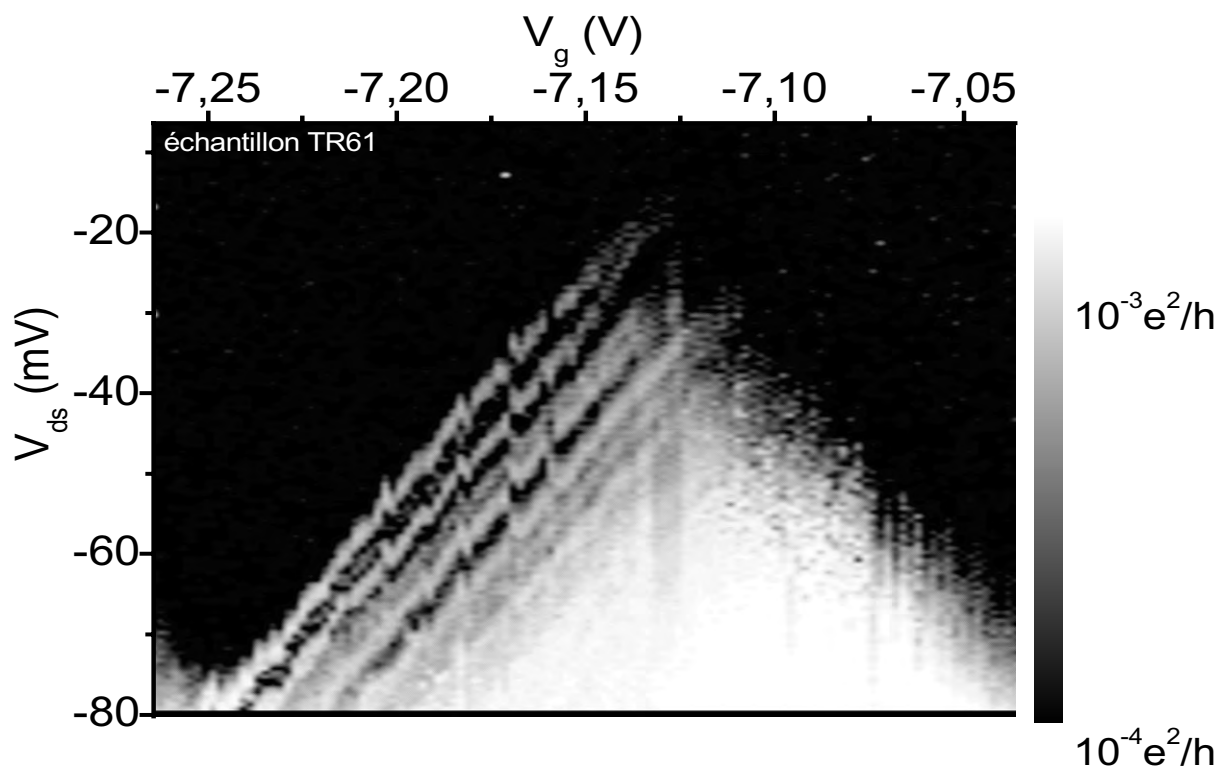


FIG. 0.14: Quantum confinement in a carbon nanotube. *The differential conductance logarithm of a CNFET at 70 mK is plotted in grey scale versus V_{ds} and V_g (black corresponds to zero current regions and white to conducting ones). This plot corresponds to a single diamond feature of Coulomb blockade in a CNFET. Lines along the conducting regions correspond to probing molecular excited states.*

At present there are still two possible interpretations. The first one would be to consider a quantum box along the nanotube within which the energy levels are quantized. The levels are discrete and electrons can transit one by one when an empty level enters the transport window [58].

The second interpretation would be to consider phonon energy levels instead of electron ones. The parallel bands then correspond to the emission or absorption of a phonon induced by electrons of given energies matching the quantized phonon spectrum transition energies [59].

In both cases, electron transport in the linear regime at very low temperature probes intrinsic molecular states : the vibrational or the electronic ones.

It is not yet confirmed whether CNFETs could ever be the future of logic gates. However, they show amazing possibilities to realize sensors with increased performances. For example, functionalising nanotubes with specific molecules could allow the single molecule detection, leading to yet unreached detection levels [60].

Interesting fundamental phenomena occur in suspended nanotubes : the phonons can interact with electrons which is implemented in Nano Electro Mechanical Sensors (NEMS) [61, 59].

Moreover, these nanoscale objects allow to implement single electron devices running up to high temperature. Thus, Single Electron Transistors (SETs) have been built up using a gold island and CNT leads [62, 63]. These devices act as electrometers which can detect down to the single quantum of charge.

We have developed a full batch process to self-assemble carbon-nanotube-based devices. It is robust enough to be scalable and to be implemented for various architectures. This process has allowed us to successfully realise a batch of operating self-assembled single electron memories. These devices can be optimized (in terms of dot size and coupling to the nanotube) so that these memories can operate up to room temperature. Moreover the

active core of these devices is completely built *via* self-assembly which allows large scale integration of nanoscale objects.

Such a self-assembly of CNT devices could then be implemented in general purpose electronics.

References

- [1] Niemeyer, C. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 4128–4158 (2001).
- [2] Tour, J. M. *Molecular electronics: commercial insights, chemistry, devices, architecture and programming*. World Scientific, Singapore, (2003).
- [3] Reed, M. A., Zhou, C., Muller, C. J., Burgin, T. P., and Tour, J. M. *Science* **278**, 252–254 (1997).
- [4] Park, J., Pasupathy, A. N., Goldsmith, J. I., Chang, C., Yaish, Y., Petta, J. R., Rinkoski, M., Sethna, J. P., Abrua, H. D., McEuen, P. L., and Ralph, D. C. *Nature* **417**, 722–725 (2002).
- [5] Liang, W., Shores, M. P., Bockrath, M., Long, J. R., and Park, H. *Nature* **417**, 725–729 (2002).
- [6] Collier, C. P., Mattersteig, G., Wong, E. W., Luo, Y., Beverly, K., Sampaio, J., Raymo, F. M., Stoddart, J. F., and Heath, J. R. *Science* **289**, 1172–1175 (2000).
- [7] Kuekes, P. J. and Williams, R. S. United States patent number US6,256,767 B1, July (2001).
- [8] Winfree, E., Liu, F., Wenzler, L. A., and Seeman, N. C. *Nature* **394**, 539–544 (1998).

- [9] Zheng, M., Jagota, A., Strano, M. S., Santos, A. P., Barone, P., Chou, S. G., Diner, B. A., Dresselhaus, M. S., Lean, R. S. M., Onoa, G. B., Samsonidze, G. G., Semke, E. D., Usrey, M., and Walls, D. J. *Science* **302**, 1545–1548 (2003).
- [10] Williams, K. A., Veenhuizen, P. T. M., de la Torre, B. G., Eritja, R., and Dekker, C. *Nature* **420**, 761 (2002).
- [11] Mintmire, J. W., Dunlap, B. I., and White, C. T. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 631–634 (1992).
- [12] Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M. S. *Phys. Rev. B* **46**, 1804–1811 (1992).
- [13] Iijima, S. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
- [14] Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M. S. *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2204–2206 (1992).
- [15] Tans, S. J., Verschueren, A. R. M., and Dekker, C. *Nature* **393**, 49–52 (1998).
- [16] Martel, R., Schmidt, T., Shea, H. R., Hertel, T., and Avouris, P. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2447–2449 (1998).
- [17] Bachtold, A., Hadley, P., Nakanishi, T., and Dekker, C. *Science* **294**, 1317–1320 (2001).
- [18] Javey, A., Kim, H., Brink, M., Wang, Q., Ural, A., Guo, J., McIntyre, P., McEuen, P. L., Lundstrom, M., and Dai, H. *Nature Materials* **1**, 241–246 (2002).
- [19] Heinze, S., Tersoff, J., Martel, R., Derycke, V., Appenzeller, J., and Avouris, P. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 106801 (2002).
- [20] Martel, R., Derycke, V., Lavoie, C., Appenzeller, J., Chan, K. K., Tersoff, J., and Avouris, P. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 256805 (2001).

- [21] Collins, P. G., Bradley, K., Ishigami, M., and Zettl, A. *Science* **287**, 1801–1804 (2000).
- [22] Bradley, K., Gabriel, J.-C. P., Briman, M., Star, A., and Grüner, G. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 218301 (2003).
- [23] Kong, J., Franklin, N. R., Zhou, C., Chapline, M. G., Peng, S., Cho, K., and Dai, H. *Science* **287**, 622–625 (2000).
- [24] Besteman, K., Lee, J.-O., Wiertz, F. G. M., Heering, H. A., and Dekker, C. *Nano Lett.* **3**, 727–730 (2003).
- [25] Misewich, J. A., Martel, R., Avouris, P., Tsang, J. C., Heinze, S., and Tersoff, J. *Science* **300**, 783–786 (2003).
- [26] Freitag, M., Martin, Y., Misewich, J. A., Martel, R., and Avouris, P. *Nano Lett.* **3**, 1067–71 (2000).
- [27] Avouris, P., Hertel, T., Schmidt, T., Shea, H. R., and Walkup, R. E. *Appl. Surf. Sci.* **141**, 201–209 (1999).
- [28] Rao, S. G., Huang, L., Setyawan, W., and Hong, S. *Nature* **425**, 36–37 (2003).
- [29] Cassell, A. M., Franklin, N. R., Tomblor, T. W., Chan, E. M., Han, J., and Dai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 7975–7976 (1999).
- [30] Choi, K. H., Bourgoïn, J. P., Auvray, S., Esteve, D., Duesberg, G. S., Roth, S., and Burghard, M. *Surf. Sci.* **462**, 195–202 (2000).
- [31] Keren, K., Krueger, M., Gilad, R., Ben-Yoseph, G., Sivan, U., and Braun, E. *Science* **297**, 72–75 (2002).
- [32] Dai, H., Kong, J., Zhou, C., Franklin, N., Tomblor, T., Cassell, A., Fan, S., and Chapline, M. *J. Phys. Chem. B* **103**, 11246–11255 (1999).

- [33] Franklin, N. R., Wang, Q., Tomblor, T. W., Javey, A., Shim, M., and Dai, H. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 913–915 (2002).
- [34] Homma, Y., Kobayashi, Y., Ogino, T., and Yamashita, T. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2261–2263 (2002).
- [35] Chen, Y., Ohiberg, D. A. A., Li, X., Stewart, D. R., Williams, R. S., Jeppesen, J. O., Nielsen, K. A., Stoddart, J. F., Olynick, D. L., and Anderson, E. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1610–1612 (2003).
- [36] Bonnot, A. M., Deldem, M., Beaugnon, E., Fournier, T., Schouler, M. C., and Mermoux, M. *Diamond and related materials* **8**, 631 (1999).
- [37] Bonnot, A. M., Séméria, M. N., Boronat, J. F., Fournier, T., and Pontonnier, L. *Diamond and related materials* **9**, 852 (2000).
- [38] Marty, L., Bouchiat, V., Bonnot, A. M., Chaumont, M., Fournier, T., Decossas, S., and Roche, S. *Micro. Engin.* **61-62**, 485–489 (2002).
- [39] Zhang, Y., Ichihashi, T., Landree, E., Nihey, F., and Iijima, S. *Science* **285**, 1719–1722 (1999).
- [40] Marty, L., Bouchiat, V., Naud, C., Chaumont, M., Fournier, T., and Bonnot, A. M. *Nano Lett.* **3**, 1115–1118 (2003).
- [41] Sze, S. M. *Physics of semiconductor devices*. Wiley, New York, (1981).
- [42] Frank, S., Poncharal, P., Wang, Z. L., and de Heer, W. A. *Science* **280**, 1744–1746 (2000).
- [43] Javey, A., Guo, J., Wang, Q., Lundstrom, M., and Dai, H. *Nature* **424**, 654–657 (2003).

- [44] Marty, L., Naud, C., Chaumont, M., Bonnot, A. M., Fournier, T., and Bouchiat, V. In *2003 Third IEEE conference on nanotechnology : IEEE NANO 2003*, volume 2, 240, (2003).
- [45] Appenzeller, J., Knoch, J., Derycke, V., Martel, R., Wind, S., and Avouris, P. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 126801 (2002).
- [46] Datta, S. *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge University Press, Cambridge, (1995).
- [47] Cui, J. B., Sordan, R., Burghard, M., and Kern, K. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3260–3262 (2002).
- [48] Kim, W., Javey, A., Vermesch, O., Wang, Q., Li, Y., and Dai, H. *Nano Lett.* **3**, 193–198 (2003).
- [49] Yoneya, N., Tsukagoshi, K., and Aoyagi, Y. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2250–2252 (2002).
- [50] Katz, H. E., Hong, X. M., and Dodabalapur, A. *J. Appl. Phys.* **91**, 1572–1576 (2002).
- [51] Fuhrer, M. S., Kim, B. M., Dürkop, T., and Britlinger, T. *Nano Lett.* **2**, 755–759 (2002).
- [52] Vanheusden, K., Warren, W. L., Devine, R. A. B., Fleetwood, D. M., Schwank, J. R., Shaneyfelt, M. R., Winokur, P. S., and Lemnios, Z. *J. Nature* **386**, 587–589 (1997).
- [53] Choi, W. B., Chae, S., Bae, E., Lee, J.-W., Cheong, B.-H., Kim, J.-R., and Kim, J.-J. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 275–277 (2003).
- [54] Futatsugi, T., Nakajima, A., and Nakao, H. *FUJITSU Sci. Tech. J.* **34**, 142–152 (1998).
- [55] Yano, K., Ishii, T., Sano, T., Mine, T., Murai, F., Hashimoto, T., Kobayashi, T., Kure, T., and Seki, K. In *Proceedings of the IEEE*, volume 87, 633–651, (1999).

- [56] Tilke, A., Blick, R. H., Lorenz, H., and Kotthaus, J. P. *J. Appl. Phys.* **89**, 8159–8162 (2001).
- [57] Ruzin, I. M., Chandrasekhar, V., Levin, E. I., and Glazman, L. I. *Phys. Rev. B* **45**, 13469–13479 (1992).
- [58] Tarucha, S., Austing, D. G., Honda, T., van der Hage, R. J., and Kouwenhoven, L. P. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3613–3616 (1996).
- [59] Jarillo-Herrero, P. work in progress.
- [60] Star, A., Gabriel, J.-C. P., Bradley, K., and Grüner, G. *Nano Lett.* **3**, 459–463 (2003).
- [61] Fennimore, A. M., Yuzvinsky, T. D., Han, W.-Q., Fuhrer, M. S., Cumings, J., and Zettl, A. *Nature* **424**, 408–410 (2003).
- [62] Postma, H. W. C., Teepen, T., Yao, Z., Grifoni, M., and Dekker, C. *Science* **293**, 76–79 (2001).
- [63] Thelander, C., Magnusson, M. H., Deppert, K., and Samuelson, L. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2106 (2001).

Introduction

L'électronique moléculaire

La fabrication industrielle des circuits intégrés met aujourd'hui en jeu une série de procédés parfaitement contrôlés (tels que les lithographies optique et électronique, le dépôt de couches minces, la gravure plasma ou chimique). Toutes ces techniques consistent à élaborer les dispositifs "par le haut" à partir de matériaux massifs et sont dites "top-down". L'industrie de la microélectronique a développé ces procédés à très grande échelle pour produire en masse des transistors standards dont les dimensions atteignent 120 nm de longueur de canal et 2 nm d'épaisseur d'oxyde de grille. La prochaine génération de transistors ayant une longueur de canal de 30 nm seulement, actuellement en développement chez Intel, est prévue à l'horizon 2005.

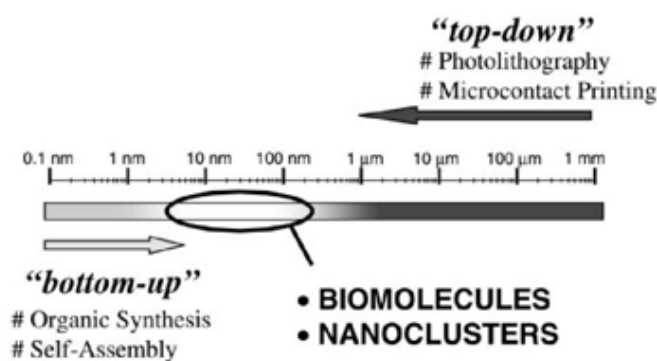


FIG. 0.1: Approches "bottom-up" et "top-down".

L'approche top down consiste à tailler les éléments du circuit dans le matériau massif tandis que l'approche "bottom-up" construit pas à pas ces divers constituants avec des éléments (sub-) nanométriques. Toutefois ces deux concepts convergent vers des tailles limites de circuits communes, dans la gamme de la dizaine de nanomètres [1].

Réduire encore ces paramètres mène à des dimensions de l'ordre de la molécule, voire de l'atome. Cette transition vers une nanoélectronique s'avère délicate puisque pour un dispositif de cette taille, le moindre défaut atomique se répercute sur les propriétés de l'ensemble du système. D'autre part, la physique qui entre alors en jeu fait intervenir de nouvelles limitations d'origine quantique. Par exemple, l'épaisseur minimale possible pour l'oxyde de grille est déterminée par les courants de fuite induits par effet tunnel.

Une alternative possible pour repousser les limites de la miniaturisation consiste à construire les dispositifs "par le bas" en assemblant une à une les briques élémentaires qui les constituent (comme les atomes et les molécules), dans une approche dite "bottom-up" (Fig. 0.1). Ainsi, on peut tirer avantage de l'immense variété et de la perfection structurale d'objets désormais maîtrisés par les chimistes. Les molécules peuvent réaliser des fonctions d'une grande complexité sans présenter aucun défaut [1, 2] et tout en étant synthétisées par les chimistes avec des taux de pureté quasi-absolue. Les molécules biologiques permettent également de réaliser des fonctions complexes : par exemple, les enzymes sont capables de fixer et modifier une unique molécule qui leur est spécifique (comme c'est le cas pour l'amylase, enzyme agissant uniquement sur l'amidon), ou encore deux brins d'ADN ne vont s'apparier que s'ils présentent des séquences de bases parfaitement complémentaires.

On peut de cette manière mettre au point des circuits dont l'élément actif est une molécule unique [3], voire un seul atome [4, 5], ouvrant ainsi la voie au développement d'une électronique moléculaire (aussi appelée "moletronics"). C'est en 1997 que Reed *et al.* [3] ont mesuré pour la première fois la conductance d'une molécule unique. Les molécules en question, du benzene-1, 4-dithiolate, sont auto-alignées verticalement en une monocouche

chimisorbée sur des électrodes d'or. Les électrodes sont ensuite rapprochées par la technique dite de la jonction "à cassure" jusqu'à mesurer une courbe courant-tension reproductible et en accord avec un transport d'électrons au travers d'une assemblée d'un petit nombre de molécules, voire d'une molécule unique.

Un point important est que le transport électronique dans des molécules n'obéit pas aux mêmes mécanismes que dans les matériaux massifs où les électrons du réseau cristallin à trois dimensions se propagent sous forme d'une onde de Bloch. Dans le cas des molécules, le transport électronique s'effectue par l'intermédiaire des orbitales moléculaires et sonde alors les niveaux quantiques moléculaires et atomiques. Par exemple, un circuit basé sur une molécule organo-métallique unique a été réalisé par le groupe de Mac Euen à Cornell en 2002 [4]. La molécule impliquée dans cette expérience est composée d'un atome de cobalt central relié par des liaisons covalentes à deux ligands polypyridyl isolants et eux-mêmes connectés par chimisorption à des électrodes d'or par des groupes thiols, comme c'est le cas dans l'expérience de Reed *et al.*. Les électrons transitent par effet tunnel d'une des électrodes vers le coeur de la molécule hybridé avec l'atome de cobalt, puis vers l'autre électrode. L'atome de cobalt joue alors le rôle de point quantique. Le transport électronique à travers ce système formé d'un îlot relié à deux jonctions tunnel met alors en jeu des effets Kondo ou du blocage de Coulomb selon la nature du couplage ligands-électrodes. Ce dispositif se comporte comme un "transistor à un atome" et permet de sonder électriquement les niveaux quantiques d'un atome unique (le cobalt central) de façon analogue aux sondes photoniques de physique atomique. Les points quantiques qui étaient jusqu'alors formés par des techniques "top-down" à partir de gaz bidimensionnel d'électrons dans des hétérostructures de GaAs (et

très justement dénommés "atomes artificiel") sont désormais incarnés par des atomes à proprement parler placés par technique bottom-up.

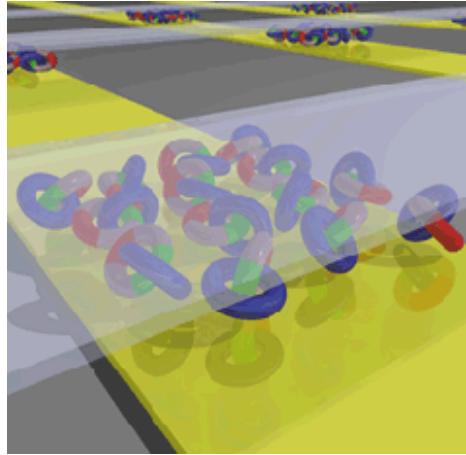


FIG. 0.2: Vue d'artiste d'une mémoire moléculaire à base de caténanes. *Ces mémoires sont réalisées par auto-assemblage d'une monocouche de caténanes sur des électrodes d'or parallèles. Un second réseau d'électrodes est ensuite déposé perpendiculairement au premier par dessus les molécules. On obtient ainsi une matrice aux noeuds de laquelle les molécules sont connectées aux électrodes. Les caténanes permettent ici de stocker des informations codées par la configuration spatiale des molécules qui est modifiable électrostatiquement [6].*

D'autres démonstrateurs mettant à profit les propriétés intrinsèques de molécules ont été validés ; parmi eux, un élément mémoire qui tire partie des propriétés des caténanes [6] : selon leur potentiel d'oxydo-réduction, ces molécules existent sous deux configurations spatiales différentes. Ainsi, il est possible de contrôler la transition d'une configuration à l'autre par le potentiel électrostatique local (sans avoir besoin d'aucune grille puisqu'il suffit d'une impulsion sur la tension de polarisation), ce qui modifie la conductance électrique de ces molécules de façon bi-stable. Il est alors possible d'utiliser cette transition pour stocker de l'information dans les molécules utilisées comme points mémoire. Il est à noter que la réalisation de ce dispositif nécessite une configuration des électrodes lui étant dédiée,

à savoir la réalisation de deux plans d'électrodes parallèles avec les molécules intercalées verticalement en une monocouche entre les deux réseaux perpendiculaires (Fig. 0.2). Cette architecture dite "crossbar" a été pensée sur mesure afin de permettre l'intégration d'une monocouche de caténanes, mais aussi afin d'être tolérante aux défauts pouvant survenir lors de la réalisation du réseau d'électrodes [7]. Pour permettre de s'adapter à des propriétés physico chimiques nouvelles, l'intégration moléculaire impose des contraintes particulières et nécessite de penser une architecture propre à chaque configuration, avec les matériaux qui lui sont adaptés.

L'électronique, en s'ouvrant sur la chimie, offre d'autres promesses : par exemple peut-on tirer parti de la puissance et de la complexité des processus régissant les interactions entre molécules biologiques ? Intégrer des molécules biologiques dans des circuits logiques pourrait révolutionner l'électronique en apportant par exemple leurs propriétés de reconnaissance moléculaire spécifique (en utilisant des enzymes ou encore des antigènes associés à un virus unique) et d'auto-assemblage. Ainsi, l'ADN est intensivement étudié pour ses propriétés d'assemblage sélectif : l'appariement de deux brins d'ADN de séquences de nucléotides complémentaires permet de réaliser des structures assemblées telles que des formes géométriques tridimensionnelles parfaitement contrôlées (cubes, octaèdres tronqués) ou des cristaux 2D, grâce au contrôle de ces séquences par les biochimistes [8]. De plus, elle permet de réaliser des assemblages hybrides, comme par exemple un marquage de nanotubes de carbone pour discriminer les différents diamètres [9], ou encore pour leur fonctionnalisation en vue de détecter certaines séquences d'ADN [10].

Les molécules et biomolécules offrent bien plus qu'une simple reproduction de

l'électronique du silicium à une plus petite échelle, elles ouvrent la voie à de nouvelles fonctions électroniques de circuits, voire à une nouvelle façon de concevoir la logique et le calcul.

De plus, on compte parmi elles de longues chaînes moléculaires, structures très attractives pour étudier les particularités du transport électronique à une dimension, et plus adaptées pour répondre au défi technologique de la connection au monde macroscopique. Toutefois, la plupart de ces polymères unidimensionnelles subissent une transition de Peierls, c'est à dire une dimérisation modifiant la configuration spatiale de la molécule et la rendant plus stable énergétiquement. Cette transition entraîne l'ouverture d'un gap au niveau de Fermi, la molécule devient alors isolante (c'est le cas par exemple pour le polyacétylène).

Parmi les molécules unidimensionnelles, les nanotubes de carbone (CNT) possèdent des liaisons covalentes entre atomes de carbone qui comptent parmi les plus fortes, et une structure tubulaire qui leur confère une résistance à la transition de Peierls à température ambiante [11, 12]. C'est une des multiples raisons qui portent les CNT sur le devant de la scène de l'électronique moléculaire.

L'électronique du nanotube de carbone unique

Depuis leur découverte en 1991 par Iijima [13], les nanotubes de carbone ont été largement caractérisés et se sont avérés très prometteurs pour le développement de la nanoélectronique.

On peut se représenter un CNT comme un cylindre formé de feuilles de graphène enroulées sur elles-mêmes de façon concentrique (Fig. 0.3). Un unique plan de graphène

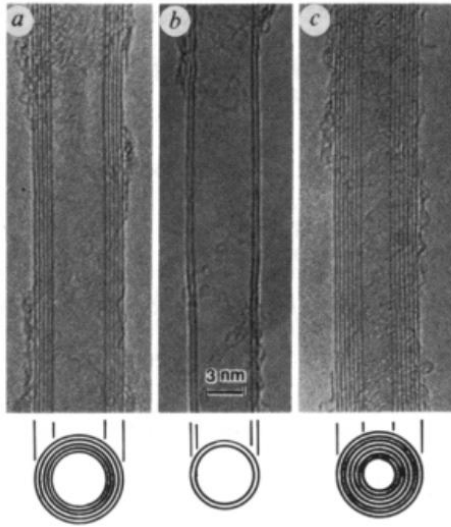


FIG. 0.3: Premières observations de nanotubes de carbone.

Micrographies de microscopie électronique en transmission de MWNT avec différents nombres de parois (5 pour a), 2 pour b) et 7 pour c)). Les parois concentriques ainsi que le canal central parallèles à l'axe du nanotube sont clairement visibles [13].

donne par cette opération un nanotube de carbone monoparoi (SWNT) et plusieurs plans un nanotube de carbone multiparoi (MWNT). Le diamètre des SWNT est de l'ordre du nanomètre et leur longueur atteint communément le micron, le rapport d'aspect (rapport entre la longueur et le diamètre) atteint donc une valeur élevée de l'ordre de 1 000. Dans le cas des MWNT, le diamètre dépend du nombre de parois et peut atteindre plusieurs dizaines de nanomètres.

Le vecteur d'onde électronique est quantifié dans le plan perpendiculaire à l'axe du SWNT, faisant des SWNT de véritables conducteurs unidimensionnels. Pour les MWNT, le transport électronique par saut entre les parois concentriques du nanotube peut également entrer en jeu.

Tout comme leur structure, leurs propriétés électroniques se déduisent de celles

du graphène. Le graphène est un semi-métal (c'est à dire un semiconducteur de gap nul dans certaines directions de la première zone de Brillouin) avec deux canaux de conduction. Selon la direction du plan selon laquelle on l'enroule, un gap dans le diagramme de bandes d'énergie va s'ouvrir ou non. On obtient alors un CNT soit métallique, soit semiconducteur et de gap inversement proportionnel à son diamètre [14]. Les propriétés électroniques des nanotubes sont donc directement liés à leur chiralité.

La brique de base de tout circuit logique est le transistor. Mettre au point un transistor moléculaire est donc le premier pas vers une électronique moléculaire. Dans quelle mesure les CNT sont-ils capables de commuter le courant et d'être intégrés comme élément de base d'un transistor ?

Les premiers transistors à effet de champ (FET) dans lesquels le SWNT joue le rôle de canal nanométrique datent de 1998 (Fig. 0.4) [15, 16]. Par la suite, l'optimisation du couplage de la grille a permis de réaliser de façon reproductible des transistors à effet de champ à base de nanotubes de carbone (CNFET) ayant suffisamment de gain pour être intégrés dans des circuits logiques à base d'inverseurs [17, 18] dépassant même les performances des transistors à base de silicium actuels [19].

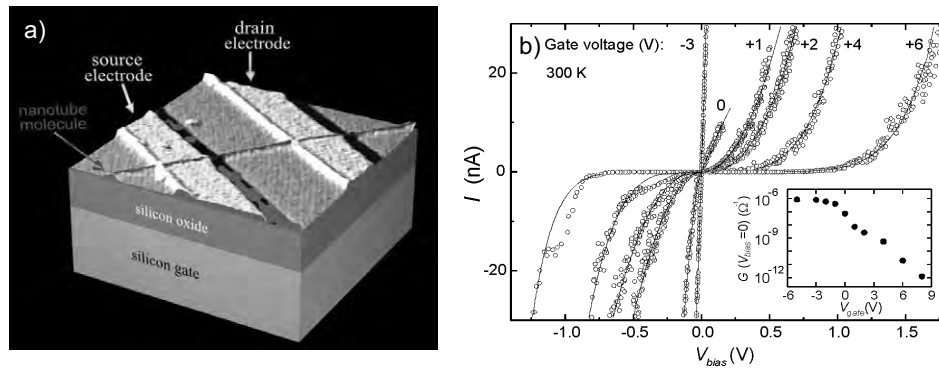


FIG. 0.4: Première démonstration d'un CNFET [15].

a) *Le SWNT repose sur les électrodes de platine et le silicium dopé du substrat est utilisé comme grille arrière.*

b) *Courbes courant-tension ($I_{ds}-V_{ds}$) de ce CNFET à l'ambiante et pour différentes tensions de grille. La tension de grille appliquée permet de passer continûment d'une caractéristique ohmique à une caractéristique non linéaire par effet de champ. Encart : dépendance en grille de la conductance. L'effet de champ induit une variation de la conductance de trois ordres de grandeur.*

Dans un FET standard issu de la technologie silicium, l'effet de champ naît de la courbure des bandes d'énergie sous l'effet d'un dopage électrostatique le long du canal : c'est le transistor à effet de champ métal-oxyde-semiconducteur (MOSFET) [20]. Toutefois, la physique du CNFET diffère de celle du MOSFET : le groupe d'Avouris à IBM [21, 22] a montré à la fois expérimentalement et théoriquement que l'effet de champ est principalement dû à la présence de barrières Schottky à l'interface nanotube/métal.

De plus, les circuits à base de CNT sont prometteurs pour des applications aux capteurs physico-chimiques. Pour un SWNT, les électrons transitent le long d'un cylindre d'épaisseur monoatomique. Il n'y a donc aucun écrantage de la charge, la moindre modification électrostatique du voisinage des barrières (Schottky ou dues à des défauts) va se répercuter sur les électrons de conduction qui sont tous effectifs pour la détection. L'observation d'un dopage des CNT dû à l'adsorption de l'oxygène de l'air sur leur surface a mis en

évidence leur extrême sensibilité à l'environnement électrostatique [23], ce qui en fait de très bon éléments actifs potentiels pour des capteurs ou des transducteurs à l'échelle moléculaire [24]. Des prototypes parviennent d'ores et déjà à détecter des concentrations infimes de gaz [25], ou encore à détecter la présence de certaines molécules spécifiques en fonctionnalisant la surface du nanotube pour le rendre sensible à cette molécule uniquement [26]. L'objectif ultime visé étant de parvenir à la détection sélective d'une molécule unique.

Enfin, de par leur caractère ambipolaire et leur gap direct, les CNFET possèdent également des attraits pour l'optoélectronique : récemment, de l'électroluminescence a été observée dans un SWNT unique [27]. Cette émission de lumière provient de la recombinaison radiative d'électrons et de trous dans un CNFET ambipolaire. Contrairement au silicium, les nanotubes possèdent un gap direct bien défini par le diamètre, de l'ordre de 1-2 eV, si bien que seules des recombinaisons radiatives ont lieu dans le nanotube. Le phénomène inverse de photoconductivité a également été observé dans ces systèmes [28].

Ainsi les nanotubes de carbone offrent de grandes possibilités pour la nanoélectronique : les domaines d'applications possibles sont larges, depuis les circuits logiques jusqu'aux capteurs moléculaires et aux transducteurs optiques. Mais est-il envisageable de transférer ces prototypes en des applications à grande échelle ?

Pour une intégration des nanotubes de carbone

Un point crucial et qui reste très délicat est la réalisation de connections métal-molécules qui soient fiables et reproductibles. Les premières techniques consistaient à disperser une suspension de nanotubes sur des électrodes préalablement fabriquées de manière à optimiser la probabilité de connection [15]; ou inversement à déposer tout d'abord les nanotubes sur le substrat puis à réaligner une lithographie par rapport à ceux-ci après les avoir repérés en microscopie électronique à balayage (MEB) ou à force atomique (AFM) pour réaliser les électrodes [17]. D'autres techniques de nanomanipulation ont aussi été utilisées telles que positionner le nanotube sur les électrodes en le maniant à l'aide de la pointe d'un microscope à force atomique [29]. Toutes ces techniques sont largement utilisées, mais elles ne permettent de réaliser que des prototypes et sont laborieuses et inconciliables avec une intégration à grande échelle (VLSI).

L'électronique moléculaire peut toutefois se conjuguer avec une intégration en masse grâce au potentiel d'auto-assemblage des molécules, à savoir la capacité d'auto-organisation de molécules suivant un schéma pré-défini et reproductible. En outre, une fois mis au point, les procédés d'auto-assemblage se révèlent suffisamment robustes pour être mis en oeuvre à plus grande échelle sans ajustements lourds. De ce point de vue, leur potentialité industrielle ne fait donc aucun doute.

L'auto-assemblage peut être réalisé en fonctionnalisant la surface et/ou la molécule de sorte que celle-ci s'aligne ou s'assemble de préférence sur des sites donnés. Ainsi la surface peut être rendue hydrophile pour fixer certaines molécules [30, 32] (Fig. 0.5 a); ou bien l'assemblage peut être réalisé par reconnaissance biologique. Par exemple, il est possible

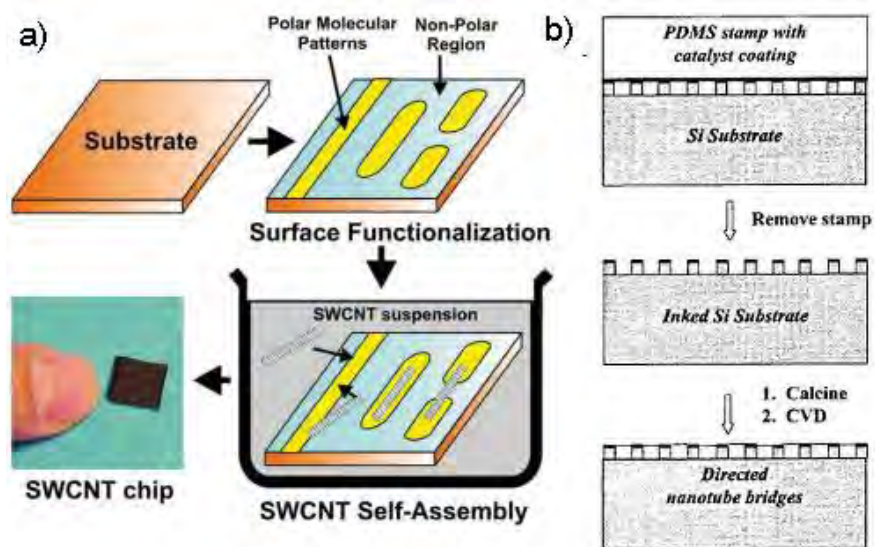


FIG. 0.5: Procédés d'auto-assemblage de CNT.

a) *Fonctionnalisation chimique du substrat [30]. Les motifs sur le substrat sont fonctionnalisés avec des molécules polaires sur lesquelles les CNT s'assemblent préférentiellement.*

b) *Auto-assemblage pendant croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [31]. Le catalyseur est déposé au sommet de tours de silicium par nanoimprint. Pendant la synthèse, les CNT croissent uniquement au sommet et relient les tours entre elles.*

d'attacher des molécules à des brins d'ADN en fonction de leur séquences de nucléotides, puis de réaliser une lithographie moléculaire sur une partie seulement des brins [33]. Une toute autre technique consiste à localiser le catalyseur nécessaire à la synthèse de la molécule sur des sites donnés afin de contrôler la position des molécules comme par exemple pour les CNT et de les intégrer dans des systèmes [34, 35, 36] (Fig. 0.5 b).

L'auto-assemblage ne peut prendre corps sans une collaboration étroite entre divers domaines tels que la biologie, la chimie, la physique, l'ingénierie des architectures électroniques. L'interdisciplinarité est le maître mot de l'avenir de l'électronique moléculaire.

Mais auto-assembler des molécules ne se fait pas sans définir une architecture adaptée pour permettre une adhésion spécifique et une intégration des molécules. Ces architectures pré-définies servant à déterminer les sites actifs sont réalisées par des techniques conventionnelles de type top-down (par exemple par de récentes techniques comme la nanoimpression [37]). Ainsi, la réalisation de nano-circuits moléculaires est donc rendue possible par la réconciliation des approches "top-down" et "bottom-up" qui se complètent et sont toutes deux indispensables [1]. Beaucoup reste encore à exploiter de l'alliance de ces deux techniques.

Bibliographie

- [1] Niemeyer, C. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 4128–4158 (2001).
- [2] Tour, J. M. *Molecular electronics : commercial insights, chemistry, devices, architecture and programming*. World Scientific, Singapore, (2003).
- [3] Reed, M. A., Zhou, C., Muller, C. J., Burgin, T. P., and Tour, J. M. *Science* **278**, 252–254 (1997).
- [4] Park, J., Pasupathy, A. N., Goldsmith, J. I., Chang, C., Yaish, Y., Petta, J. R., Rinkoski, M., Sethna, J. P., Abrua, H. D., McEuen, P. L., and Ralph, D. C. *Nature* **417**, 722–725 (2002).
- [5] Liang, W., Shores, M. P., Bockrath, M., Long, J. R., and Park, H. *Nature* **417**, 725–729 (2002).
- [6] Collier, C. P., Mattersteig, G., Wong, E. W., Luo, Y., Beverly, K., Sampaio, J., Raymo, F. M., Stoddart, J. F., and Heath, J. R. *Science* **289**, 1172–1175 (2000).
- [7] Kuekes, P. J. and Williams, R. S. United States patent number US6,256,767 B1, July (2001).
- [8] Winfree, E., Liu, F., Wenzler, L. A., and Seeman, N. C. *Nature* **394**, 539–544 (1998).

- [9] Zheng, M., Jagota, A., Strano, M. S., Santos, A. P., Barone, P., Chou, S. G., Diner, B. A., Dresselhaus, M. S., Lean, R. S. M., Onoa, G. B., Samsonidze, G. G., Semke, E. D., Usrey, M., and Walls, D. J. *Science* **302**, 1545–1548 (2003).
- [10] Williams, K. A., Veenhuizen, P. T. M., de la Torre, B. G., Eritja, R., and Dekker, C. *Nature* **420**, 761 (2002).
- [11] Mintmire, J. W., Dunlap, B. I., and White, C. T. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 631–634 (1992).
- [12] Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M. S. *Phys. Rev. B* **46**, 1804–1811 (1992).
- [13] Iijima, S. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
- [14] Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M. S. *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2204–2206 (1992).
- [15] Tans, S. J., Verschueren, A. R. M., and Dekker, C. *Nature* **393**, 49–52 (1998).
- [16] Martel, R., Schmidt, T., Shea, H. R., Hertel, T., and Avouris, P. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2447–2449 (1998).
- [17] Bachtold, A., Hadley, P., Nakanishi, T., and Dekker, C. *Science* **294**, 1317–1320 (2001).
- [18] Derycke, V., Martel, R., Appenzeller, J., and Avouris, P. *Nano Lett.* **1**, 453 (2001).
- [19] Javey, A., Kim, H., Brink, M., Wang, Q., Ural, A., Guo, J., McIntyre, P., McEuen, P. L., Lundstrom, M., and Dai, H. *Nature Materials* **1**, 241–246 (2002).
- [20] Sze, S. M. *Physics of semiconductor devices*. Wiley, New York, (1981).
- [21] Heinze, S., Tersoff, J., Martel, R., Derycke, V., Appenzeller, J., and Avouris, P. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 106801 (2002).

- [22] Martel, R., Derycke, V., Lavoie, C., Appenzeller, J., Chan, K. K., Tersoff, J., and Avouris, P. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 256805 (2001).
- [23] Collins, P. G., Bradley, K., Ishigami, M., and Zettl, A. *Science* **287**, 1801–1804 (2000).
- [24] Bradley, K., Gabriel, J.-C. P., Briman, M., Star, A., and Grüner, G. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 218301 (2003).
- [25] Kong, J., Franklin, N. R., Zhou, C., Chapline, M. G., Peng, S., Cho, K., and Dai, H. *Science* **287**, 622–625 (2000).
- [26] Besteman, K., Lee, J.-O., Wiertz, F. G. M., Heering, H. A., and Dekker, C. *Nano Lett.* **3**, 727–730 (2003).
- [27] Misewich, J. A., Martel, R., Avouris, P., Tsang, J. C., Heinze, S., and Tersoff, J. *Science* **300**, 783–786 (2003).
- [28] Freitag, M., Martin, Y., Misewich, J. A., Martel, R., and Avouris, P. *Nano Lett.* **3**, 1067–71 (2000).
- [29] Avouris, P., Hertel, T., Schmidt, T., Shea, H. R., and Walkup, R. E. *Appl. Surf. Sci.* **141**, 201–209 (1999).
- [30] Rao, S. G., Huang, L., Setyawan, W., and Hong, S. *Nature* **425**, 36–37 (2003).
- [31] Cassell, A. M., Franklin, N. R., Tomblor, T. W., Chan, E. M., Han, J., and Dai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 7975–7976 (1999).
- [32] Choi, K. H., Bourgoïn, J. P., Auvray, S., Esteve, D., Duesberg, G. S., Roth, S., and Burghard, M. *Surf. Sci.* **462**, 195–202 (2000).
- [33] Keren, K., Krueger, M., Gilad, R., Ben-Yoseph, G., Sivan, U., and Braun, E. *Science* **297**, 72–75 (2002).

- [34] Dai, H., Kong, J., Zhou, C., Franklin, N., Tombler, T., Cassell, A., Fan, S., and Chapline, M. *J. Phys. Chem. B* **103**, 11246–11255 (1999).
- [35] Franklin, N. R., Wang, Q., Tombler, T. W., Javey, A., Shim, M., and Dai, H. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 913–915 (2002).
- [36] Homma, Y., Kobayashi, Y., Ogino, T., and Yamashita, T. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2261–2263 (2002).
- [37] Chen, Y., Ohiberg, D. A. A., Li, X., Stewart, D. R., Williams, R. S., Jeppesen, J. O., Nielsen, K. A., Stoddart, J. F., Olynick, D. L., and Anderson, E. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1610–1612 (2003).

Problématique de cette thèse

Nous nous sommes intéressés aux possibilités offertes par l'auto-assemblage de nanotubes de carbone pour l'électronique. L'auto-assemblage semble être un outil performant pour réaliser des circuits à nanotubes, mais est-il possible de contrôler à la fois la position et la connection électrique des nanotubes par ces techniques ? De plus est-il possible de maîtriser l'auto-assemblage jusqu'à n'obtenir qu'un seul nanotube connecté par couple d'électrodes ?

L'auto-assemblage peut-il permettre d'intégrer des nanotubes dans des circuits réalisant une fonction complexe ? Comment adapter l'architecture électronique pour qu'elle puisse être adaptable à plusieurs fonctions de circuits comme des portes logiques, des mémoires ou des capteurs ?

Du point de vue du fonctionnement des circuits, est-il possible de séparer les propriétés électroniques intrinsèques des CNT (comme les défauts le long du nanotube ou les effets de confinement quantique) de l'influence des contacts ? Est-il possible de contrôler l'influence de ces contacts en modifiant l'interface nanotube/métal ?

Voici les questions auxquelles nous avons essayé de répondre dans ce travail. Cette thèse présente une technique originale pour fabriquer des circuits à CNT par auto-assemblage qui sera détaillée dans le chapitre 1. Il s'agit d'une synthèse catalytique permettant de connecter les CNT *in-situ* pendant leur croissance sur des sites catalytiques pré-définis. Les électrodes métalliques sont recouvertes d'un film mince catalytique, puis la synthèse est réalisée par une technique CVD assistée d'un filament chaud (HFCVD). Cette technique a pu être optimisée jusqu'à atteindre la limite du nanotube connecté unique.

Nous avons développé un procédé complet d'auto-assemblage de CNT pour diverses architectures et assez robuste pour permettre de fabriquer simultanément des milliers de circuits opérationnels sur un seul wafer de deux pouces de diamètre. Nous avons exploré différents aspects de ces circuits, depuis de possibles applications jusqu'à des mesures fines d'effets de confinement quantique à très basse température.

La caractérisation complète des échantillons aussi bien structurale qu'électrique nous a permis d'améliorer les performances de nos circuits qui se comportent comme des transistors à effet de champ (chapitre 2).

De plus, nous nous sommes intéressés à l'origine de l'effet de champ et à l'influence des contacts dans nos CNFET auto-assemblés qui sera l'objet du chapitre 3. Le chapitre 4 quant à lui expose les effets de charges entre le nanotube et son environnement local, ainsi que leur mise en oeuvre dans des effets mémoire. A très basse température, des phénomènes intrinsèques aux nanotubes dominant et induisent des effets à un électron. De plus des effets quantiques révèlent des aspects fondamentaux du transport électronique dans les nanotubes de carbone, comme nous le verrons au chapitre 5.

Résumé des principaux résultats

Cette partie présente de façon succincte les principaux résultats présentés dans cette thèse. Le corps de la thèse en lui-même débute page 79 par des généralités sur les nanotubes de carbone.

Auto-assemblage de nanotubes de carbone par CVD assistée d'un filament chaud

Nous proposons une technique d'auto-assemblage permettant de fabriquer des lots de circuits à nanotubes. Celle-ci repose sur une synthèse catalytique de CNT par dépôt chimique en phase vapeur assistée d'un filament chaud (HFCVD) utilisant une couche mince de cobalt comme catalyseur (Fig. 0.1 a) [1, 2]. La vapeur constituée de méthane dilué dans de l'hydrogène est décomposée par un filament de tungstène situé à proximité du substrat et porté à une température de 2 000°C environ. Les espèces réactives ainsi créées (espèces carbonées et hydrogène atomique) réagissent avec la surface catalytique portée à 800 °C. La présence d'hydrogène atomique, qui se lie aisément aux liaisons pendantes en bord de graphite, assure la synthèse de CNT bien cristallisés en gazéifiant les formes solides de carbone désordonné (CNT mal cristallisés, particules de carbone désordonné).

Les paramètres de la croissance et l'épaisseur de cobalt ont été ajustés pour obtenir de façon contrôlée des nanotubes de carbone monoparois (SWNT) ou des nanotubes double-parois (DWNT). Chaque échantillon a pu être caractérisé tel quel après croissance en microspectroscopie Raman. Les spectres obtenus sont bien caractéristiques de CNT sans pol-

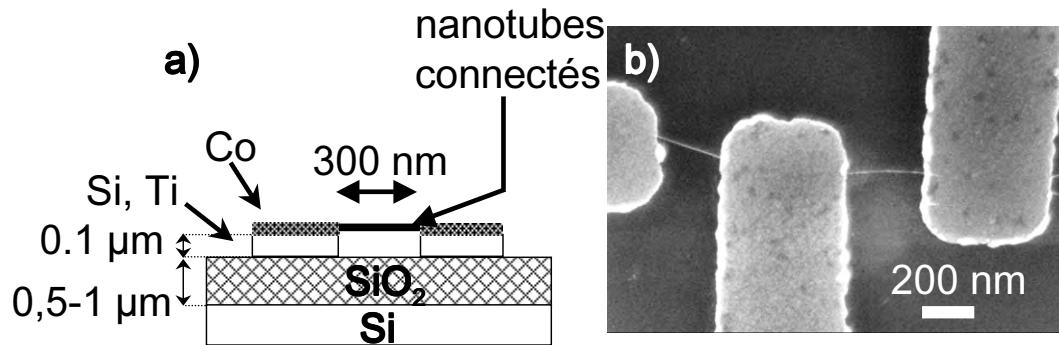


FIG. 0.1: Principe d'auto-assemblage des CNFET.

a) Schéma en coupe d'un circuit standard : les électrodes de titane recouvertes de cobalt sont préparées par lithographie électronique ou optique. Les CNT croissent d'une électrode à l'autre et sont suspendus si l'espace interélectrodes n'est pas trop large en comparaison de la hauteur des électrodes.

b) Image en microscopie électronique à balayage de nanotubes suspendus par auto-assemblage HFCVD entre des électrodes de titane recouvertes de catalyseur.

lution et bien cristallisés. Des caractérisations complémentaires ont été réalisées en microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR) sur des échantillons préparés à cet effet et ont confirmé la présence de SWNT et de DWNT avec une population de nanotubes ayant un nombre de parois donné pouvant atteindre 90% (Fig. 0.2 a-b).

L'adaptation de cette technique pour l'auto-assemblage de circuits électroniques nécessite de réaliser au préalable l'architecture du circuit sur le substrat. Les électrodes sub-microniques sont réalisées par lithographie électronique ou optique dans l'ultra-violet profond, puis le cobalt est évaporé uniquement sur les électrodes en une couche d'épaisseur nanométrique (Fig. 0.1).

Au cours de la synthèse, les nanotubes croissent exclusivement depuis les sites catalytiques et de manière à connecter préférentiellement deux électrodes voisines (Fig. 0.1 b, Fig. 0.2 c-e). La connection *in-situ* des CNT est un avantage certain de cette technique

puisque la plupart des procédés d'intégration de nanotubes dans des circuits nécessitent une étape de post-connection. Ainsi, les mesures de transport électronique sont effectuées sur des nanotubes n'ayant subi aucun traitement pouvant induire des défauts. Il est également possible de définir un rapport d'aspect pour les électrodes tel que les nanotubes soient suspendus entre elles ou bien reposent sur le substrat en suivant le profil du motif. Nous avons vérifié la fiabilité du contact électrique [3] en mesurant les caractéristiques courant-tension de centaines de circuits. Tous les circuits présentent la même linéarité de caractéristique à l'ambiante avec des résistances dans la gamme de 30 k Ω à 1 M Ω pour des circuits dans la limite d'un unique nanotube connecté.

Le choix du matériau pour les électrodes a été restreint aux matériaux réfractaires en raison des températures mises en jeu lors de la CVD. Nous avons testé le titane, le platine et le silicium dégénéré. Bien que la croissance sur silicium offre un meilleur contrôle du nombre et de la qualité des nanotubes, nous avons opté pour le titane qui présentait le meilleur compromis entre un contrôle du nombre de nanotubes connectés et de faibles résistances de contact. En effet, le titane réagit avec le carbone aux températures de synthèse pour former un carbure qui permet d'obtenir une soudure fiable entre le nanotube et les électrodes [4, 5].

Notre procédé fait intervenir un grand nombre de paramètres qui laissent toute souplesse pour le contrôle de la croissance, ce qui nous a permis de relever le défi de l'auto-assemblage : réussir à contrôler le nombre de CNT connectés sur chaque circuit et obtenir sur l'ensemble d'un wafer un rendement en CNFET avoisinant les 50%.

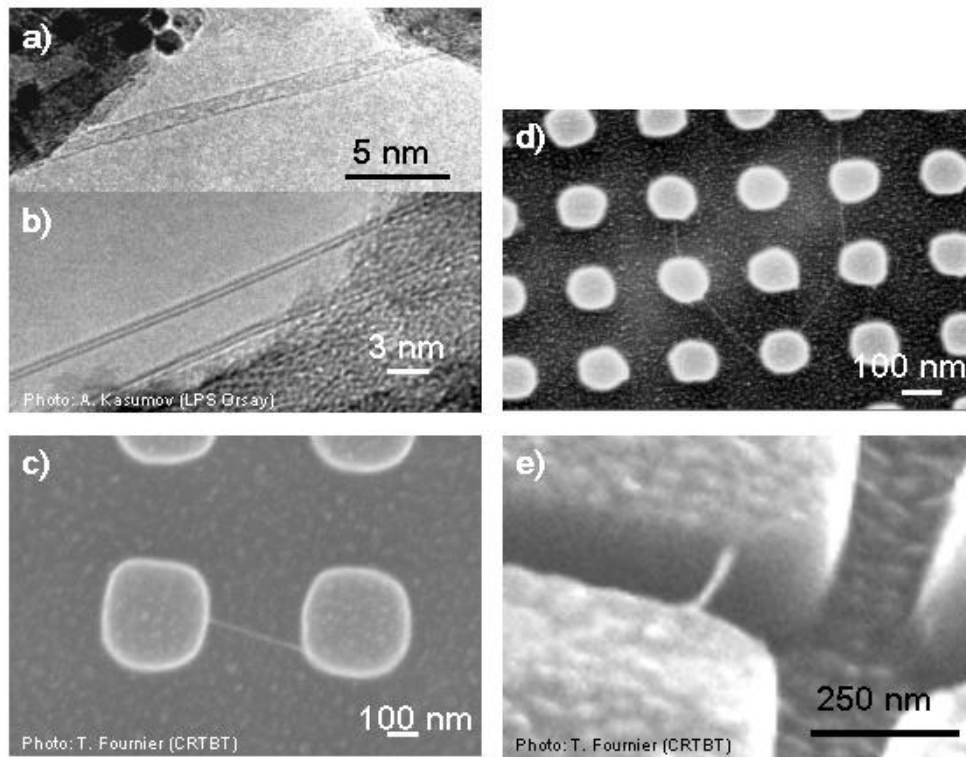


FIG. 0.2: Caractérisations en microscopies électroniques d'échantillons typiques élaborés par HFCVD.

a) Image en microscopie électronique en transmission d'un SWNT suspendu synthétisé sur une grille en molybdène.

b) Image en microscopie électronique en transmission d'un DWNT suspendu synthétisé sur une fibre optique en quartz.

c-d-e) Images en microscopie électronique à balayage de nanotubes suspendus entre des tours de silicium de 200 nm de haut et couvertes de cobalt. L'auto-assemblage de CNT entre les tours est compatible avec des espaces entre motifs allant de 50 nm à quelques microns de large.

Transistors à effet de champ à nanotubes de carbone auto-assemblés

La technique HFCVD permet d'auto-assembler jusqu'à un nanotube unique sur un site pré-défini sur une électrode de métal et de le connecter à une électrode voisine. Afin de caractériser les propriétés des circuits ainsi assemblés, nous avons mesuré le transport électronique à des températures comprises entre 300 K et 25 mK.

A température ambiante, la caractéristique courant-tension est ohmique (Fig. 0.3 a). En refroidissant le circuit, celle-ci devient progressivement non-linéaire et une zone de non-conduction à faible tension (dite "gap") s'ouvre. Toutefois, ce gap peut être complètement refermé en appliquant une tension appropriée sur la face arrière du substrat de silicium utilisé comme grille électrostatique (le "backgate") [6]. La courbe redevient alors parfaitement linéaire (Fig. 0.3 b). A toute température, appliquer une tension de grille entraîne un changement de résistance du circuit (Fig. 0.3 c-d). Cette modification électrostatique de la conductance est caractéristique d'un transistor à effet de champ. Nos circuits se comportent donc comme des CNFET sans aucun traitement après croissance.

Les CNFETs auto-assemblés sont très sensibles au nombre de nanotubes connectés. Dans la limite du nanotube connecté unique, les transistors ainsi obtenus présentent un gain $\frac{I_{on}}{I_{off}}$ entre les courants passant I_{on} (dans l'état "on") et bloqué I_{off} (dans l'état "off") pouvant atteindre 7 décades (Fig. 0.3 c-d). La pente sous le seuil $S = \frac{dV_g}{d\log(I_{ds})}$, dont le minimum théorique est de 60 mV/dec à 300 K [7], est de l'ordre de 750 mV/dec dans ces circuits en utilisant le substrat de silicium comme grille arrière.

Ceci démontre que les nanotubes peuvent être intégrés dans des circuits comme de bons commutateurs et de plus sont capables de transporter de fortes densités de courant (jusqu'à plus de 10^7 A.cm⁻²) [8, 9] et de bloquer le courant dans l'état bloqué jusqu'à des courants de fuite très faibles ($I_{off} = 10fA$ (Fig. 0.3 d)).

Cependant les valeurs de S obtenues dans nos premiers CNFET (Fig. 0.3) étaient très au-dessus des valeurs en cours dans les MOSFET ($S = 70-75mV/dec$), mais également de celles publiées pour les CNFET [10]. Ceci était lié au faible couplage de la grille arrière du à une forte épaisseur d'oxyde (1 μm de SiO₂, imposée par les contraintes de la CVD). Pour pallier à ce mauvais couplage, nous avons développé un procédé de réalisation d'une grille supérieure après la croissance des nanotubes (Fig. 0.4 a). Il permet d'utiliser de très fines couches de diélectriques déposées par CVD afin de réduire la capacité de grille. Avec ces grilles supérieures, la pente sous le seuil de nos circuits a atteint 200 mV/dec et ainsi rejoint les exigences de gain ($gain \gg 1$) nécessaires pour réaliser des portes logiques (Fig. 0.4 e).

D'autre part, l'effet de champ est ambipolaire dans la plupart de nos CNFETs auto-assemblés, à toute température et sans aucun traitement (Fig. 0.4 e). Sous vide, l'effet de champ est symétrique par rapport à la tension de grille, tandis qu'à l'air, le transport par les trous devient majoritaire, ce qui correspond à un dopage de type p.

Les caractéristiques de cet effet de champ dépendent principalement de la nature des contacts métal-nanotube comme l'ont révélé les mesures à température variable.

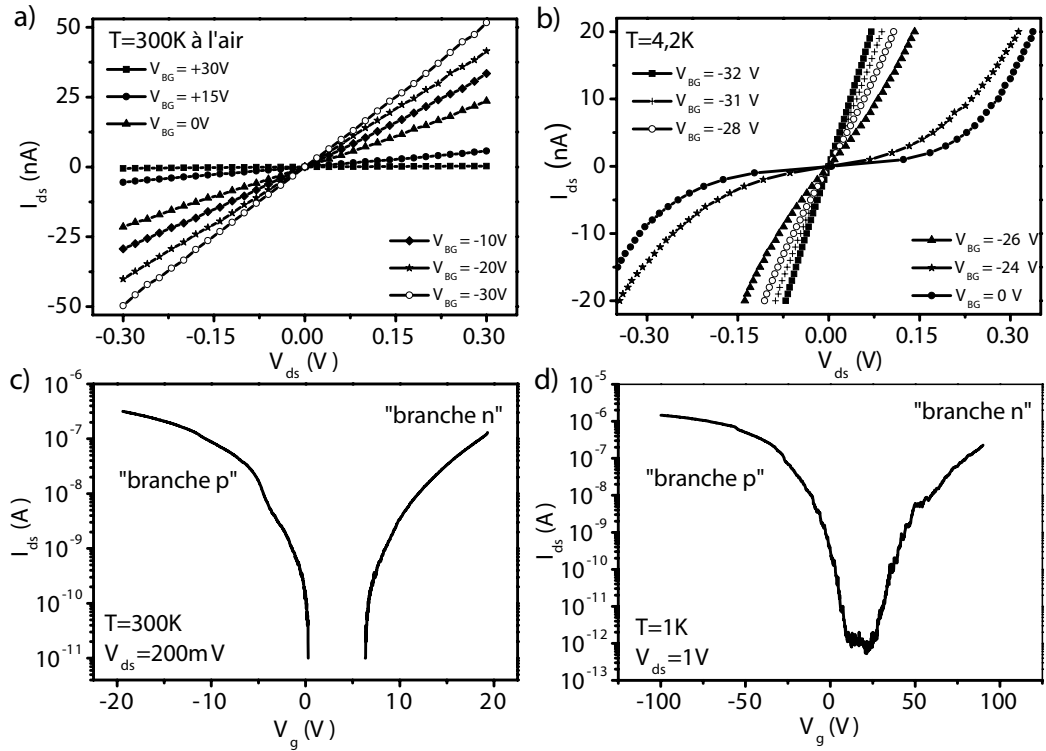


FIG. 0.3: Effet de champ dans les CNFET auto-assemblés.

a) Caractéristique courant-tension à l'ambiante : la caractéristique est linéaire, ce qui est typique d'un comportement ohmique. On observe un effet de champ qui divise la résistance par 100 quand on applique une tension de grille négative (la résistance passe de $746 \text{ M}\Omega$ à $6 \text{ M}\Omega$).

b) Caractéristique courant-tension à $4,2 \text{ K}$ pour différentes tensions de grille : la courbe est non linéaire et présente un gap qui peut être totalement supprimé en appliquant une tension de grille négative.

c) Dépendance en grille du courant drain-source à 300 K sous vide. La tension de grille varie de $+20 \text{ V}$ à -20 V à une vitesse de $-20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La région moins conductrice entre 0 et $+5 \text{ V}$ correspond à l'état "off" du CNFET (le signal est sous le seuil de bruit) ; l'état "on" correspond à des courants de 10^{-7} A . Pour des tensions de grille négatives, le transport est assuré par les trous (branche de type p) et par les électrons pour des tensions de grille positives (branche de type n). La transition de l'état "off" vers "on" est linéaire en échelle logarithmique et de pente égale à l'inverse de la pente sous le seuil S (ici, $S=750 \text{ mV/dec}$).

d) Dépendance en grille du courant drain-source à 1 K . La tension de grille varie de $+90 \text{ V}$ à -100 V à la vitesse de $-50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. L'état "off" du CNFET se situe à un courant de 10^{-12} A ; l'état "on" correspond à des courants de 10^{-6} A et la pente sous le seuil vaut $S=3,9 \text{ V/dec}$.

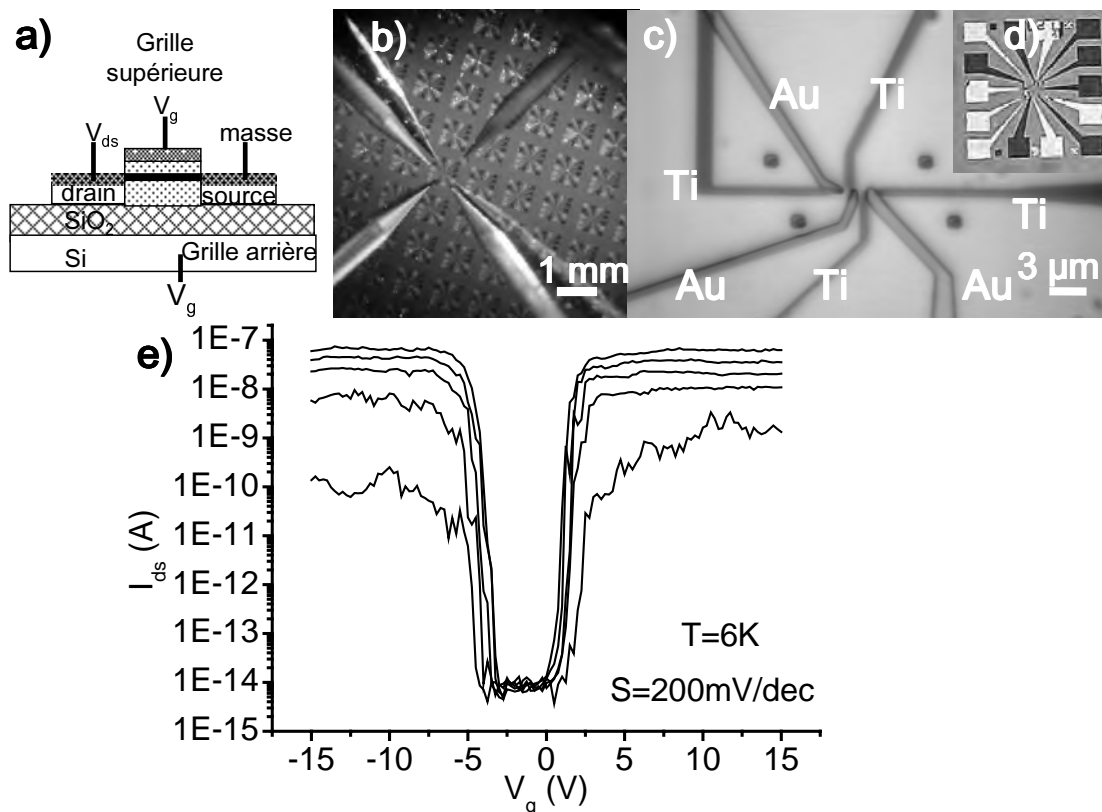


FIG. 0.4: Optimisation du couplage de grille dans les CNFET.

a) Schéma en coupe d'un CNFET avec une grille supérieure. La configuration globale est la même que sur la figure 0.1, mais les nanotubes sont encapsulés dans un diélectrique (H_fO_2 ou parylène) et une grille en or est évaporée au-dessus du gap interélectrodes.

b-c-d) Images optiques à plusieurs échelles des circuits avec grille supérieure. Les électrodes sont en titane, le diélectrique est une couche conforme de 100 nm d'épaisseur de parylène et la grille est une bicouche titane-or.

e) Dépendance en grille du courant drain-source à 6 K et pour différentes tensions de polarisation (de haut en bas : $V_{ds}=500$ mV, 400 mV, 300 mV, 200 mV et 100 mV). Polariser les deux grilles permet d'améliorer la valeur de S d'une décade par rapport aux circuits n'ayant qu'une grille arrière.

Transport électronique contrôlé par les barrières Schottky

Nos circuits auto-assemblés se comportent comme des transistors à effet de champ ambipolaires. L'architecture est optimisée pour obtenir les meilleures performances et être compatible avec des applications aux senseurs et aux mémoires.

Les caractéristiques à l'ambiante de nos CNFET sont analogues à celles des MOSFET conventionnels pour lesquels l'effet de champ est dû à la courbure des bandes d'énergie par effet électrostatique. On observe cependant que le CNFET s'écarte du comportement MOSFET lorsque la température diminue : au-dessous de 140 K, la pente sous le seuil sature (Fig. 0.5 b); I_{on} est thermiquement activé et suit une loi d'Arrhenius : $I_{on} \propto e^{-\frac{E}{k_b T}}$ où E donne la hauteur de barrière (Fig. 0.5 b inset); enfin I_{off} dépend de V_{ds} [11].

Ce comportement n'est pas compatible avec le modèle du MOSFET, en revanche, le groupe de P. Avouris à IBM a montré qu'il s'explique très bien dans le cadre de la théorie des transistors à barrières Schottky (SBFET) [12, 13, 7]. Selon ce modèle, l'effet de champ ne provient non pas d'une courbure de bandes le long du canal, mais de la modification électrostatique des barrières Schottky qui apparaissent à l'interface entre un nanotube semi-conducteur et une électrode métallique.

De plus, nous avons vérifié pendant cette thèse que la dépendance en température du courant I_{on} suit une loi d'Arrhenius. Ce comportement inattendu est une signature du caractère unidimensionnel des nanotubes. Comme l'ont démontré Heinze et al. [13], les barrières Schottky unidimensionnelles ont un étalement spatial logarithmique. Au-delà d'une certaine température, la barrière effective vue par les électrons chauds est donc suffisamment

fine pour qu'ils puissent la traverser par effet tunnel activé thermiquement. Ainsi, puisque l'effet de champ est principalement dû aux barrières Schottky qui s'étalent sur quelques nanomètres, il est possible de réduire la longueur du nanotube à des tailles nanométriques sans perdre l'effet de champ ni rencontrer les mêmes limitations liées aux effets de canaux courts que dans les MOSFET en silicium à cette échelle.

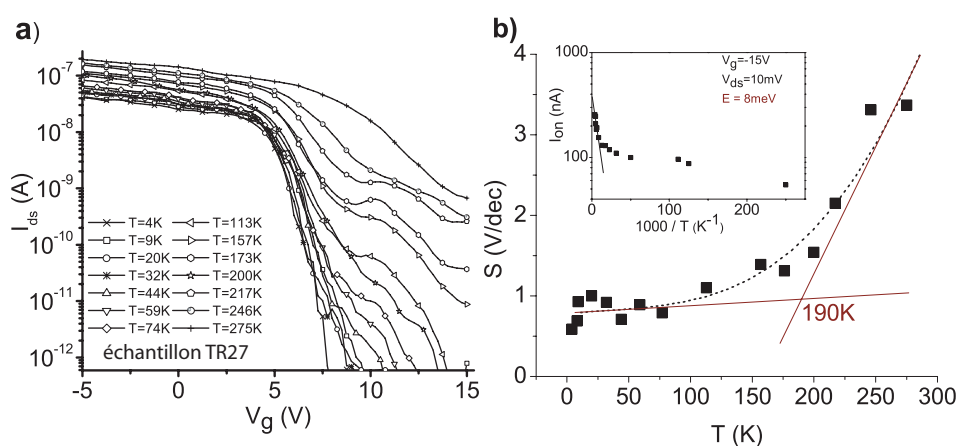


FIG. 0.5: Saturation de la pente sous le seuil dans un CNFET à basse température.
a) Dépendance en grille du courant drain-source à différentes températures et pour $V_{ds}=10$ mV (la tension de grille varie toujours des valeurs positives vers les négatives). Pour $V_g \leq +5V$, le courant sature dans l'état "on", tandis qu'à basse température, le courant dans l'état "off" est inférieur à 10^{-12} A.
b) Dépendance en température de la pente sous le seuil S calculée à partir de a) entre 300 K et 4,2 K. On observe la saturation de S prévue par la présence de barrières Schottky au niveau des contacts [5] (montrée à 190 K par les ajustements linéaires sur le graphe). Encart : I_{on} suit une loi d'Arrhenius entre 300 K et 4,2 K dont on déduit une hauteur de barrière de 8 meV.

Le problème des contacts reste une des principales limitations de l'électronique moléculaire. En effet, comme pour tout conducteur mésoscopique, la conductance d'une molécule unique en réponse linéaire peut être calculée à partir de la formule de Landauer

[14] :

$$G = \frac{2e^2}{h} \int T(E)M(E) \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE \quad (0.1)$$

où $T(E)$ est la transparence à l'énergie E (supposée identique pour tous les canaux) et $M(E)$ est le nombre de canaux de conduction à l'énergie E , f est la fonction de répartition de Fermi et la dégénérescence de spin correspond au facteur 2. Dans le cas des CNT, il n'y a que deux canaux de conduction à toute température et cette expression se simplifie en :

$$G = \frac{4e^2}{h} T(E_F) = 4T(E_F) [26k\Omega]^{-1} \quad (0.2)$$

en supposant que les transparences de tous les canaux sont identiques et indépendantes de la température. La nature des contacts intervient donc dans cette expression par l'intermédiaire de la transparence et le défi technologique consiste à supprimer l'influence des contacts en faisant tendre T vers 1. Cependant, malgré toute l'ingénierie la plus astucieuse, la résistance des contacts ne pourra jamais être inférieure à la résistance quantique liée à l'adaptation d'un système à une infinité de canaux de conduction (l'électrode métallique) à un système de basse dimensionnalité (le CNT). Les électrons pénètrent dans le nanotube en suivant la règle de Pauli ce qui induit une résistance d'accès de 6,5 k Ω .

Le contrôle de ces barrières est donc décisif pour la nanoélectronique. Dans le cas des nanotubes semiconducteurs, l'enjeu est de maîtriser les barrières Schottky au niveau des contacts. Le profil de ces barrières dépend du travail de sortie des électrodes métalliques dont on peut adapter le matériau afin de réduire la hauteur de barrière et donc la résistance de contact. Récemment, des contacts quasi-ohmiques (de résistance 13 k Ω) ont pu être obtenus

en utilisant des électrodes de palladium déposées après croissance sur des nanotubes de carbone semiconducteurs [9]. Nos CNFET auto-assemblés ont des transparences de l'ordre de 1-10%, ce qui est bien inférieur aux transparences de circuits avec contact post-croissance (T proche de 100%) [9]. Cependant ces valeurs restent tout à fait honorables si l'on tient compte du fait que le contact est établi par auto-assemblage sur des électrodes de titane donc sans post-traitement ni reprise de contact avec des métaux nobles. Par une analyse physico-chimique de la nature des interfaces métal-nanotube par XPS (spectroscopie de photo-électrons X), nous avons mis en évidence la présence de carbure de titane. Ce carbure, formé *in-situ* pendant la synthèse HFCVD, a un travail de sortie inférieur à celui du titane pur, ce qui peut expliquer ces relativement faibles résistances [5].

Transfert et détection de charges dans les CNFET

L'effet de champ est donc piloté par la nature des contacts, cependant, l'environnement local du nanotube connecté aux électrodes joue également un rôle. En effet, l'effet de champ dans les CNFET présente un caractère hystérétique reproductible (Fig. 0.6) à toute température et pour tous les circuits. Il est toutefois réduit sous vide ou à basse température, ainsi que lorsque l'on applique une tension de grille à la fois sur les grilles supérieure et arrière. Il est également possible d'en inverser le sens en n'utilisant que la grille supérieure. Ce comportement est attribué à des transferts de charges entre le nanotube et des pièges d'interface qui lui sont proches, effets déjà mis en évidence dans des CNFET fabriqués après croissance à partir de SWNT [15, 16] et de MWNT [17]. Le champ électrique créé par la tension de grille est maximal au voisinage du SWNT du fait de la concentration des lignes

de champ au niveau du nanotube. Le champ peut alors y atteindre des valeurs supérieures au champ de claquage de la silice [18] et permettre l'extraction de charges. Ce sont ces charges piégées qui sont à l'origine de l'hystérésis observée dans l'évolution de la conductance avec la tension de grille [15, 17]. Le sens du cycle d'hystérésis confirme l'extraction d'électrons du nanotube pour des tensions de grilles positives et de trous pour les tensions négatives [19, 20].

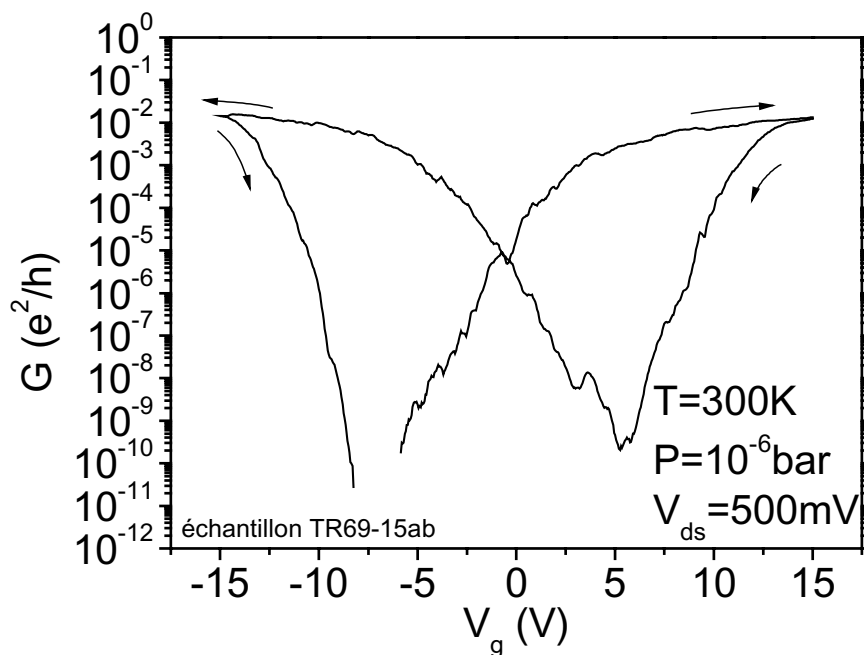


FIG. 0.6: Transfert de charge dans les CNFET.

Tracé de la dépendance en grille du courant drain-source sous vide à 300 K. L'effet de champ est ambipolaire : les branches p et n sont symétriques. De plus, l'effet de champ est hystérique puisqu'il dépend du sens de balayage de la tension de grille (comme le montrent les flèches).

Nous avons montré qu'il est possible de supprimer voire d'inverser cet hystérésis en modifiant la configuration locale du champ électrostatique au voisinage du CNFET. Cet hystérésis peut être mis à profit pour réaliser des circuits tels que des détecteurs de gaz [21]

ou des mémoires [22]. Cette dernière application requiert de bien contrôler le mécanisme de piégeage des charges dans le régime de blocage de Coulomb : à basse température, les interactions électrostatiques vont permettre de piéger les électrons un à un dans des îlots au voisinage du conducteur [23].

Pour exploiter et mettre en valeur cet effet, nous avons mis au point un procédé d'auto-assemblage séquentiel de mémoires à un électron basée sur les CNFET.

Nous avons placé des nanocristaux d'or de taille nanométrique calibrée le long des nanotubes, lesquels jouent le rôle d'îlots flottants piégeant les charges de manière contrôlée : l'agent utilisé est une solution d'or colloïdal de diamètre monodisperse égal à 10 ou 30 nm. Pour la mise en oeuvre de ces mémoires, nous avons développé un procédé d'auto-assemblage séquentiel permettant de réaliser des mémoires à un électron auto-assemblées et suffisamment robuste pour fabriquer 5 300 dispositifs opérationnels en parallèle. La première étape d'auto-assemblage consiste à faire croître les nanotubes sur un wafer de deux pouces sur lequel les circuits ont été préalablement lithographiés. Le wafer est ensuite traité avec une solution d'APTS (3-AminoPropylTriethoxysilane) qui fonctionnalise la surface par greffage covalent de silane terminé par des fonctions amines chargées positivement. L'or colloïdal est ensuite dispersé sur ce substrat et les billes d'or viennent s'auto-assembler sur la surface. Les CNFET sont ainsi fonctionnalisés avec des nanocristaux d'or calibrés au voisinage des nanotubes (Fig. 0.7 encart). Finalement une grille supérieure est évaporée après dépôt d'une couche conforme de diélectrique. De plus, ce diélectrique va permettre de protéger les nanotubes contre toute variation de leur environnement qui pourrait induire des fluctuations de conductance parasites.

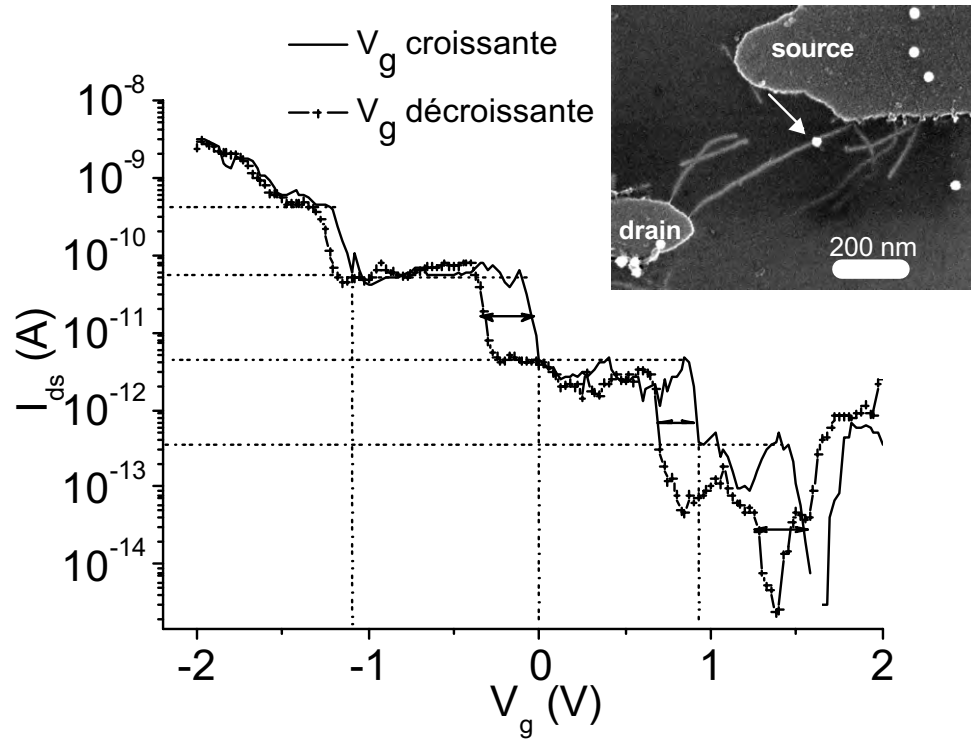


FIG. 0.7: Mémoire à un électron à nanotube de carbone réalisée par double auto-assemblage. Tracé de la dépendance en grille du courant drain-source à 2,33 K et pour $V_{as}=1$ V. Les CNT sont fonctionnalisés avec des billes d'or calibrées auto-assemblées (de diamètre 30 nm, indiquée par une flèche sur l'image MEB en encart). Le circuit est ensuite recouvert d'une couche conforme de parylène épaisse de 100 nm. Les mesures sont réalisées en polarisant à la fois les grilles arrière et supérieure. La courbe présente des marches régulièrement espacées sur les deux axes (en échelle logarithmique, marquées en pointillées pour la courbe correspondant à une tension de grille décroissante uniquement pour plus de clarté) superposées à l'effet de champ. Ces sauts correspondent à un transfert d'un électron entre le nanotube et les pièges d'or. Le piégeage des charges dans les billes d'or est réversible avec un hystérésis (voir l'écart de tension de grille désigné par les flèches doubles), ce qui est à l'origine de la fonction mémoire à un électron du circuit.

Nous avons caractérisé ces circuits à différentes températures et observé qu'à basse température, l'effet de champ présente des marches de courant régulièrement espacées en tension de grille et de hauteur constante lorsque le courant est tracé selon une échelle logarithmique (Fig. 0.7). Ici aussi, ce sont les effets de transferts de charge qui interviennent, cette fois entre le nanotube et le nanocrystal d'or. Ainsi, chaque nouvelle charge stockée dans le nanocrystal va induire une modification de l'environnement électrostatique du nanotube et donc un saut de conductance par effet de champ. L'espacement régulier des marches en V_g correspond à l'énergie électrostatique à apporter pour ajouter un électron au nanocrystal, caractéristique d'un transfert électron par électron [23]. On est ici dans un régime de blocage de Coulomb, les électrons transitent par effet tunnel entre l'or et le nanotube à travers une jonction épaisse (constituées soit d'une série de jonctions tunnel multiples soit d'une barrière d'émission de champ de type Fowler-Nordheim). Pour un cristal de 30 nm de diamètre, l'énergie de charge est de 15 meV, ce qui permet d'observer ces effets jusqu'à 180 K. Ces effets de rétention de charge dans l'or sont réversibles avec un hystérésis local autour de la marche caractéristique d'une rétention de charge (Fig. 0.7), du fait de la modification de l'environnement électrostatique du nanocrystal liée à la charge qu'il porte. La charge et la décharge de l'or n'ont pas lieu au même V_g , ce qui permet de stocker des charges dans le nanocrystal et d'utiliser cet îlot flottant comme point mémoire [23, 24]. Le CNFET joue le rôle d'électromètre sensible à la charge présente sur le nanocrystal d'or. De plus, dans la zone au seuil de transition, un FET est un détecteur de charge exponentiel : $\Delta \log I_{ds} = \frac{\Delta V_g}{S}$. Un transfert d'un électron s'accompagne d'un gain de courant d'une décade !

Ces circuits sont sensibles à une variation d'un quantum de charge et ils se compor-

tent comme des amplificateurs avec un gain exceptionnel. Ces mémoires fonctionnent donc à un très haut degré de précision dans la détection de charge et peuvent être optimisées pour être opérationnelles jusqu'à la température ambiante. De plus, une fonctionnalisation chimique adéquate leur donnerait un seuil de détection sans doute proche du seuil ultime de la molécule unique.

Blocage de Coulomb et confinement quantique dans les CNFET

L'évolution en température des caractéristiques des CNFET révèle la forte influence des contacts. Le transport électronique hors équilibre dans un CNFET est dominé par les barrières Schottky à l'interface nanotube/métal de la température ambiante jusqu'à basse température.

En revanche, sonder la réponse linéaire du circuit (aussi bien pour des nanotubes métalliques que semiconducteurs) à très basse température met en évidence d'autres phénomènes indépendants des contacts. A 30 mK et pour de faibles valeurs de V_{ds} ($|V_{ds}| \leq 100\text{mV}$), le transistor est la plupart du temps dans un état isolant et des pics de courant apparaissent de façon reproductible avec une périodicité locale en fonction de V_g . Ce comportement est typique d'un régime de blocage de Coulomb. A basse température, les fluctuations thermiques de l'énergie des électrons autour du niveau de Fermi sont minimisées ($E_c \gg k_B T$) (Fig. 0.8 c-d), les électrons sont alors bloqués par des barrières de potentiel dues à des défauts ou des impuretés qui sectionnent le nanotube en plusieurs portions. Un phénomène analogue est observé à basse température dans les MOSFET à base de silicium pour lesquels les dopants discrets créent des puits de potentiel de tailles variables à l'origine de fluctuations de la transconductance à basse température [25]. Pour caractériser ces fluctuations, nous avons établi la carte du courant mesuré pour des points de fonctionnement (V_g, V_{ds}) donnés (Fig. 0.8 d, Fig. 0.9).

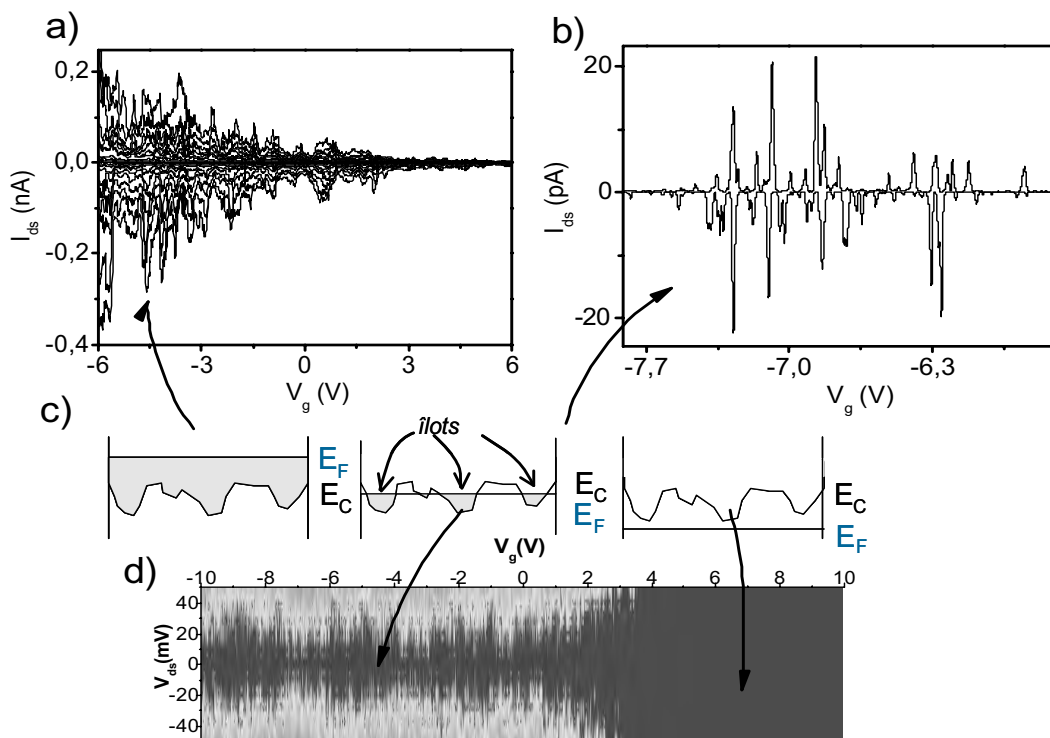


FIG. 0.8: Transport à travers une série de barrières de potentiel.

a) Courant drain-source dans un CNFET auto-assemblé typique en fonction de la tension de grille à 4,2 K et pour une polarisation variant de +10 à -10 mV par pas de -3 mV. Pour des valeurs données de V_g , des pics de courants apparaissent, corrélés d'une trace à l'autre et superposés à l'effet de champ. Ces pics sont caractéristiques du blocage de Coulomb. Pour des valeurs de V_g négatives, le circuit est passant du fait de l'effet de champ qui domine sur le blocage de Coulomb et conduit à la percolation des puits de potentiel.

b) Même graphe pour un circuit différent à 4,2K avec deux traces correspondant à des polarisations de ± 10 mV et dans la zone sous le seuil. Le CNFET est dans l'état bloqué et on observe les pics de conductance corrélés en périodicité de grille.

c) Schéma des barrières de potentiel le long du nanotube pour différents dopages électrostatiques. A basse température, l'élargissement thermique de la fonction de Fermi est limité et lorsque le niveau de Fermi des électrons est inférieur à la hauteur des barrières, aucun courant ne peut passer (schéma de droite et d). Lorsque le niveau de Fermi est rehaussé électrostatiquement avec la grille, des îlots électroniques se forment entre les barrières et pour des valeurs données de V_g , les électrons peuvent transister : c'est le régime de blocage de Coulomb (schéma du milieu et b-d). Pour des valeurs plus élevées de V_g , le niveau de Fermi est supérieur aux hauteurs de barrières et le courant passe continûment (schéma de gauche et a).

d) Carte du courant dans un CNFET en fonction des tensions de grille et de polarisation à 4,2 K. Le logarithme du courant est représenté en niveaux de gris (le courant étant d'autant plus fort dans les zones claires). Pour des tensions de grilles supérieures à 3 V, le circuit est bloqué car le niveau de Fermi est inférieur au niveau minimum défini par les barrières.

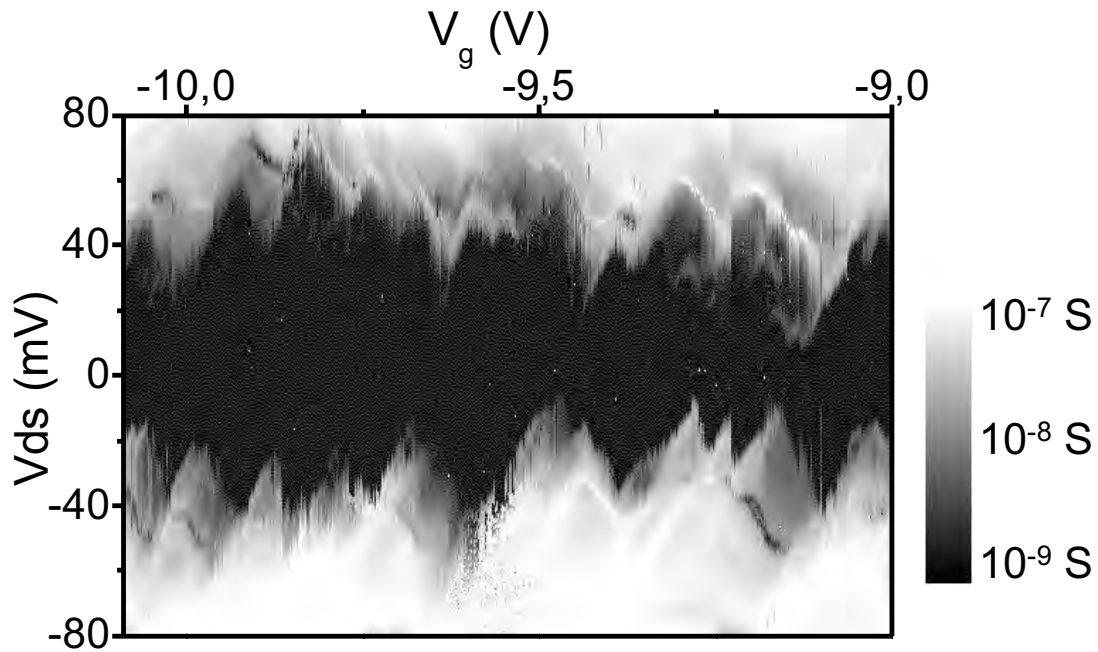


FIG. 0.9: Blocage de Coulomb dans les CNFET.

Carte de la conductance différentielle d'un CNFET en fonction des tensions de grille et de polarisation à 4,2 K. Le logarithme de la conductance différentielle est représenté en niveaux de gris (la conductance différentielle est la plus élevée dans les zones claires). L'alternance de zones conductrices ou non est caractéristique du blocage de Coulomb dû à des barrières de potentiel le long du nanotube. Les motifs observés rappellent les diamants de Coulomb obtenus dans le diagramme de stabilité du transistor à un électron. La non-périodicité de ces motifs traduit un transport électronique dans un système de jonctions multiples lié à une distribution de barrières de potentiel révélé à basse température.

Dans ce régime de blocage de Coulomb, ce ne sont plus les contacts, mais le transport le long du nanotube qui domine. La non-périodicité des motifs du diagramme de stabilité traduit la présence de quelques jonctions en série créant une suite de points quantique le long du nanotube [26]. Ceux-ci complexifient la récurrence des pics de courant [27] et détruisent la régularité des losanges caractéristiques d'un blocage de Coulomb à travers un îlot unique. Dans nos circuits, le diagramme de stabilité correspond typiquement au transport dans des portions de nanotube de l'ordre de 100 nm de long et de 300 meV d'énergie de charge.

L'analyse d'un motif de diamant de Coulomb révèle une structure fine de lignes parallèles en bord de zone de blocage (Fig. 0.10). Cette alternance de bandes conductrices et non conductrices est typique d'un remplissage d'états électroniques excités du système.

Ces états correspondent aux niveaux d'énergie électronique excités d'une boîte quantique située le long du nanotube. Ils résultent de la levée de dégénérescence des niveaux électroniques au sein d'un état de charge donné. Les interactions à l'origine de cet effet peuvent être de nature multiple.

Dans le cas d'une séparation des niveaux induites par une interaction d'échange de spin, les niveaux sont remplis par les électrons selon la règle de Hund [28]. De tels effets ont été observés dans des circuits à molécule unique [29] et à nanotubes reconnectés [30]. Pour ces circuits, on retrouve les caractéristiques de remplissage de niveaux des circuits dits "atomes artificiels" [28, 30], mais cette fois l'"atome" est réalisé à l'échelle moléculaire voire atomique [29].

La levée de dégénérescence peut également provenir d'une interaction électron-

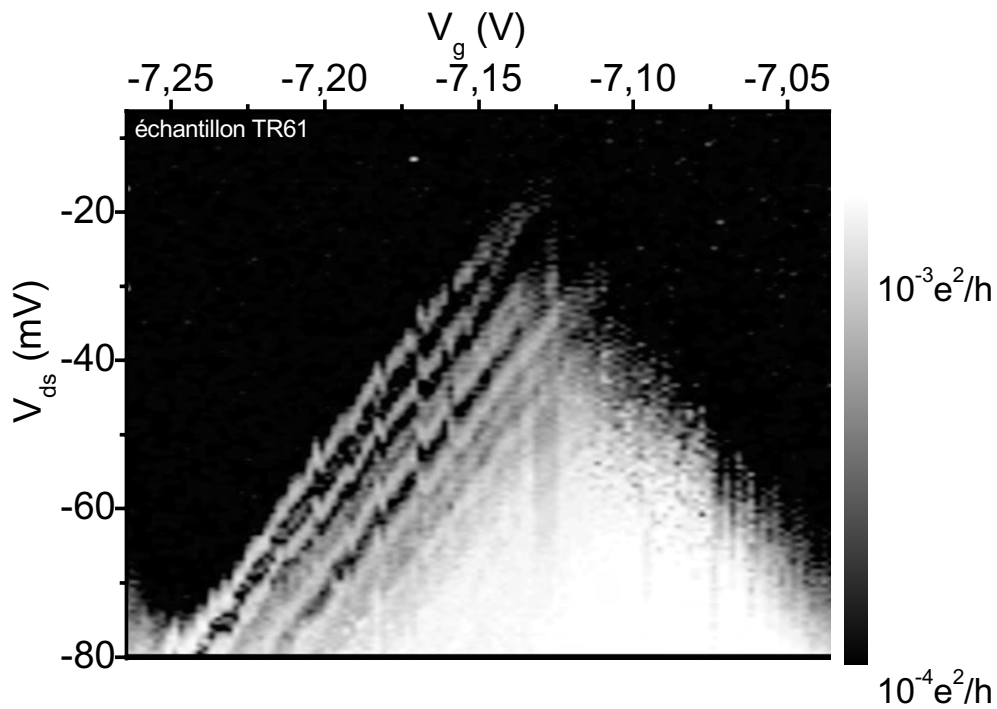


FIG. 0.10: Etats excités d'un point quantique dans un nanotube de carbone.
Détail du diagramme de stabilité d'un CNFET auto-assemblé à 70 mK : le logarithme de la conductance différentielle est tracé en échelle de gris en fonction de la tension de grille et de la tension de polarisation (le noir représente les zones non conductrices et le blanc les zones conductrices). Ce diagramme correspond à un unique diamant de Coulomb dans un CNFET (même circuit que pour le diagramme précédent). Les lignes le long du bord du diamant correspondent à des transferts d'électrons vers des états moléculaires excités du système.

phonon, comme cela a été proposé pour des circuits à base de fullerènes [31]. Cette fois, les états électroniques sont hybridés avec des états de phonons. Les niveaux excités correspondent à l'émission ou à l'absorption d'un phonon induite par un électron d'énergie en accord avec le spectre quantifié de phonons [32]. L'écart entre deux raies observé pour notre échantillon correspond alors à une énergie de phonon de 30 meV environ, soit à une vibration de fréquence égale à 1,5 THz. Ceci coïnciderait avec les modes de vibration hautes fréquences des nanotubes, c'est à dire les modes RBM [33, 34], ou avec des modes de vibration du nanotube par rapport aux électrodes [31, 35]. On sonde dans ce cas les modes vibratoires intrinsèques du point quantique grâce aux interactions électron-phonon. Il est alors possible d'utiliser le transport électronique pour faire de la spectroscopie de modes de vibration, de façon analogue aux techniques optiques telles que la spectroscopie Raman.

Une autre interaction pouvant encore intervenir est celle entre électrons confinés dans une boîte quantique conduisant à la formation d'un cristal de Wigner [36] : ces systèmes présentent à la fois des états excités de haute et basse énergie .

Des études complémentaires restent à effectuer afin de préciser les mécanismes en jeu dans l'apparition de ce confinement quantique. Dans tous les cas, la réponse linéaire du transport électronique à très basse température est caractéristique d'un point quantique et c'est ici la première observation de tels effets dans des nanotubes de carbone auto-assemblés.

Bibliographie

- [1] Bonnot, A. M., Deldem, M., Beaugnon, E., Fournier, T., Schouler, M. C., and Mermoux, M. *Diamond and related materials* **8**, 631 (1999).
- [2] Bonnot, A. M., Séméria, M. N., Boronat, J. F., Fournier, T., and Pontonnier, L. *Diamond and related materials* **9**, 852 (2000).
- [3] Marty, L., Bouchiat, V., Bonnot, A. M., Chaumont, M., Fournier, T., Decossas, S., and Roche, S. *Micro. Engin.* **61-62**, 485–489 (2002).
- [4] Zhang, Y., Ichihashi, T., Landree, E., Nihey, F., and Iijima, S. *Science* **285**, 1719–1722 (1999).
- [5] Martel, R., Derycke, V., Lavoie, C., Appenzeller, J., Chan, K. K., Tersoff, J., and Avouris, P. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 256805 (2001).
- [6] Marty, L., Bouchiat, V., Naud, C., Chaumont, M., Fournier, T., and Bonnot, A. M. *Nano Lett.* **3**, 1115–1118 (2003).
- [7] Sze, S. M. *Physics of semiconductor devices*. Wiley, New York, (1981).
- [8] Frank, S., Poncharal, P., Wang, Z. L., and de Heer, W. A. *Science* **280**, 1744–1746 (2000).

- [9] Javey, A., Guo, J., Wang, Q., Lundstrom, M., and Dai, H. *Nature* **424**, 654–657 (2003).
- [10] Javey, A., Kim, H., Brink, M., Wang, Q., Ural, A., Guo, J., McIntyre, P., McEuen, P. L., Lundstrom, M., and Dai, H. *Nature Materials* **1**, 241–246 (2002).
- [11] Marty, L., Naud, C., Chaumont, M., Bonnot, A. M., Fournier, T., and Bouchiat, V. In *2003 Third IEEE conference on nanotechnology : IEEE NANO 2003*, volume 2, 240, (2003).
- [12] Appenzeller, J., Knoch, J., Derycke, V., Martel, R., Wind, S., and Avouris, P. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 126801 (2002).
- [13] Heinze, S., Tersoff, J., Martel, R., Derycke, V., Appenzeller, J., and Avouris, P. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 106801 (2002).
- [14] Datta, S. *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge University Press, Cambridge, (1995).
- [15] Cui, J. B., Sordan, R., Burghard, M., and Kern, K. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3260–3262 (2002).
- [16] Kim, W., Javey, A., Vermesch, O., Wang, Q., Li, Y., and Dai, H. *Nano Lett.* **3**, 193–198 (2003).
- [17] Yoneya, N., Tsukagoshi, K., and Aoyagi, Y. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2250–2252 (2002).
- [18] Katz, H. E., Hong, X. M., and Dodabalapur, A. *J. Appl. Phys.* **91**, 1572–1576 (2002).
- [19] Fuhrer, M. S., Kim, B. M., Dürkop, T., and Britlinger, T. *Nano Lett.* **2**, 755–759 (2002).
- [20] Vanheusden, K., Warren, W. L., Devine, R. A. B., Fleetwood, D. M., Schwank, J. R., Shaneyfelt, M. R., Winokur, P. S., and Lemnios, Z. J. *Nature* **386**, 587–589 (1997).

- [21] Kong, J., Franklin, N. R., Zhou, C., Chapline, M. G., Peng, S., Cho, K., and Dai, H. *Science* **287**, 622–625 (2000).
- [22] Choi, W. B., Chae, S., Bae, E., Lee, J.-W., Cheong, B.-H., Kim, J.-R., and Kim, J.-J. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 275–277 (2003).
- [23] Futatsugi, T., Nakajima, A., and Nakao, H. *FUJITSU Sci. Tech. J.* **34**, 142–152 (1998).
- [24] Yano, K., Ishii, T., Sano, T., Mine, T., Murai, F., Hashimoto, T., Kobayashi, T., Kure, T., and Seki, K. In *Proceedings of the IEEE*, volume 87, 633–651, (1999).
- [25] Evans, G. J., Mizuta, H., and Ahmed, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 5837 (2001).
- [26] Tilke, A., Blick, R. H., Lorenz, H., and Kotthaus, J. P. *J. Appl. Phys.* **89**, 8159–8162 (2001).
- [27] Ruzin, I. M., Chandrasekhar, V., Levin, E. I., and Glazman, L. I. *Phys. Rev. B* **45**, 13469–13479 (1992).
- [28] Tarucha, S., Austing, D. G., Honda, T., van der Hage, R. J., and Kouwenhoven, L. P. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3613–3616 (1996).
- [29] Park, J., Pasupathy, A. N., Goldsmith, J. I., Chang, C., Yaish, Y., Petta, J. R., Rinkoski, M., Sethna, J. P., Abrua, H. D., McEuen, P. L., and Ralph, D. C. *Nature* **417**, 722–725 (2002).
- [30] Jarillo-Herrero, P., Sapmaz, S., Dekker, C., Kouwenhoven, L. P., and van des Zant, H. S. J. *Nature* **429**, 389 (2004).
- [31] Park, H., Park, J., Lim, A. K. L., Anderson, E. H., Alivisatos, A. P., and McEuen, P. L. *Nature* **407**, 57 (2000).

- [32] Weig, E. M., Blick, R. H., Brandes, T., Kirschbaum, J., Wegscheider, W., Bichler, M., and Kotthaus, J. P. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 046804 (2004).
- [33] Sapmaz, S. Master thesis : <http://vortex.tn.tudelft.nl/publi/2002/sapmaz.pdf>, April (2002).
- [34] Rols, S., Benes, Z., Anglaret, E., Sauvajol, J. L., Papanek, P., Fischer, J., Coddens, G., Schober, H., and Dianoux, A. J. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5222 (2000).
- [35] Braig, S. and Flensberg, K. *Phys. Rev. B* **68**, 205324 (2003).
- [36] Häusler, W. and Kramer, B. *Phys. Rev. B* **47**, 16353 (1993).

Chapitre 1

Généralités sur les nanotubes de carbone

1.1 Leur structure

Les origines du nanotube de carbone remontent jusqu'aux années 50 [1]. A cette époque, les recherches sur les fibres de carbone sont en pleine explosion. Ces fibres, à la fois légères et résistantes permettent d'élaborer de nouveaux matériaux dits "composites" (fibres noyées dans du polymère plastique) répondant notamment aux besoins de l'aéronautique. En 1985 sont découverts les fullerènes, ces molécules-cages composées uniquement d'atomes de carbone, qui vaudront le prix Nobel à Richard Smalley en 1996. Celui-ci prédit dès 1990 l'existence d'une structure voisine de celle des fullerènes, mais de forme tubulaire. La communauté scientifique porte alors son attention vers les fibres de carbone de petit diamètre, et, en 1991, Sumio Iijima rapporte la première observation en microscopie électronique en

transmission de nanotubes de carbone [2]. La famille des différentes formes cristallines du carbone (diamant, graphite, fullerène) compte alors un nouveau membre (Fig.1.1).

Les nanotubes de carbone sont des polymères tubulaires constitués uniquement d'atomes de carbone hybridés sp^2 . Le long du corps du nanotube, les atomes sont reliés entre eux par des liaisons covalentes suivant une maille hexagonale. Aux extrémités, le tube se referme grâce à un agencement d'hexagones et de pentagones analogues à ceux des fullerènes.

Cette maille hexagonale le long du nanotube fait naturellement penser au plan de graphène qui est le plan monoatomique de maille hexagonale à la base de la structure en feuillets du graphite. Cette analogie permet de bien visualiser la structure du nanotube de carbone et se révélera, on le verra par la suite, riche en enseignements. On peut donc se représenter un nanotube de carbone comme un ou plusieurs feuillets de graphène enroulés de façon concentrique le long d'une direction donnée, de manière à former un cylindre parfait, les atomes de chaque bord de feuillet venant former des liaisons entre eux. Ainsi, l'enroulement d'un seul plan de graphène aboutit à un nanotube monoparoï (SWNT) et l'enroulement concentrique de plusieurs plans à un nanotube multiparoï (MWNT).

Le travail présenté ici ne concerne que des nanotubes monoparoï ou biparoï (DWNT), nous ne nous concentrerons donc que sur ces deux types de nanotubes. De plus, la structure des MWNT se déduit de celle de chaque paroï qui le compose, nous ne présenteront donc ici que la théorie concernant les SWNT [3].

La symétrie d'un plan de graphène étant d'ordre 6, la structure finale du nanotube de carbone dépend de la direction le long de laquelle on enroule ce plan. Afin de paramétrer

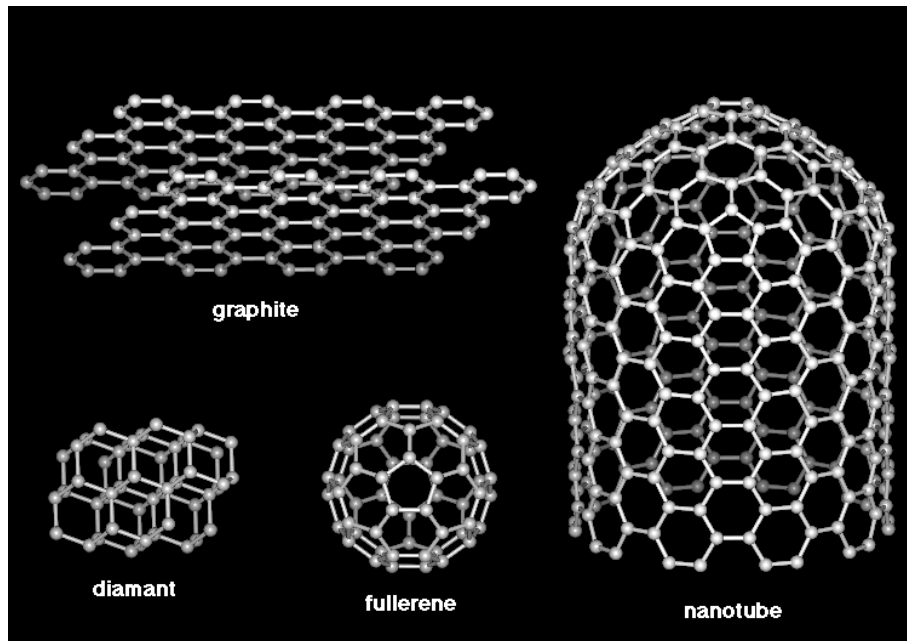


FIG. 1.1: Formes allotropiques du carbone.

Le graphite (en haut à gauche) est une superposition de plans de maille hexagonale. Le diamant (en bas à gauche) est la cristallisation dans le réseau cubique faces centrées du carbone. Le fullerène (en bas au milieu), aussi appelé "buckyball", est une molécule sphérique composée d'hexagones et de pentagones ce qui lui donne l'aspect d'un ballon de football pour le cas à 60 atomes (C_{60}). Le nanotubes de carbone (à droite) dont on ne voit ici qu'une extrémité, est un tube d'atomes de carbone répartis selon un maille hexagonale et fermé à ses extrémités.

les différentes structures possibles, une convention a été établie, toujours à partir du plan de graphène (Fig.1.2 a)). Il existe une infinité d'enroulements possibles du graphène, la seule condition nécessaire étant que les atomes se superposant à la jointure du tube soient équivalents dans le réseau de Bravais de façon à ne pas détruire la périodicité du réseau.

A partir d'une base (\vec{a}_1, \vec{a}_2) des vecteurs de Bravais du réseau hexagonal du graphène, on définit le vecteur chiral \vec{C}_h comme le vecteur reliant les atomes de carbone situés sur des sites équivalents du réseau et qui se superposent lors de l'enroulement. Ce vecteur se décompose en :

$$\vec{C}_h = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2, \quad (1.1)$$

où (n_1, n_2) est un couple d'entiers appelé hélicité.

Le vecteur chiral permet de connaître les caractéristiques du nanotube formé : l'angle θ entre \vec{C}_h et le vecteur de base \vec{a}_1 traduit l'enroulement du plan de graphène, l'axe du nanotube est perpendiculaire à \vec{C}_h et son diamètre se déduit de la norme de \vec{C}_h qui est le périmètre du tube :

$$d = \frac{\|\vec{C}_h\|}{\Pi} = \frac{\sqrt{3}}{\Pi} a_{cc} \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_1 n_2}, \quad (1.2)$$

où $a_{cc} = 0,142nm$ est la distance entre atomes de carbone premiers voisins. Les diamètres courants des SWNT varient entre 1 et 3 nm, et leur longueur peut communément atteindre le micron, voire plus.

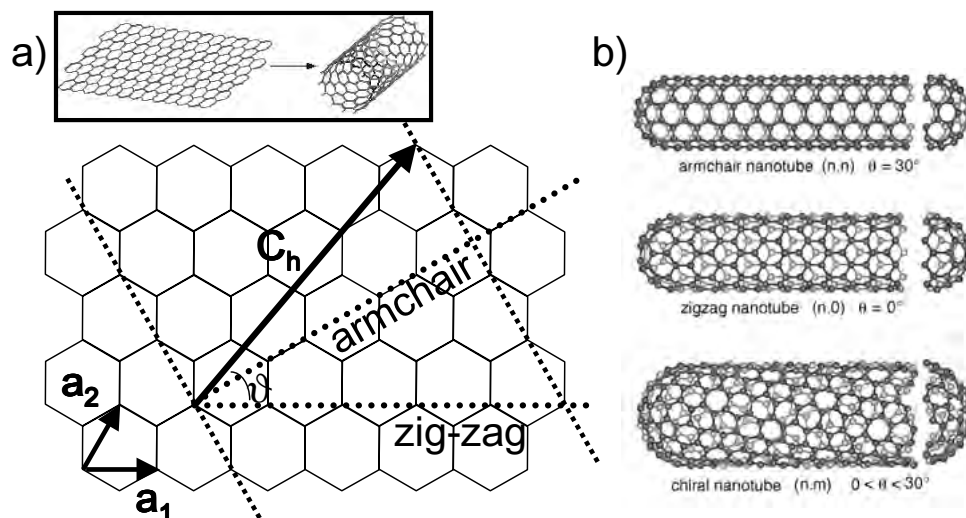


FIG. 1.2: Classification des différents types de nanotubes de carbone.

a) *Modèle de l'enroulement d'un feuillet de graphène (voir schéma en encart). Les droites parallèles en pointillés indiquent les atomes de carbone se superposant lors de l'enroulement. Le vecteur chiral est celui qui relie deux atomes de ces droites. Certaines directions, représentées par des points sont particulières : un vecteur chiral selon l'une de ces directions correspond à un nanotube soit armchair, soit zigzag.*

b) *Les trois familles de nanotubes de carbone selon leur structure. Les nanotubes armchair ayant une hélicité de type (n,n) sont en haut, les zigzag d'hélicité $(n,0)$ sont au milieu et tous les autres sont dits chiraux (en bas).*

Ainsi le couple (n_1, n_2) contient toute l'information sur la structure du nanotube de carbone, il permettra donc de désigner sans ambiguïté chaque nanotube. Toutes les configurations possibles sont classées en trois grandes familles (Fig.1.2 b) :

- la première est celle des nanotubes armchair : dans cette configuration, on peut décrire le nanotube comme une spirale jointive d'hexagones de carbone. Ceci est obtenu pour des hélicités telles que $n_1 = n_2$.

- la famille des nanotubes zigzag, elle correspond à des tubes constitués d'anneaux d'hexagones de carbone enfilés le long de l'axe. Ceci est obtenu lorsque $n_2 = 0$.

- enfin, tous les autres nanotubes de carbone sont dits chiraux, puisque con-

trairement aux membres des deux familles précédentes ils possèdent cette propriété d'être superposables à leur image par symétrie miroir.

1.2 Propriétés électroniques des nanotubes monoparois

De la même manière que pour la structure cristalline, l'analogie précédente permet de déduire les propriétés électroniques des nanotubes de celles du graphène [3].

1.2.1 Le graphène

Le graphène est un plan monoatomique de carbone de maille hexagonale. Chaque atome de carbone possède 4 électrons de valence, et est lié de façon covalente à trois autres atomes premiers voisins par les orbitales atomiques $2s$, $2p_x$ et $2p_y$. Ces liaisons carbone-carbone comptent parmi les liaisons covalentes les plus fortes (plus fortes que dans le diamant) et sont situées dans le plan du graphène (liaisons σ). Contrairement à ces orbitales, l'orbitale $2p_z$ restante n'a aucun recouvrement avec les autres et reste perpendiculaire au plan de graphène, permettant ainsi de réaliser des liaisons dites π dont les électrons sont plus mobiles dans le réseau. Les électrons entrant en jeu dans la conduction électrique sont donc principalement les électrons π , les autres n'intervenant que pour des domaines de conduction extrêmes.

Le réseau de Bravais du graphène est hexagonal, donc son réseau réciproque également et la première zone de Brillouin correspond à un hexagone dont les points K sont les sommets et Γ le centre (Fig.1.3). Le calcul des bandes d'énergie électronique dans le cadre du modèle des liaisons fortes donne la structure des bandes de valence et de con-

duction du graphène avec une très bonne approximation. Dans ce modèle, les électrons sont supposés fixes dans le réseau, mais en interaction avec leurs proches voisins. Pour ce calcul, on ne considère que les électrons π supposés n'interagir qu'avec leurs premiers voisins (cette interaction est caractérisée par l'intégrale de liaison forte $\gamma_0 \simeq 3eV$). La résolution de l'équation de Schrödinger pour ces électrons dont la fonction d'onde est une fonction de Bloch donne la relation de dispersion suivante :

$$E(\vec{k}) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a_{cc}}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}. \quad (1.3)$$

Ces relations de dispersion sont tracées sur la figure 1.3 b). Les bandes de valence et de conduction se rejoignent à l'énergie de Fermi en 6 points de la première zone de Brillouin qui sont les point K : en ces points, le gap semiconductor s'annule, le graphène est donc un semi-métal et sa surface de Fermi se restreint à 6 points. Au voisinage des points K, les points de contact des bandes de valence et de conduction peuvent être approximées avec une bonne précision à un cône centré sur le niveau de Fermi. Considérons maintenant les conséquences de l'enroulement du plan de graphène en nanotube.

1.2.2 Structure de bande des nanotubes de carbone

On a vu que l'enroulement d'une feuille de graphène devait respecter la périodicité du réseau de Bravais. Dans ces conditions, le long de la circonférence du tube, les fonctions d'ondes doivent respecter des conditions aux limites périodiques s'écrivant :

$$\vec{k} \cdot \vec{C}_h = m2\pi, \quad (1.4)$$

avec \vec{k} le vecteur d'onde de l'onde de Bloch électronique et m un entier.

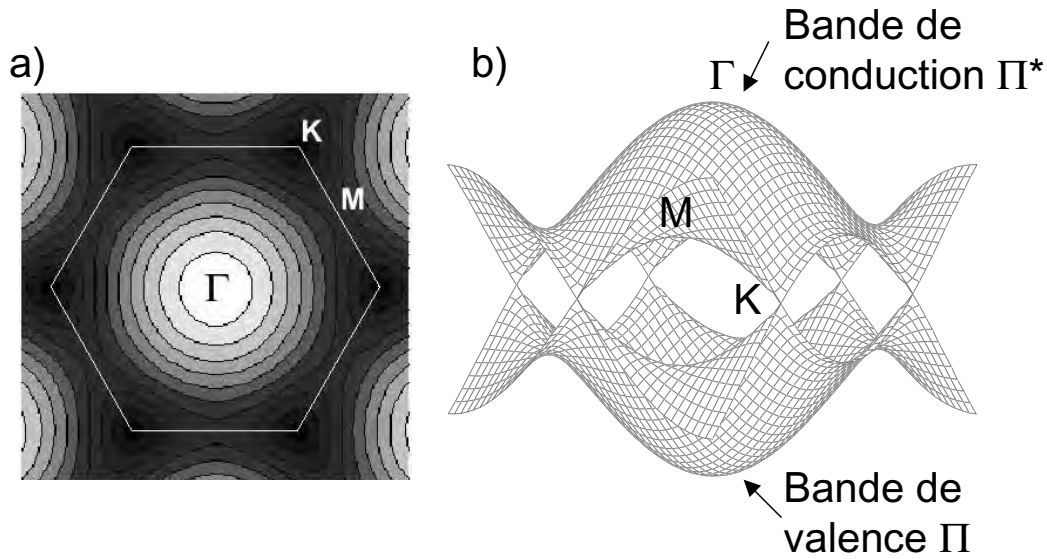


FIG. 1.3: Diagramme de bandes du graphène.

a) Courbes iso-énergies de la bande de conduction du graphène dans le réseau réciproque hexagonal. La première zone de Brillouin est représentée par l'hexagone blanc. Les points Γ , M et K sont des points de forte symétrie du réseau réciproque. Γ correspond au centre de la première zone de Brillouin, K à un des sommets et M au milieu d'un des côtés.

b) Représentation tridimensionnelle de la première zone de Brillouin du graphène où l'énergie est reportée sur l'axe z (extraite de [4]). Les bandes de valence et de conduction se rejoignent aux six sommets de la zone de Brillouin, le graphène est donc un semi-métal.

Cette condition conduit à une quantification du vecteur d'onde dans le plan perpendiculaire à l'axe du nanotube :

$$k_{\perp} = m \frac{2\pi}{\|C_h\|}. \quad (1.5)$$

Seule la coordonnée axiale du vecteur d'onde est donc continue pour un nanotube infini, les nanotubes de carbone sont donc des conducteurs unidimensionnels. De plus, le réseau réciproque d'un nanotube de carbone est un réseau de droites parallèles.

Dans l'approximation de repliement de zone, on considère que la courbure du plan de graphène n'induit pas de modification notable de sa structure de bandes. On peut alors

déduire directement la structure de bandes des nanotubes de carbone de celle du graphène. Les niveaux d'énergie accessibles sont dans ce cadre les courbes à l'intersection entre les surfaces de dispersion du graphène et les vecteurs d'ondes autorisés dans le nanotube (Fig.1.4).

On a vu que les valeurs quantifiées prises par le vecteur d'onde sont directement liées à l'hélicité du nanotube (Eq.1.5). L'intersection entre les deux zones de Brillouin du nanotube et du graphène varie donc d'un nanotube à l'autre (Fig.1.4 schéma du haut). Ainsi dans certains cas, une droite associée à un vecteur d'onde passera par un point K du graphène. La courbe de dispersion résultante correspond alors à des bandes de valence et de conduction se coupant au niveau de Fermi. Dans ce cas, le nanotube est semi-métallique. En revanche, pour certaines hélicités, aucune droite ne passe par un point K : les bandes de valence et de conduction sont toujours disjointes et le nanotube est semiconducteur. C'est donc le caractère semi-métallique du graphène qui est à l'origine de l'existence de deux types de nanotubes : métalliques et semiconducteurs.

Quelle condition d'hélicité doit donc remplir un nanotube de carbone pour être métallique ou semiconducteur ?

Traduisons en terme d'hélicité le fait qu'une valeur possible du vecteur d'onde corresponde à un point K :

$$\vec{\Gamma K} \cdot \vec{C}_h = m2\pi, \quad (1.6)$$

avec m entier. En développant, on obtient :

$$n_1 - n_2 = 3m, \quad (1.7)$$

Ce qui conduit finalement à la condition simple suivante pour qu'un nanotube de carbone

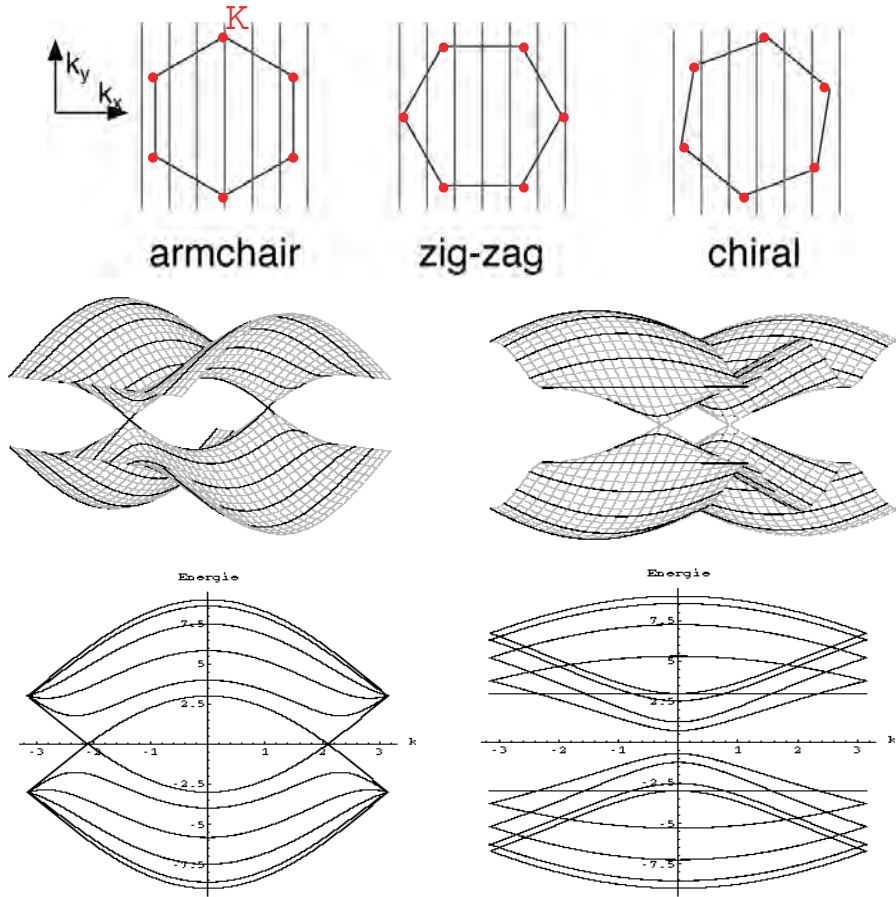


FIG. 1.4: Structure de bandes des nanotubes de carbone déduite de celle du graphène (extrait de [4]).

en haut : superposition des premières zones de Brillouin du graphène et d'un nanotube pour trois hélicités différentes. Du fait de la discrétisation du vecteur d'onde dans les nanotubes, leur réseau réciproque se réduit à des droites parallèles orientées différemment par rapport à celui du graphène selon l'hélicité. Ainsi, certains nanotubes auront un vecteur d'onde accessible passant par K (c'est le cas pour tous les armchair) et d'autres non.

En bas : diagrammes de bandes de deux nanotubes différents, tracés en trois dimensions (l'énergie étant reportée sur l'axe z). Les diagrammes de gauche correspondent à un nanotube métallique : les bandes de valence et de conduction se croisent en deux points au niveau de Fermi. Le nanotube de droite est semiconducteur, les bandes de valence et de conduction sont disjointes.

soit métallique :

$$n_1 - n_2 \propto 3. \quad (1.8)$$

On déduit directement de cette condition qu'un nanotube sur trois est métallique et que tous les nanotubes armchair en font partie puisque $n_1 = n_2$ dans ce cas.

De plus, l'hélicité va déterminer le point d'intersection des zones de Brillouin du nanotube et du graphène et donc de la largeur du gap dans le cas d'un nanotube semiconducteur. Ainsi, il existe une relation directe entre le gap et la structure du nanotube. En effet le gap est inversement proportionnel au diamètre (d) du tube selon la relation :

$$E_g = \frac{\gamma_0 a_{cc}}{d}, \quad (1.9)$$

où $a_{cc} = 0,142$ nm est la distance entre atomes de carbone premiers voisins et $\gamma_0 = 2,7 \pm 0,1$ eV est l'énergie de recouvrement des liaisons fortes [5].

Si l'on tient compte des niveaux d'énergies au-delà des bandes de valence et de conduction, on observe que l'énergie de transition entre niveaux dépend également de l'hélicité. Cette dépendance selon chaque structure est compilée dans le diagramme dit de Kataura (Fig. 1.5) [6]. Ce diagramme représente les énergies de transition entre bandes en fonction du diamètre et chaque point est associé à une hélicité donnée. Ce calcul des niveaux d'énergie a été réalisé dans le cadre du modèle des liaisons fortes d'ordre 3, c'est à dire tenant compte des interactions entre électrons jusqu'au troisième plus proches voisins.

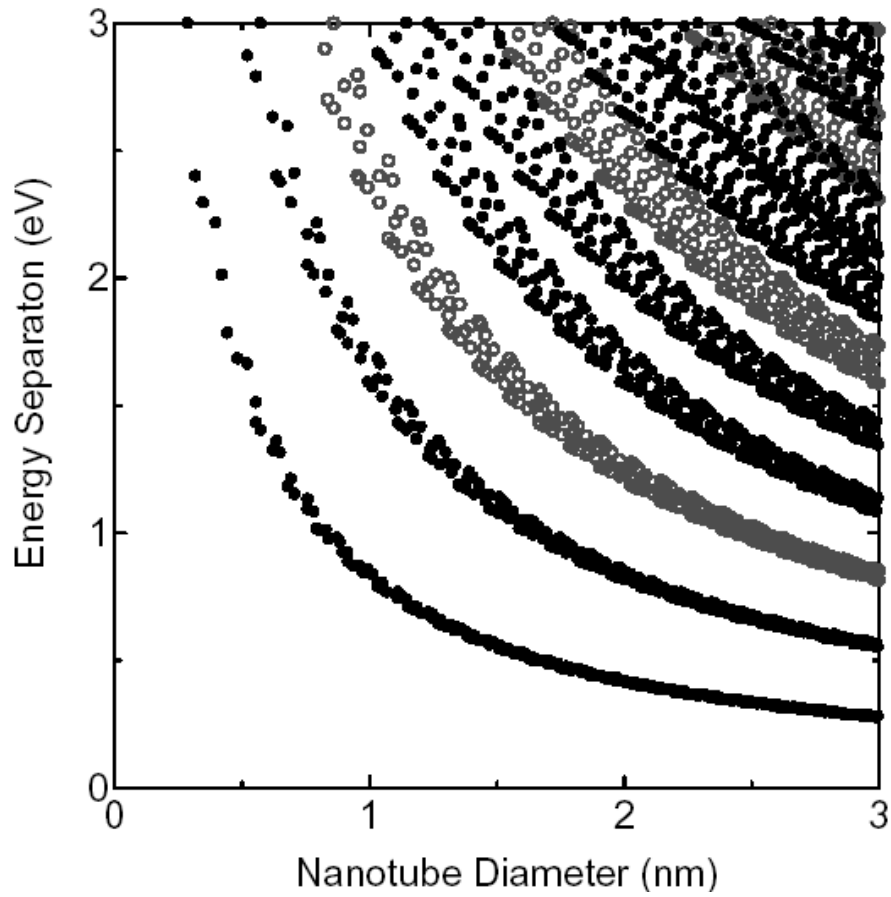


FIG. 1.5: Diagramme de Kataura (d'après [6]).
 Les énergies de transition possibles sont reportées pour chaque hélicité en fonction du diamètre. Elles ont été calculées dans le modèle des liaisons fortes d'ordre 3 avec comme paramètres : $\gamma_0 = 2,9\text{eV}$ et $a_{cc} = 0,144\text{nm}$. Les points noirs correspondent aux nanotubes semiconducteurs et les gris aux nanotubes métalliques.

1.3 Spectroscopie Raman des nanotubes de carbone

Un outil très efficace et non destructif de caractérisation des nanotubes est la spectroscopie Raman. Cette technique donne accès à certains modes de vibrations spécifiques des nanotubes qui permettent de sonder les caractéristiques des nanotubes que nous venons de voir.

1.3.1 Principe de la spectroscopie Raman résonante

L'échantillon est éclairé par une source lumineuse de fréquence ω_0 (en pratique, une source laser). La lumière interagit avec le matériau et notamment avec ses électrons. Ainsi, l'effet Raman fait intervenir trois étapes (Fig. 1.6) [7] :

- excitation par la lumière incidente d'un électron du niveau fondamental $|f\rangle$ vers un niveau excité $|e\rangle$,
- diffusion de l'électron de ce niveau $|e\rangle$ vers un autre état excité $|e'\rangle$ avec création (processus Stokes) ou annihilation (processus anti-Stokes) d'un phonon ω_{ph}
- retour de l'électron au niveau fondamental avec émission d'un photon de pulsation ω_d telle que :

$$\omega_0 = \omega_d \pm \omega_{ph}, \quad (1.10)$$

suivant que le processus fait intervenir la création (−) ou l'annihilation (+) d'un phonon. La détection de la lumière diffusée inélastiquement permet d'avoir accès à l'absorption ou l'émission de phonons.

Dans ce processus, l'électron n'est qu'un médiateur. En général, les niveaux électroniques intermédiaires $|e\rangle$ et $|e'\rangle$ sont virtuels, sauf dans le cas où l'énergie du photon incident cor-

respond à celle d'une transition électronique. Dans ce cas, l'effet Raman est amplifié, on dit qu'il est résonant. En effet, si l'on détaille l'élément de matrice correspondant au processus complet, en notant H_{ep} (resp. H_{er}) l'Hamiltonien de couplage électron-phonon (resp. électron-rayonnement), celui-ci s'écrit [7] :

$$K = \sum_{a,b} \frac{\langle \omega_2, 1, f | H_{er} | 0, 1, b \rangle \langle 0, 1, b | H_{ep} | 0, 0, a \rangle \langle 0, 0, a | H_{er} | \omega_0, 0, f \rangle}{(E_0 - E_a - i\gamma)(E_0 - \hbar\omega - E_b - i\gamma)} \quad (1.11)$$

où l'état du système est noté $|\omega_0, 0, f\rangle$ avec une énergie du photon associé de $E_0 = \hbar\omega_0$, dans l'état électronique fondamental f et pour un état fondamental des phonons (noté 0 et 1 pour l'état final des phonons). γ représente la durée de vie de l'état intermédiaire. Il apparaît au dénominateur les écarts en énergie E_a et E_b des niveaux électroniques réels possibles par rapport au niveau fondamental. Lorsque l'énergie du photon incident ou émis correspond à une transition vers un niveau électronique réel, le dénominateur est minimal : On a alors un signal maximal pour les énergies de photons correspondant aux transitions électroniques. Dans la spectroscopie Raman résonante de nanotubes, seules les transitions résonantes induisent un signal détectable.

A température ordinaire, l'absorption d'un phonon étant moins probable que l'émission, le processus anti-Stokes est moins probable que le Stokes, ce qui conduit à une intensité des raies anti-Stokes plus faible (cependant cette relation peut être modifiée par l'effet de résonance).

Cette spectroscopie est tout à fait adaptée à l'étude des nanotubes dont le spectre de phonon est caractéristique d'une chiralité.

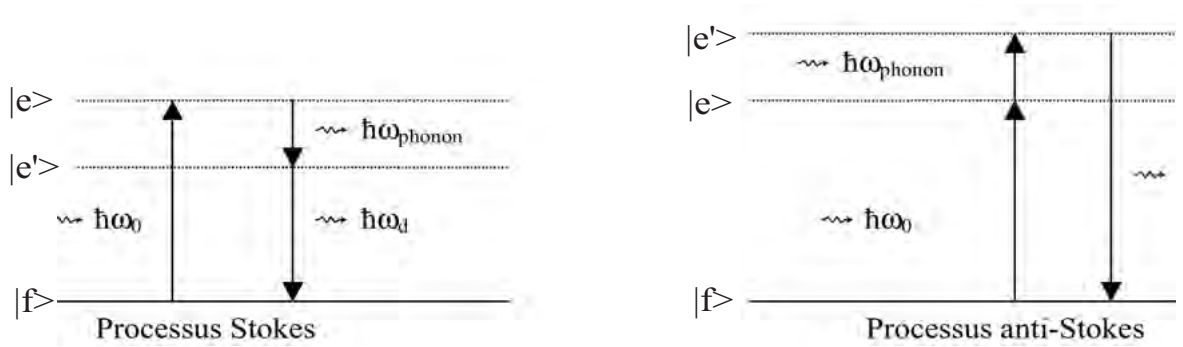


FIG. 1.6: Transitions électroniques à l'origine de l'effet Raman.

Par absorption d'un photon incident d'énergie $\hbar\omega_0$, un électron transite du niveau fondamental vers un niveau excité $|e\rangle$ réel ou virtuel. Dans le cas où ce niveau est réel, l'effet Raman est exalté et on parle alors d'effet Raman résonant. L'électron transite ensuite vers un autre état $|e'\rangle$ en émettant (processus Stokes) ou en absorbant (processus anti-Stokes) un phonon d'énergie $\hbar\omega_{ph}$. Le retour au niveau fondamental s'accompagne de l'émission d'un photon dont la mesure de l'énergie permet de connaître celle du phonon impliqué dans le processus. L'effet Raman donne donc accès aux phonons actifs en Raman.

1.3.2 Caractéristiques du spectre Raman des nanotubes de carbone

Le spectre des phonons est une signature propre à chaque nanotube monoparoï [3]. On peut déduire les caractéristiques de ce spectre par analogie avec celui d'un plan de graphite.

Dans ce modèle, on considère que les hexagones du graphène restent plans lors du rebouclage pour former un tube. Le graphène possède 3 modes de vibration : 2 sont dégénérés dans le plan et l'autre est orthogonal au plan.

Lorsque le plan de graphite s'enroule pour former le nanotube, il apparaît une levée de dégénérescence. Ainsi, des types de modes distincts apparaissent : les modes longitudinaux et tangentiels, et les modes transverses (dits de respiration), à des fréquences qui dépendent de la structure des nanotubes et de leur nature métallique ou semiconductrice (par l'intermédiaire du couplage électron-phonon) (Fig. 1.7). La spectroscopie Raman

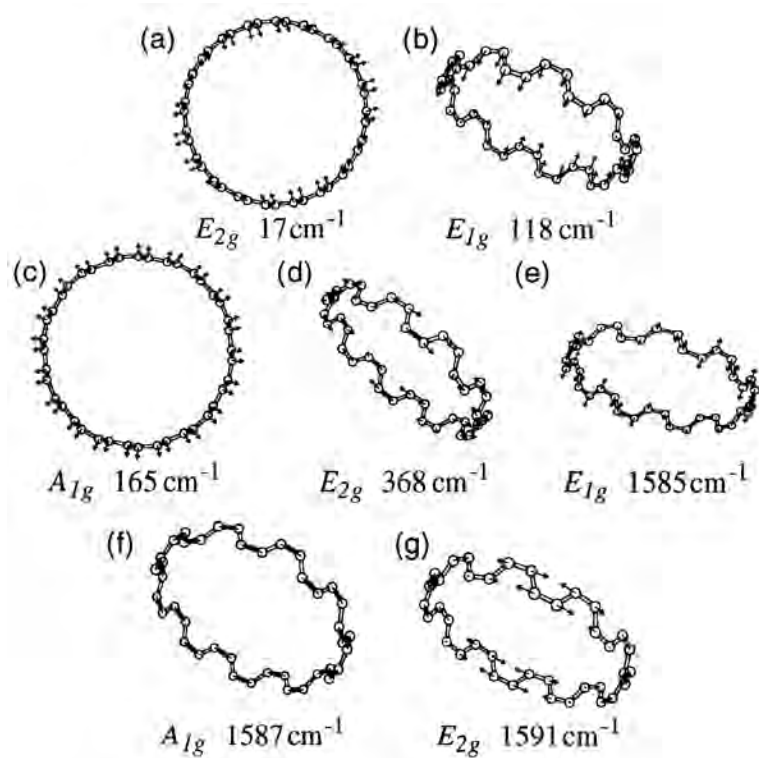


FIG. 1.7: Modes de vibration des nanotubes monoparois actifs en spectroscopie Raman (extrait de [3]).

Ces modes sont calculés pour un nanotube de chiralité (10,10). Les modes E_{1g} et E_{2g} sont doublement dégénérés.

permet ainsi de différencier les types de nanotubes. De plus, il est possible d'évaluer la pureté et la perfection cristalline des nanotubes. La pureté se caractérise par l'absence des modes Raman d'autres formes de carbone solide. La perfection de la structure est d'autant meilleure que la raie D (vers 1325 cm^{-1}) est peu intense, car elle est due à un mode de bord de zone lié à la présence de défauts.

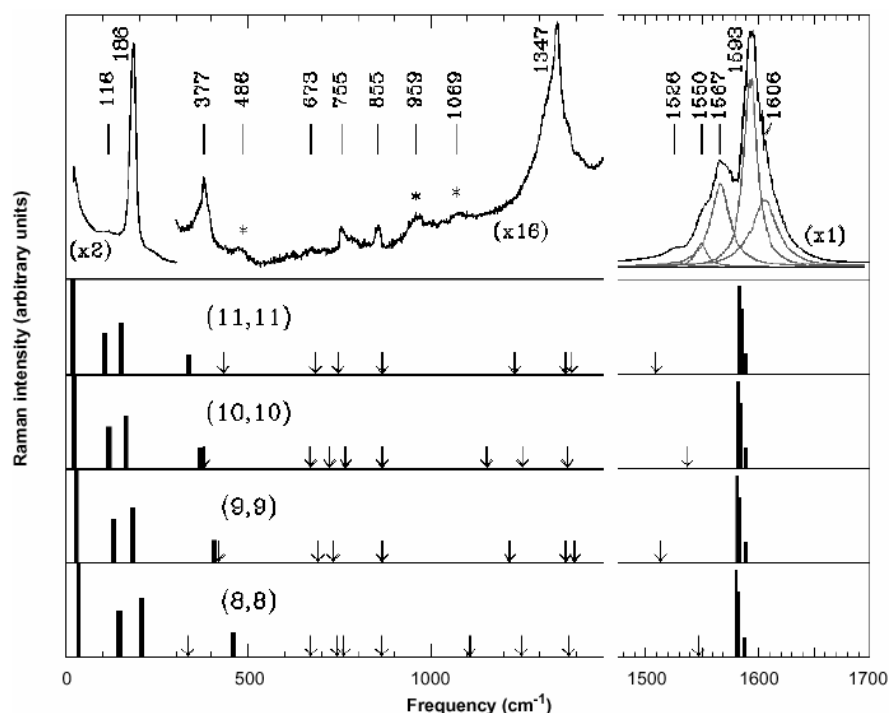


FIG. 1.8: Spectre Raman caractéristique de nanotubes monoparois (extrait de [8]).

Le spectre Raman est obtenu à partir de SWNT (synthétisés par ablation laser) irradiés par un laser de longueur d'onde $\lambda = 514,5\text{ nm}$ et de puissance $P \sim 2\text{ W.cm}^{-2}$. Ce spectre présente les caractéristiques d'un spectre de SWNT : la raie à 1593 cm^{-1} caractéristique du mode de vibration tangentiel et dont la décomposition en lorentziennes est présenté sur le spectre, ainsi qu'une série de modes associés à des modes de respiration des nanotubes résonants. Les quatre spectres en bas de la figure sont les spectres Raman calculés pour des nanotubes de type armchair montrant que le spectre obtenu dépend de la chiralité du nanotube résonant.

Pour illustration, la figure 1.8 présente le spectre Raman de tubes monoparois

pour une longueur d'onde incidente de 514,5 nm [9]. On y retrouve les caractéristiques des nanotubes monoparois purifiés :

- le pic du mode longitudinal à 1593 cm^{-1} , associé aux vibrations tangentiellles.

On remarque que ce pic se décompose en plusieurs contributions, ce qui illustre bien la levée de dégénérescence des modes dans le plan de graphène pour les nanotubes. Le profil de ce pic permet de connaître les propriétés électroniques des nanotubes résonant. Ainsi, lorsqu'un nanotube est métallique, le pic du mode tangentiel est élargi par des interactions électron-phonon (de type Breit-Wigner-Fano : BWF) [10]. Cet élargissement est visible dans le pied du pic à 1593 cm^{-1} de la figure 1.8 et traduit la présence de nanotubes métalliques.

- un pic intense de mode RBM à 186 cm^{-1} et d'autres moins intenses

Les modes de vibration dits de "respiration" (ou encore modes RBM pour Radial Breathing Mode) sont issus du mode de vibration acoustique orthogonal au plan du graphène, et correspondent à une vibration radiale des atomes de carbone dans le tube.

Ces modes RBM apparaissent à des fréquences plus faibles que les précédents et avec une intensité d'autant plus forte que l'énergie du laser se rapprochera d'une transition électronique. La fréquence de ces modes est directement liée au diamètre du tube par la relation [11] :

$$\omega_{RBM} = \frac{248}{d}, \quad (1.12)$$

où d est le diamètre du nanotube en nanomètres et ω_{RBM} est exprimé en cm^{-1} [12]. Il est à noter que le facteur au numérateur est calculé ici pour des nanotubes reposant sur un substrat de silice, et plusieurs modèles sont actuellement proposés pour le calculer. Dans notre cas, les nanotubes peuvent être suspendus, cependant, nous conserverons cette formule

dans une première approximation.

Si le tube est petit, alors il n'y a que quelques chiralités possibles pour un diamètre donné et on peut avoir accès aux structures possibles pour le tube. Dans le cas où les nanotubes sont isolés, il est théoriquement possible d'assigner à chaque mode RBM une chiralité. En pratique, il est délicat de faire une telle attribution. En effet, la formule donnant le diamètre à partir de la pulsation du mode RBM n'est précise qu'à 5% près [7], ce qui est souvent suffisant pour que plusieurs chiralités soient possibles. En revanche, le diagramme de Kataura (Fig. 1.5) montre qu'outre le diamètre, il est possible de connaître le comportement électronique des nanotubes résonants. En effet, sur ce diagramme, les nanotubes métalliques et semiconducteurs présentent des transitions électroniques différentes à diamètre égal qui seront donc excitées pour des longueurs d'onde incidentes différentes. Ainsi, pour une même longueur d'onde incidente, ce sont des tubes semiconducteur et métalliques de diamètres différents qui sont résonants, leurs modes RBM permet donc de les distinguer.

Cette présentation de la spectroscopie Raman est très succincte. Cette technique est complexe et très riche en informations sur les nanotubes et se révèle un outil d'une grande efficacité pour l'étude des nanotubes. De plus, c'est une technique non destructive pour les nanotubes aux intensités incidentes couramment utilisées (2-4 mW) .

1.4 Conductance d'un nanotube de carbone individuel

Prenons le cas idéal d'un SWNT métallique connecté par 2 électrodes "réservoirs de charges" par des contacts "transparents" (Fig. 1.9). On qualifie de transparents des contacts tels que les électrons du conducteur (ici le nanotube) ont une probabilité égale

à 1 de passer dans l'électrode sans être réfléchis à l'interface tube/contact (ce n'est pas forcément le cas des électrons venant des électrodes car ne peuvent pénétrer dans le tube que les électrons dont le vecteur d'onde vérifie certaines conditions).

Un SWNT métallique sans défaut est un conducteur balistique [13], c'est à dire que sa résistance intrinsèque est nulle. De ce fait, aucun processus le long du nanotube n'induit de chute de potentiel. De plus, il se comporte comme un guide d'ondes avec seulement deux modes de conduction. Au contraire, les électrodes métalliques possèdent un nombre de modes possibles quasi-infini devant ceux du tube. Lorsque le courant, transporté par ce très grand nombre de modes traverse le contact, il est redistribué sur les modes de vecteurs d'ondes \vec{k} qui peuvent se propager dans le tube. Seules quelques fonctions d'onde vont pouvoir ainsi traverser les contacts. Cette "redistribution" du courant génère une résistance au niveau des interfaces métal/nanotube, que l'on appelle résistance de contact R_c . On peut évaluer cette résistance en calculant le courant véhiculé le long d'un nanotube connecté à des électrodes transparentes [14].

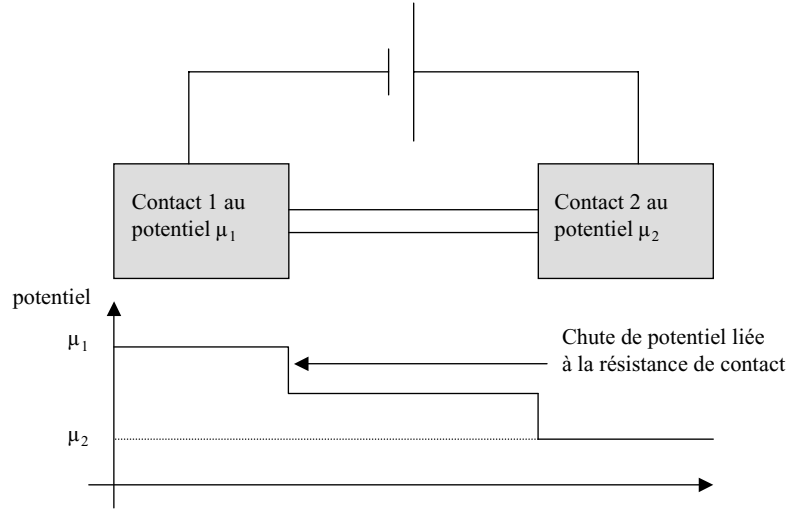


FIG. 1.9: Localisation de la résistance d'un nanotube métallique parfait connecté à deux électrodes.

Le nanotube métallique étant balistique, aucune chute de courant n'apparaît le long du nanotube. La seule résistance dans ce système est localisée au niveau des contacts et est liée au passage des électrons d'un système ayant une infinité de modes (l'électrode) de conduction vers un système à nombre de canaux fini (le nanotube).

On appelle I^+ le courant véhiculé par les états électroniques $+\vec{k}$. Ce courant vaut :

$$I^+ = \sum_{+\vec{k}} nev, \quad (1.13)$$

où la densité d'états occupés associée à un mode de conduction pour un conducteur unidimensionnel de longueur L est $n = \frac{f^+(E)}{L}$, l'occupation des états étant donnée par la fonction de distribution de Fermi; et où la vitesse des électrons est $v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k}$. On en déduit donc l'expression du courant suivante :

$$I^+ = \sum_{\vec{k}} \frac{e}{\hbar L} f^+(E) \frac{\partial E}{\partial k}. \quad (1.14)$$

En se plaçant dans le cadre des conditions aux limites périodiques, la somme peut être écrite

sous forme intégrale en tenant compte du spin des électrons :

$$I^+ = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} M(E) f^+(E) dE, \quad (1.15)$$

$M(E)$ étant le nombre de canaux accessibles au transport à l'énergie E . Dans le cas d'un nanotube de carbone, le diagramme de bande montre que $M(E) = M = 2$. Ainsi finalement, le courant total le long du nanotube est donné par les courant véhiculés par tous les états :

$$I = I^+ - I^- = \frac{2e^2}{h} M \left(\frac{\mu_1 - \mu_2}{e} \right) = \frac{2e^2}{h} MU, \quad (1.16)$$

où U est la différence de potentiel appliquée aux bornes du nanotube. Il apparaît donc que la conductance du nanotube est proportionnelle au quantum de conductance $G_0 = \frac{2e^2}{h}$, ce qui conduit à une résistance du nanotube de $\frac{1}{2G_0} = \frac{h}{4e^2} = 6,5 \text{ k}\Omega$ au minimum. Même balistique, un nanotube connecté présente une résistance localisée au niveau des contacts et lié au nombre fini de canaux de conductance dans le nanotube.

Dans le cas où les contacts ne sont pas parfaitement transparents, une partie des électrons entrés dans le nanotube est réfléchi à sa sortie. La probabilité qu'un nanotube entré par le contact 1 soit réfléchi au niveau du contact 2 est appelée la transparence T . Pour un courant incident venu du contact 1 de :

$$I_1^{inc} = \frac{2e^2}{h} MU, \quad (1.17)$$

le courant net qui traverse le contact 2 est donc :

$$I_2 = \frac{2e^2}{h} MUT, \quad (1.18)$$

et le courant total dans le nanotube est alors :

$$I = I_1^{inc} - I_1^{ref} = I_2 = \frac{2e^2}{h} MUT. \quad (1.19)$$

La conductance du nanotube est alors donnée par la formule de Landauer :

$$G = G_0 MT = \frac{2e^2}{h} MT. \quad (1.20)$$

Ainsi, la résistance mesurée aux bornes d'un nanotube parfait connecté à des électrodes n'est pas intrinsèque au nanotube, mais est induite par le contact entre un métal et un conducteur à quelques canaux de conduction. Le rôle des contacts est donc prédominant et est au coeur même de la problématique de cette thèse.

1.5 Conclusion

Les caractéristiques des nanotubes de carbone sont remarquables. Ce sont des objets unidimensionnels qui peuvent être aussi bien métalliques que semiconducteurs. Cette propriété en fait d'excellents candidats pour l'électronique moléculaire.

Nous verrons que le spectre des modes de vibration permet une caractérisation très riche des nanotubes carbone grâce à la technique de spectroscopie Raman résonante. Cette technique sera mise en oeuvre sur nos échantillons pour déterminer la nature des nanotubes synthétisés.

Bibliographie

- [1] Oberlin, A., Endo, M., and Koyama, T. *J. Cryst. Growth* **32**, 335 (1976).
- [2] Iijima, S. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
- [3] Saito, R., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M. S. *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial College Press, London, (1998).
- [4] Triozon, F. Thèse de l'université de Joseph Fourier réalisé au LEPES-CNRS sous la codirection de D. Mayou et S. Roche, (2002).
- [5] Odom, T. W., Huang, J.-L., Kim, P., and Lieber, C. M. *J. Phys. Chem. B* **104**, 2794 (2000).
- [6] Kataura, H., Kumazawa, Y., Maniwa, Y., Umezū, I., Suzuki, S., Ohtsuka, Y., and Achiba, Y. *Synthetic Metals* **103**, 2555 (1999).
- [7] Reich, S., Thomsen, C., and Maultzsch, J. *Carbon nanotubes*. WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, (2004).
- [8] Rao, A. M., Richter, E., Bandow, S., Chase, B., Eklund, P. C., Williams, K. A., Fang, S., Subbaswamy, K. R., Menon, M., Thess, A., Smalley, R. E., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M. S. *Science* **275**, 187 (1997).

- [9] Rao, S. G., Huang, L., Setyawan, W., and Hong, S. *Nature* **425**, 36–37 (2003).
- [10] Brown, S. D. M., Jorio, A., Corio, P., Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R., and Kneipp, K. *Phys. Rev. B* **63**, 155414 (2001).
- [11] Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M. S. *Phys. Rev. B* **46**, 1804–1811 (1992).
- [12] Jorio, A., Saito, R., Hafner, J. H., Lieber, C. M., Hunter, M., McClure, T., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M. S. *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001).
- [13] White, C. T. and Todorov, T. N. *Nature* **393**, 240 (1998).
- [14] Datta, S. *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge University Press, Cambridge, (1995).

Chapitre 2

Synthèse et auto-assemblage de nanotubes de carbone par CVD assistée d'un filament chaud

L'objectif de ce chapitre est de présenter la technique de synthèse et d'auto-assemblage simultanés de nanotubes de carbone. Cette technique repose sur le principe du dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Après une présentation des différentes techniques de synthèse CVD des nanotubes, nous présenterons la technique utilisée ici de CVD assisté d'un filament chaud. Les nanotubes obtenus ont ensuite été caractérisés par différentes techniques complémentaires, permettant ainsi de mettre en évidence des paramètres clés pour la synthèse. Les propriétés d'auto-assemblage et de connexion électrique *in situ* de cette technique sont finalement détaillées.

2.1 Introduction à la synthèse de nanotubes de carbone par CVD

Les principales techniques de croissance de nanotubes de carbone monoparois (Single Wall Nanotubes : SWNT) sont la synthèse par arc électrique, par ablation laser et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

Les premiers nanotubes de carbone observés par S. Iijima en 1991 étaient de type multiparois (Multi Wall Nanotubes : MWNT), obtenus comme sous-produits de la synthèse de fullerènes par la technique d'arc électrique [1]. L'année suivante, la technique fut améliorée afin d'augmenter le rendement de production de nanotubes [2]. En 1993, D. Bethune [3] et S. Iijima [4] réalisent la première synthèse de SWNT en utilisant cette même technique.

Les techniques de croissance par arc électrique [5] et par ablation laser [6] consistent toutes deux à sublimer du carbone, soit en créant un arc électrique entre des électrodes de graphite, soit en focalisant un faisceau laser sur une cible de graphite. La production de SWNT requiert la présence d'un catalyseur à base de métaux de transition (Fe, Ni, Co) dispersé dans l'électrode ou la cible de graphite. Le produit récupéré est une poudre contenant les nanotubes assemblés en faisceaux, ainsi que des particules de catalyseur et de carbone amorphe. Des traitements chimiques de séparation des faisceaux et de nettoyage des nanotubes permettent de purifier ces poudres et d'obtenir des SWNT isolés et sans particules, cependant au risque d'induire des défauts cristallins et d'oxyder les nanotubes [7, 8, 9].

La synthèse par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), quant à elle, utilise la

réaction d'une vapeur carbonée avec un catalyseur qui joue le rôle de site de nucléation des nanotubes. Il existe de nombreuses variantes de la CVD suivant la composition de la vapeur carbonée (CH_2 , C_2H_2 , CH_4 , $\text{CO}\dots$) ainsi que la nature et la forme du catalyseur. M. J. Yacamàn [10] fut l'un des pionniers en obtenant en 1993 la croissance de microtubules de carbone par décomposition d'acétylène sur des particules de fer déposées sur du graphite et chauffées à 700 °C. L'année suivante, V. Ivanov [11] obtint des MWNT par décomposition d'acétylène sur des particules de silice poreuses dont les pores de 9 nm étaient imprégnés de cobalt.

Le plus souvent, la phase vapeur est décomposée thermiquement [12], mais certaines techniques utilisent une décomposition par plasma (PECVD) qui permet de synthétiser des nanotubes à plus basse température [13, 14], ou encore pour de rares groupes, une décomposition assistée d'un filament chaud [15, 16, 17]. Les catalyseurs les plus courants sont à base de fer, nickel, cobalt, obtenus à partir de la décomposition d'un composé organométallique en phase liquide (ferrocène...) ou sous forme de particules nanométriques dispersées ou incluses dans une matrice inerte (SiO_2 , oxyde de molybdène ou d'aluminium...). La température de réaction est typiquement dans la gamme 800-1 000 °C.

Récemment, le groupe de R. E. Smalley (Rice University) a mis au point une technique de décomposition mettant en jeu du monoxyde de carbone sous haute pression (procédé HIPCO). Celle-ci permet d'obtenir des SWNT d'une grande qualité cristalline et avec un excellent rendement [18, 19]. Cette méthode de production est aujourd'hui très concurrentielle de la technique par arc électrique (elle peut produire jusqu'à 450 mg/h). Cette technique est dite à catalyseur flottant : le catalyseur est formé à partir d'un com-

posé organométallique ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) en phase vapeur qui, sous haute pression (30-100 atm) et à haute température (1 050 °C) se décompose en agrégats métalliques catalytiques. On retrouve ces nanoparticules métalliques dispersées le long des nanotubes obtenus.

Il est à noter que la plupart des techniques de synthèse de nanotubes de carbone nécessitent un catalyseur à base de métaux de transition. Celui-ci peut être constitué de métal "brut" (comme un film de cobalt [20] ou de fer [14]) ou bien être optimisé pour obtenir des particules catalytiques (fer/molybdène dispersé dans de l'alumine puis dans du méthanol [12], ou bien des particules de ferritine contenant des amas de fer de 30 nm [14]). Ces particules métalliques (et parfois ferromagnétiques) peuvent modifier les propriétés des nanotubes et jouer un rôle pour certaines applications (notamment le transport polarisé en spin). Récemment, la croissance de nanotubes monoparois sans catalyseur a été démontrée par délamination d'un plan de graphite à la surface de SiC, mais ces techniques restent encore marginales [21, 22].

Les techniques CVD présentent plusieurs avantages sur celles par arc ou par ablation laser. Malgré une plus faible sélectivité des diamètres des nanotubes synthétisés, la croissance CVD permet d'obtenir des nanotubes isolés sur un substrat [23] et très peu pollués par des suies. Ceci permet d'éviter l'étape de traitement agressif (ultra-sons à haute intensité, attaques chimiques au HNO_3) qui vise à purifier les nanotubes et à séparer les faisceaux, mais qui peut induire des défauts structuraux dans les nanotubes ou les oxyder [7, 8, 9].

En revanche, le fait d'obtenir des nanotubes ancrés sur un substrat interdit l'emploi de techniques récentes de sélection des nanotubes selon leurs propriétés électroniques,

ce qui représente un enjeu crucial pour les applications en électronique. Ainsi, la technique de séparation par électrophorèse [24] permet de sélectionner au sein d'une poudre les nanotubes métalliques ou semiconducteurs en utilisant leurs comportements différents vis à vis d'un champ électrique inhomogène. Toutefois, des techniques de sélection *in situ* existent : le groupe d'IBM à New York a réussi à supprimer les nanotubes métalliques et à ne conserver que les semiconducteurs sur ses circuits. Dans ce procédé, les nanotubes métalliques sont détruits en étant parcourus par un courant électrique élevé, les semiconducteurs étant préservés car rendus isolants de façon électrostatique [25].

Mais la propriété de la CVD la plus prometteuse est que la croissance sur substrat permet de contrôler le positionnement et l'orientation des nanotubes et de réaliser ainsi des structures auto-assemblées de nanotubes de carbone. Pour orienter les nanotubes, il est possible de faire intervenir diverses interactions en appliquant par exemple un champ électrique [26], ou un flux de gaz [27].

Le premier auto-assemblage par CVD a été réalisé par le groupe de Stanford par croissance de nanotubes sur un réseau de plots catalytiques pré lithographiés [12]. En définissant des tours recouvertes de catalyseur, les nanotubes croissent directement entre les plots et sont finalement suspendus entre eux (Fig 2.1 a) [31]. Il est possible de contrôler le réseau obtenu puisqu'il est directement lié au motif donné par les plots : les nanotubes croissent préférentiellement (pour plus de 80% d'entre eux) entre plots premiers ou deuxièmes plus proches voisins (Fig 2.1 b). Homma *et al.* [20] attribuent la formation de ce réseau suspendu aux vibrations du nanotube pendant le procédé CVD qui de ce fait a une très grande probabilité de s'ancrer sur l'obstacle le plus proche ; une fois ancré, la direction du

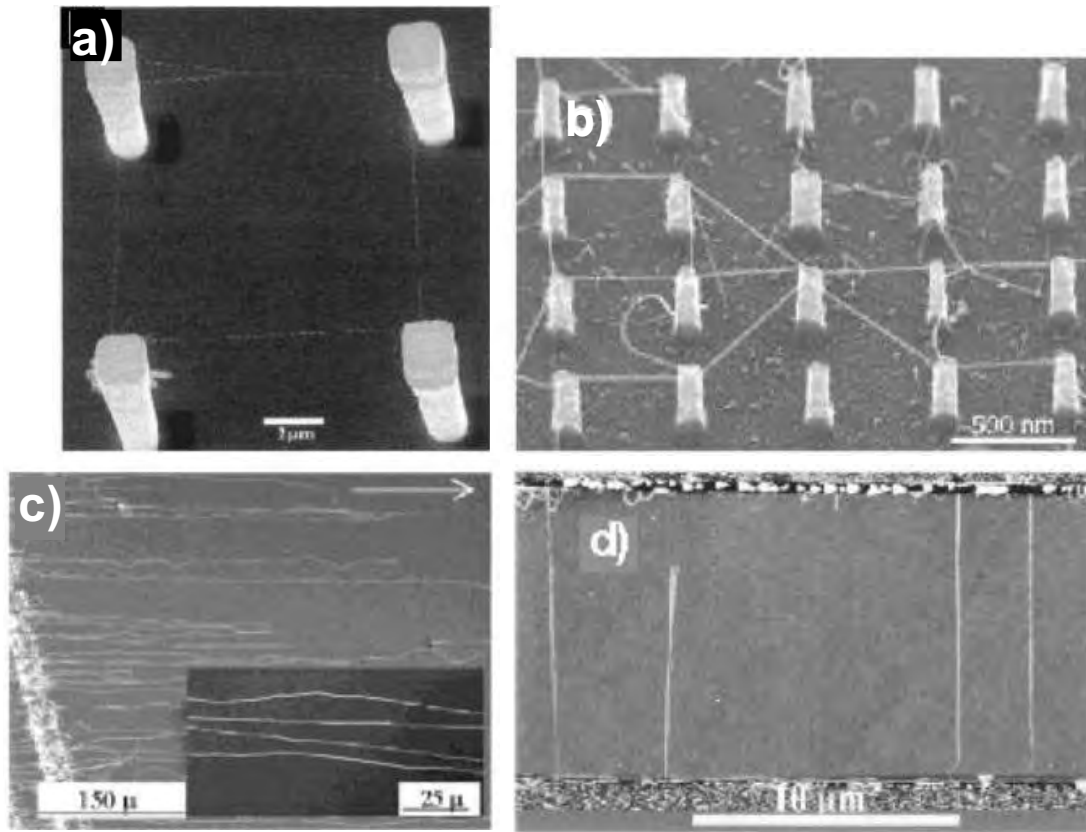


FIG. 2.1: Auto-assemblage de nanotubes de carbone par technique CVD.

a) Croissance entre plots catalytiques par CVD avec le méthane comme gaz précurseur : cette technique permet d'obtenir des nanotubes directement suspendus entre des motifs catalytiques pré-définis. Les motifs sont des tours de silicium sur lesquelles un précurseur catalytique a été déposé par une technique d'impression ("imprint") [28].

b) Croissance dirigée de nanotubes par une technique analogue à celle de a) [20] si ce n'est la nature du catalyseur qui est ici du cobalt ou du fer. Les nanotubes croissent préférentiellement entre plots catalytiques premiers et deuxièmes voisins.

c) Croissance orientée de nanotubes de carbone par la CVD dite à chauffage rapide : les nanotubes de carbone sont orientés dans la direction du flux de gaz précurseur [29].

d) Croissance de nanotubes orientée par un champ électrique continu : les nanotubes s'alignent parallèlement aux lignes de champ [30].

nanotube est définie et la croissance peut éventuellement se poursuivre dans cette direction.

Il est également possible de donner une orientation préférentielle de croissance aux nanotubes avec le flux de gaz précurseur dans l'enceinte CVD [27] (Fig 2.1 c). Enfin, les nanotubes de carbone peuvent être polarisés avec un champ électrique qui induit une croissance de nanotubes alignés avec les lignes de champ [26, 30] (Fig2.1 d).

Cette propriété d'auto-assemblage de nanotubes de carbone sur un substrat permet le contrôle du positionnement des nanotubes et donc l'intégration de ces nano-objets dans des systèmes. Contrôler l'orientation des nanotubes permet de les faire croître directement sur les sites actifs des futurs systèmes et de réaliser une intégration de façon simultanée sur un nombre macroscopique de sites [12, 31]. De plus, la technique CVD est facilement adaptable à un traitement par lots des substrats. La mise en échelle est possible et le groupe de H. Dai réalise des dépôts de nanotubes sur des plaquettes de silicium de 4 pouces [32]. Elle est donc à l'heure actuelle une solution viable pour l'industrialisation de la fabrication de dispositifs à base de nanotubes de carbone pour l'électronique.

La technique de synthèse utilisée dans cette thèse est également une technique CVD mais dans notre cas, elle est assistée par un filament chaud, ce qui lui confère certaines particularités décrites ci-dessous. Jusqu'alors utilisée pour la croissance de MWNT [33, 34, 35, 15], le groupe de A. C. Dillon a démontré que la CVD assistée d'un filament chaud permet également de synthétiser des SWNT isolés [17]. Leur procédé, à catalyseur flottant, utilise la réaction entre du méthane et du ferrocène en phase vapeur décomposés par un filament de tungstène à 2 000 °C. Les SWNT se déposent sur un substrat de verre à 450 °C et situé à environ 2,5 cm du filament. Notre technique repose sur un principe analogue mais emploie

un catalyseur solide permettant une croissance localisée des nanotubes à partir de zones catalytiques pré lithographiées et la réalisation contrôlée de structures auto-assemblées [16].

2.2 La croissance CVD assistée d'un filament chaud

2.2.1 Technique de synthèse

Le bâti de synthèse par dépôt chimique en phase vapeur assisté d'un filament chaud (HFCVD) consiste en une enceinte de quartz connectée d'une part à un banc de pompage (vide limite de 10^{-7} mbar à l'aide d'une pompe à diffusion) et d'autre part à des arrivées de gaz (méthane, hydrogène). Les substrats sont positionnés au centre de l'enceinte sur un support en molybdène compatible avec des tailles de substrat allant jusqu'à des plaquettes de deux pouces. Le porte-échantillon est chauffé par contact avec une résistance chauffante de graphite recouverte de nitrure de bore. A 1 cm au-dessus des substrats, reposant sur deux amenées de courant, se trouve un filament de tungstène de 0,3 mm de diamètre chauffé par effet Joule (Fig. 2.2). Le gaz précurseur est le méthane (CH_4) dilué dans l'hydrogène (de 5 à 20% de CH_4) [15, 36]. Cette technique a été initialement développée pour l'élaboration de couches de diamant [37].

La principale différence dans ce procédé par rapport à une synthèse CVD méthane "classique" [31] est la présence du filament chaud qui décompose les gaz en espèces réactives au-dessus de la surface du substrat. En effet, au cours d'une synthèse CVD méthane "classique", le précurseur n'est décomposé qu'au niveau de la surface du substrat chauffé entre 850 et 1 000 °C [31]. Les deux phénomènes de formation d'espèces carbonées à partir de la décomposition thermique de la vapeur et de croissance de matériau carboné ont donc lieu

en surface du catalyseur et sont contrôlés par la température de celui-ci. Dans le cas de la technique HFCVD, la phase vapeur est décomposée par le filament porté à 1 900-2 100 °C

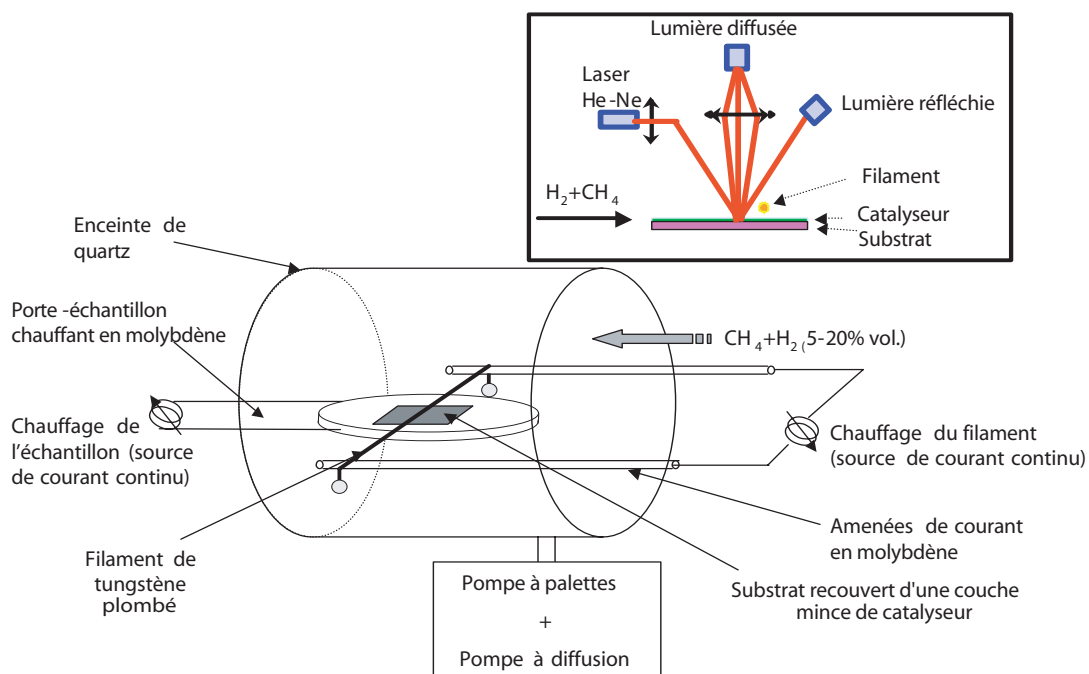


FIG. 2.2: Schéma du principe de la synthèse CVD assistée d'un filament chaud. Le substrat est chauffé jusqu'à 750-850°C. Le filament de tungstène est porté à 1 900-2 100°C et est situé à 1 cm au-dessus du substrat. Pour la synthèse de nanotubes de carbone, le substrat est recouvert d'une couche mince de catalyseur. L'atmosphère de l'enceinte est composée d'un mélange d'hydrogène et de 5 à 20% vol. de méthane sous une pression de 60 Torr. La synthèse est suivie *in-situ* par un système optique (encart) : un faisceau laser He-Ne est focalisé sur la surface et les faisceaux réfléchis et diffusés sont mesurés par une détection synchrone.

(température mesurée à l'aide d'un pyromètre bichromatique) et les espèces réactives ainsi formées réagissent en surface du substrat chauffé vers 750-850 °C (température mesurée par un thermocouple intégré dans le porte-substrat). Les deux phases de décomposition et de croissance sont donc partiellement disjointes et il est possible d'ajuster les températures fil-

ament et substrat afin d'optimiser chacune d'elle indépendamment l'une de l'autre [38, 39].

Ceci laisse plus de souplesse pour ajuster finement les paramètres de synthèse.

Notre procédé de synthèse fait intervenir deux étapes : un recuit sous hydrogène pur à une température substrat de 400°C, et une phase de croissance à proprement parler après introduction du précurseur dilué dans l'hydrogène jusqu'à une pression de 60 mbar et chauffage du filament et du substrat.

Il est possible d'obtenir des informations sur la cinétique de synthèse *in situ* grâce à un système optique (Fig. 2.2 encart) [40]. Un faisceau laser He-Ne ($\lambda = 633 \text{ nm}$) est focalisé sur la surface d'un substrat plan recouvert d'une couche de catalyseur. Les faisceaux réfléchis et diffusés par le substrat sont ensuite mesurés de façon synchrone et permettent d'enregistrer l'évolution de la réflectivité et de la diffusion élastique de la lumière lors du dépôt de nanotubes sur le substrat. Ce système permet de suivre de façon qualitative et en temps réel les différentes étapes de formation des nanotubes et leurs cinétiques.

Notre technique HFCVD, historiquement développée pour la synthèse de diamant [37], permet d'élaborer divers types de matériaux carbonés. La synthèse de nanotubes de carbone correspond à un domaine de paramètres donné décrit ci-après.

2.2.2 Les paramètres de croissance

La multiplicité des paramètres de croissance ajustables permet la synthèse de formes variées de structures carbonées solides. En effet, il est possible de moduler la synthèse en modifiant les températures du filament et du substrat, la dilution du méthane dans l'hydrogène, la pression totale ou encore la durée de la synthèse. La préparation du substrat

est aussi une donnée importante dans la détermination de la phase solide déposée.

Ainsi, la croissance de diamant ne nécessite pas de catalyseur, contrairement à celle de nanotubes. Modifier ces paramètres permet d'explorer des domaines de synthèse et d'obtenir soit du diamant polycristallin, soit des nanotubes de carbone mono- ou multiparois, soit des assemblages organisés de nanotubes de carbone plus ou moins bien cristallisés. Les domaines de fonctionnement de la technique HFCVD sont classés dans le tableau 2.3 en fonction des paramètres de dépôt et des formes carbonées obtenues.

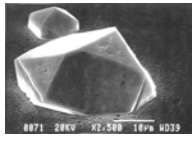
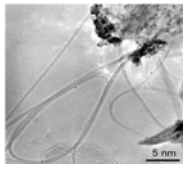
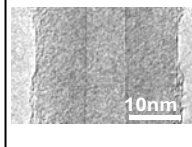
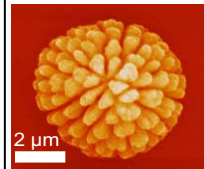
Paramètres	diamant	SWNT/DWNT	MWNT	"coraux"
T filament	2 000-2 200°C	1 900-2 100°C	1 900-2 100°C	1 900-2 100°C
T substrat	600-900°C	750-850°C	750-850°C	550-650°C
% méthane dans H ₂	0,5-2%	5-20%	5-20%	3-6%
Début de formation	t ≥ 10 min taille cristaux < t	immédiat	immédiat	t ≥ 2h
Épaisseur catalyseur (cobalt)	inutile	0,5-5 nm en couche	5-10 nm en particules	5-100 nm en couche
Objets formés				

FIG. 2.3: Différentes formes de carbone solide synthétisées par CVD assistée d'un filament chaud.

Ce tableau récapitule les ordres de grandeur de chaque paramètre intervenant lors de la synthèse pour chaque type de forme carbonée. Une micrographie typique du matériau obtenu est donnée en bas de chaque colonne (micrographies MEB pour le diamant et les "coraux" et micrographies MET pour les nanotubes de carbone mono et multi feuillets). Les structures dites de types "coraux" sont en fait des structures auto-assemblées de nanotubes de carbone multiparois avec des défauts.

La gamme des produits formés par HFCVD est large. De plus, il est possible de se positionner en un point de l'espace des paramètres conduisant à la synthèse d'une seule

forme carbonée. Ainsi, pour des gammes de températures de 750-850 °C pour le substrat et 1 900-2 100 °C pour le filament, en présence d'une couche catalytique de 0,5 à 5 nm de cobalt, on n'obtient que des nanotubes de types monoparoi ou biparoi. Pour les applications à l'effet de champ, il est intéressant d'utiliser les propriétés semiconductrices des nanotubes de carbone et donc de favoriser la synthèse de nanotubes de ce type. Dans toute la partie de cette thèse concernant la réalisation de circuits, nous nous sommes donc placés dans ce dernier domaine de paramètres de synthèse.

2.3 Analyse structurale du matériau synthétisé par HFCVD

2.3.1 Analyse systématique des échantillons

Les échantillons préparés par HFCVD sont caractérisés de façon systématique sans avoir subi aucun traitement postérieur à la synthèse des nanotubes.

Lors de chaque synthèse HFCVD, un substrat plan de silicium oxydé et recouvert d'un film de catalyseur est introduit comme référence dans l'enceinte afin de suivre en fonction du temps de dépôt l'évolution de la réflectivité et de la diffusion élastique de la lumière d'un laser He-Ne. Nous obtenons ainsi non seulement un contrôle de la reproductibilité d'un dépôt à l'autre, mais aussi des informations sur la cinétique de formation des tubes en fonction des conditions de préparation du substrat et des paramètres de synthèse.

Après synthèse HFCVD, les échantillons sont caractérisés de façon systématique par micro-spectrométrie Raman à l'aide d'un appareil Dilor LabRam Infinity. Pour cela, un laser He-Ne ($\lambda_0=633$ nm, $E_0=1.96$ eV, taille de spot $\sim 1 \mu\text{m}^2$) est focalisé sous incidence normale sur la surface à analyser à l'aide d'un microscope optique. La lumière rétrodiffusée

est collectée par ce même microscope et un spectrophotomètre équipé d'un filtre notch permet de détecter la lumière diffusée inélastiquement à une énergie inférieure (Stokes) ou supérieure (anti-Stokes) à celle de la lumière incidente. Le spectre ainsi obtenu apporte donc des informations sur la fréquence des phonons ayant interagi avec la lumière incidente. La qualité du filtre notch permet de détecter un signal situé à environ $\pm 100 \text{ cm}^{-1}$ du pic de diffusion élastique. L'un des avantages de la microspectrométrie Raman est de ne pas être destructive pour les nanotubes aux intensités incidentes couramment utilisées (2-4 mW). Nous verrons aussi que cette technique est très puissante pour identifier les différentes formes de carbone solide : diamant, carbone amorphe, graphite et nanotubes. En outre, dans le cas des nanotubes, la spectrométrie Raman de résonance entre l'énergie incidente du laser et une transition électronique d'un nanotube donne lieu à une amplification de l'intensité des modes de vibration de respiration (Radial Breathing Mode, RBM : mouvement de vibration des atomes perpendiculairement à l'axe du tube (*cf* introduction)) qui renseignent sur le diamètre ($d \propto \frac{1}{\omega_{RBM}}$ où ω_{RBM} est le nombre d'onde du mode RBM) et la nature, semiconductrice ou métallique, d'un nanotube [41]. Pour interpréter les spectres, nous nous sommes placés en première approximation dans le modèle de simple résonance. Ce choix est renforcé par le fait que le signal associé aux défauts est très faible sur nos spectres (bande D) alors que le processus de double résonance met en jeu de la diffusion par des défauts [42]. L'analyse par microspectrométrie Raman a été réalisée de façon systématique sur tous les échantillons ; les résultats présentés dans cette thèse ne se veulent pas exhaustifs, mais mettent en avant les particularités des nanotubes HFCVD et leurs caractéristiques en vue du transport électronique.

La microscopie électronique à balayage (MEB) peut par contre modifier les caractéristiques (notamment électriques) des nanotubes par amorphisation partielle ou totale sous le faisceau d'électrons en fonction de la durée de l'observation. Les dépôts de nanotubes destinés aux études de transport électronique n'ont donc pas été observés avant avoir été mesurés. Le microscope utilisé possède un canon à effet de champ (LEO 1530 FESEM) et la résolution est de 1,5 nm pour des électrons accélérés sous 15 kV.

La figure 2.4 présente un exemple typique de la méthodologie utilisée systématiquement dans le cas de dépôt HFCVD de nanotubes sur substrat plan. Dans ce cas, une couche de Co de 5 nm d'épaisseur a été déposée avant la synthèse HFCVD sur un substrat en silicium recouvert de son oxyde natif.

La microscopie électronique à balayage met en évidence une répartition uniforme et dense de nanotubes sur toute la surface (Fig. 2.4 a). L'observation aisée des nanotubes suggèrent que ceux ci sont sous forme de faisceaux.

Le spectre Raman (Fig. 2.4 c) s'étale principalement dans deux domaines de nombres d'onde : entre 1 250 et 1 800 cm^{-1} d'une part, au dessous de 350 cm^{-1} d'autre part. La bande ayant un maximum à $\omega_T = 1\,587\text{ cm}^{-1}$ correspond aux modes de vibration tangentiels de nanotubes. L'apparition de la bande ω_D à 1 326 cm^{-1} est due à la présence de défauts dans le réseau cristallin. Sa faible intensité est l'indication d'une bonne qualité cristalline des nanotubes. Pour les faibles nombres d'onde, les pics observés correspondent aux modes RBM des nanotubes. On observe une raie Stokes intense à 211 cm^{-1} et sa composante anti-Stokes à -211 cm^{-1} ; ainsi que d'autres de plus faible intensité à +128 cm^{-1} , +140 cm^{-1} , +162 cm^{-1} qui nous donnent accès aux diamètres des nanotubes. Le mode RBM intense

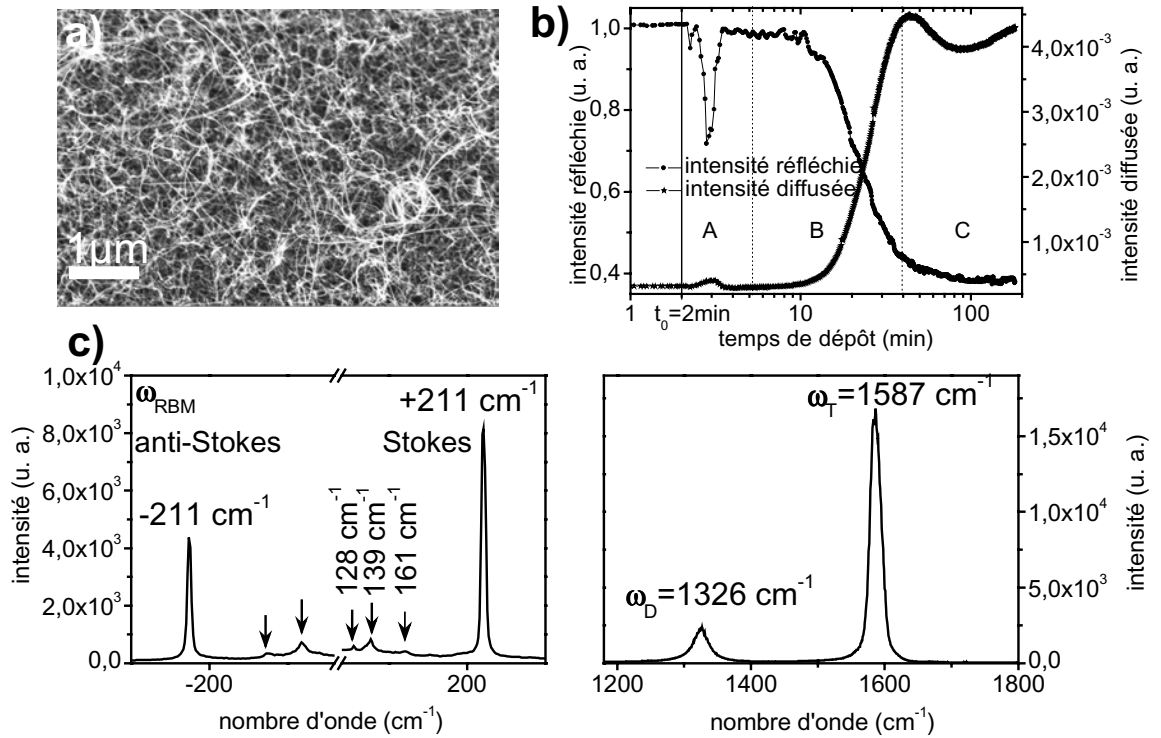


FIG. 2.4: Echantillon de nanotubes préparés par HFCVD.

a) micrographie MEB montrant des nanotubes obtenus sur un substrat plan recouvert de 5 nm de Co pour les paramètres de synthèse suivants : 9% de CH_4 , $T_{\text{substrat}}=800^\circ\text{C}$, $T_{\text{filament}}=2\,000^\circ\text{C}$ pendant 2h30. La densité de nanotubes est élevée et homogène sur le substrat de 1 cm^2 .

b) Suivi optique de la synthèse des nanotubes sur cet échantillon. Les mesures optiques de la réflectivité et de la diffusion élastique sont réalisées *in situ* pendant la synthèse HFCVD. La période A pendant les premières minutes du dépôt correspond à une phase de mise en forme du catalyseur. Pendant la période B de croissance des nanotubes, les signaux évoluent : le signal réfléchi chute tandis que le signal diffusé augmente. Après environ 30 minutes (période C), les signaux se stabilisent lentement. Cette évolution est la signature de la croissance de nanotubes sur le substrat et montre que la cinétique de croissance est très rapide.

c) Spectres Raman enregistrés *ex-situ* après croissance des nanotubes. A droite : la bande à $1\,326\text{ cm}^{-1}$ correspondant au signal du carbone désordonné est faible, montrant la pureté du dépôt. La bande à $1\,587\text{ cm}^{-1}$ est caractéristique de la présence de nanotubes de carbone. Son profil étalé est lié à la forte densité de nanotubes et résulte de la superposition de tous les spectres des nanotubes résonants présents dans le faisceau laser de $1\ \mu\text{m}^2$. A gauche : la raie Rayleigh du laser a été supprimée pour une plus grande clarté. On observe des modes RBM : pour les deux modes intenses, le mode Stokes est à $\omega = +211\text{ cm}^{-1}$ et le mode anti-Stokes à $\omega = -211\text{ cm}^{-1}$. Les flèches indiquent d'autres modes RBM moins intenses à $\pm 162\text{ cm}^{-1}$, $\pm 140\text{ cm}^{-1}$, $\pm 128\text{ cm}^{-1}$.

à $\pm 211 \text{ cm}^{-1}$ correspond à des nanotubes en résonance électronique à l'énergie du laser et de type monoparoi. La présence de plusieurs modes RBM est la signature de tous les nanotubes de différents diamètres résonant à cette longueur d'onde plus ou moins l'énergie du phonon émis ou absorbé. Le nombre d'onde de ces modes permet d'évaluer le diamètre de chaque nanotube résonant qui est de $1,1 \pm 0,1 \text{ nm}$ pour le mode RBM le plus intense en choisissant comme formule reliant ces deux grandeurs :

$$d = \frac{248}{\omega} \quad (2.1)$$

où d est le diamètre du nanotube (en nm), ω le nombre d'onde du mode RBM associé (en cm^{-1}) [41].

La fréquence associée aux modes RBM dépend également de l'hélicité du nanotube résonant, il est donc *a priori* possible d'attribuer une hélicité aux nanotubes observés. Toutefois, la formule reliant le diamètre et le mode RBM n'est précise qu'à 5% pour des nanotubes isolés. De plus, dès lors que les nanotubes s'assemblent en faisceaux, les interactions entre les nanotubes au sein du même faisceau peuvent modifier les valeurs des fréquences des modes RBM et l'écart de résonance d'un SWNT au sein d'un faisceau par rapport au mode du nanotube isolé peut atteindre jusqu'à $10\text{-}20 \text{ cm}^{-1}$ [42]. Le diamètre calculé dans notre cas est donc entaché d'incertitude et l'attribution d'une hélicité reste délicate dès que ceux-ci sont en faisceaux.

Le graphe 2.4 b) montre le suivi optique réalisé *in situ* pendant la synthèse HFCVD de nanotubes. Pendant les premières minutes du dépôt (période A), les signaux présentent des accidents attribués à une mise en forme du catalyseur. Dans la période B, le signal de diffusion augmente brutalement. Cette augmentation s'accompagne d'une brusque chute

du signal de réflectivité. Après 30 minutes de dépôt environ (période C), les signaux se stabilisent. Ce changement brutal des propriétés optiques du substrat est une signature de la croissance des nanotubes. En effet, le tapis de nanotube qui se forme en surface du substrat réduit sa réflectivité et les nanotubes diffusent la lumière du laser. Ainsi le suivi optique montre que la croissance des nanotubes débute juste après l'injection des gaz et la montée en température du substrat et que leur cinétique de croissance est très rapide.

Toutes ces techniques de caractérisation sont mises en oeuvre de façon systématique sur chaque échantillon. Elle sont complétées ponctuellement par des analyses en microscopie électronique en transmission (MET) et en microscopie à force atomique (AFM).

2.3.2 Analyse statistique des nanotubes HFCVD par microspectrométrie Raman

La microspectrométrie Raman permet une étude approfondie des échantillons : elle apporte des informations sur la nature et la qualité cristalline des nanotubes. Elle permet également de dresser le portrait d'une population statistique de nanotubes. Ainsi, l'histogramme de la figure 2.5 a) a été établi à partir de 171 spectres obtenus sur des échantillons préparés dans des conditions de synthèse analogues. En attribuant à chaque mode RBM rencontré le diamètre du nanotube lui correspondant, il est possible d'établir un histogramme des diamètres des nanotubes synthétisés dont une excitation électronique est située à une énergie voisine de celle du laser incident (Raman résonant). On observe préférentiellement trois diamètres de nanotubes (0,97 nm, 1,16 nm et 1,70 nm) avec une

large dispersion (environ 0,20 nm).

Si l'on reprend le diagramme de Kataura (*Fig. 2.5 b*, et introduction) [43], on constate qu'à l'énergie des photons incidents (1,96 eV), plusieurs séries distinctes d'hélicités de nanotubes sont résonants et leurs modes RBM vont apparaître à des valeurs disjointes. Ainsi, les modes RBM donneront une majorité de diamètres dans le domaine défini par ces séries de nanotubes [44]. Dans notre cas, il est possible d'attribuer le pic à 1,16 nm

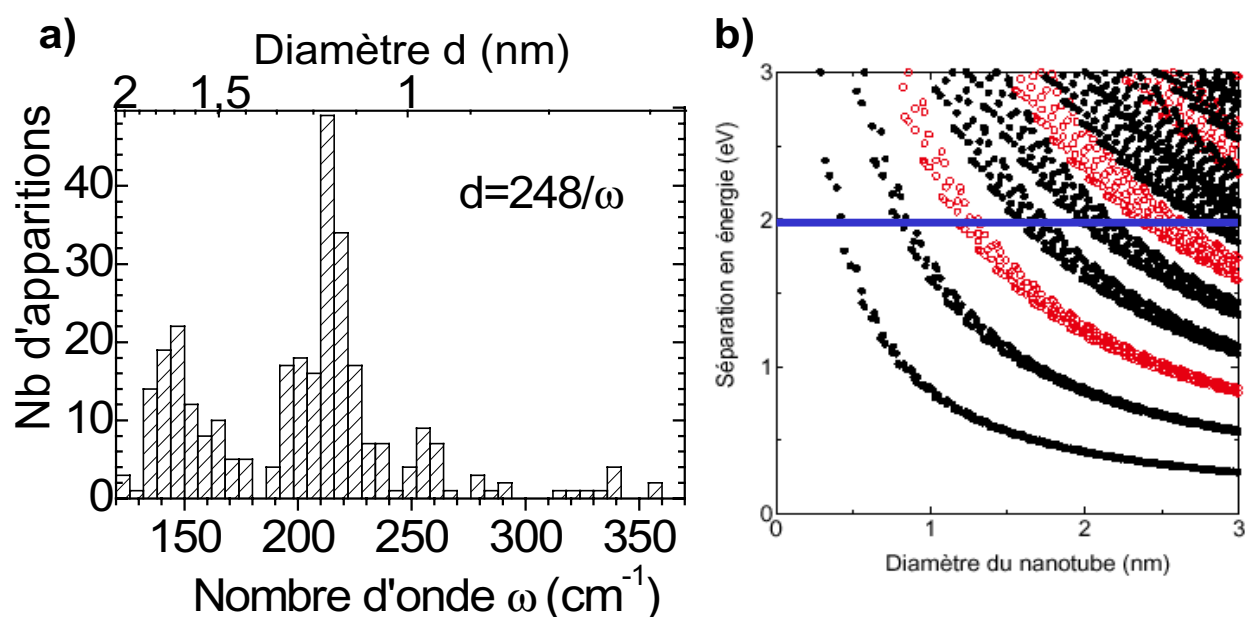


FIG. 2.5: Répartition des diamètres obtenue par spectrométrie Raman.

a) Le nombre d'onde auquel apparaît un mode RBM est directement relié au diamètre du nanotube résonant, ce qui permet pour chaque spectre de déduire le diamètre du nanotube résonant correspondant. Cet histogramme des diamètres a été obtenu à partir de 171 modes RBM recensés sur des échantillons réalisés dans des conditions analogues. A partir de cette population, on peut donc dresser le profil de répartition des diamètres résonants à la fréquence du laser utilisé.

b) Le diagramme de Kataura [43], permet de déterminer les diamètres résonants à l'énergie du laser (trait à $\omega_0 = 1,96$ eV). Les nanotubes semiconducteurs sont représentés par les cercles pleins et les métalliques par les cercles vides. Les familles de nanotubes donnant lieu aux pics dans l'histogramme ont été reportées sur le diagramme : le pic à 1,16 nm correspondant à des nanotubes métalliques et ceux à 1,70 nm et 0,97 nm à des nanotubes semiconducteurs.

à des nanotubes de type métallique et ceux à 0,97 nm et 1,70 nm à des nanotubes de type semiconducteur. En revanche, les nanotubes non résonants à cette énergie restent peu visibles et l'on ne peut rien conclure sur leurs diamètres. De ce fait, l'évaluation d'un diamètre moyen pour les nanotubes n'a pas de signification à partir de ces mesures puisque seule une partie de la population de nanotubes est observée. Pour obtenir une statistique fiable, il faudrait pouvoir faire ces mesures avec un laser à fréquence accordable permettant, en faisant varier continûment la longueur d'onde excitatrice, de faire entrer successivement tous les nanotubes en résonance et ainsi d'obtenir les modes RBM correspondant à chaque nanotube présent. D'autre part les nanotubes de grand diamètre sont difficilement observables, puisque leurs modes RBM se confondent avec le pic de diffusion élastique.

2.3.3 Nature des nanotubes de carbone synthétisés

Les informations apportées sur les échantillons par la microspectrométrie Raman sont précieuses, d'autant que cette technique non destructive peut être utilisée sur tous les échantillons, sans traitement particulier. Cependant, celles-ci restent parcellaires et il est nécessaire de compléter ces informations par une analyse MET qui seule permet de déterminer sans ambiguïté la structure des nanotubes.

Contrairement aux techniques de synthèse fournissant les nanotubes sous forme de poudres, notre technique HFCVD nécessite de porter une attention particulière aux substrats destinés aux analyses MET qui doivent être transparents au faisceau d'électrons. En effet, dans notre cas, la quantité de nanotubes produits est généralement si faible qu'il

est impossible de les manipuler pour les déposer sur des grilles de cuivre recouvertes d'une membrane de carbone amorphe. Par ailleurs, les grilles de cuivre standard pour le MET ne sont pas de bonnes candidates pour une croissance *in situ* de nanotubes en raison des hautes températures mises en jeu et de la présence d'hydrogène réactif dans le procédé HFCVD. Nous avons utilisé des substrats compatibles avec les conditions de synthèse dédiés à ces analyses, tout en restant aussi proche que possible de nos substrats standard en silicium. Les échantillons étudiés sont soit des grilles de MET en molybdène et sans membrane carbonée (coll. A. Loiseau, LEM, CNRS-ONERA à Châtillon), soit des membranes de silicium percées (fabriquées à NANOFAB, CNRS Grenoble), soit des fibres de quartz (coll. A. Kasumov, O. Stephan, LPS, CNRS-Université d'Orsay), toutes recouvertes de cobalt et sur lesquelles a été réalisée la croissance de nanotubes par HFCVD. Dans le cadre de cette thèse, j'ai été amenée à faire des campagnes d'observation successives au LEM pour étudier les grilles de molybdène dont les micrographies sont présentées ici.

Les dépôts de nanotubes observés par transparence sur les membranes ou en bord de substrat sont principalement composés de nanotubes monoparois (Fig.2.6 a) ou biparois (Fig.2.6 b), isolés ou en faisceaux de moins de 10 tubes (Fig.2.6 c). La faible densité de nanotubes synthétisés en bord de grille ou de fibre ne permet pas d'en faire une analyse statistique. Il est donc très difficile de conclure à partir de ces clichés quant à la répartition statistique des diamètres des tubes.

Malgré la multiplicité des techniques de caractérisation utilisées, il reste encore une ambiguïté sur la nature des nanotubes de carbone synthétisés. En effet l'analyse MET des échantillons sur grille de molybdène révèle la présence de nanotubes à une et deux parois. Les

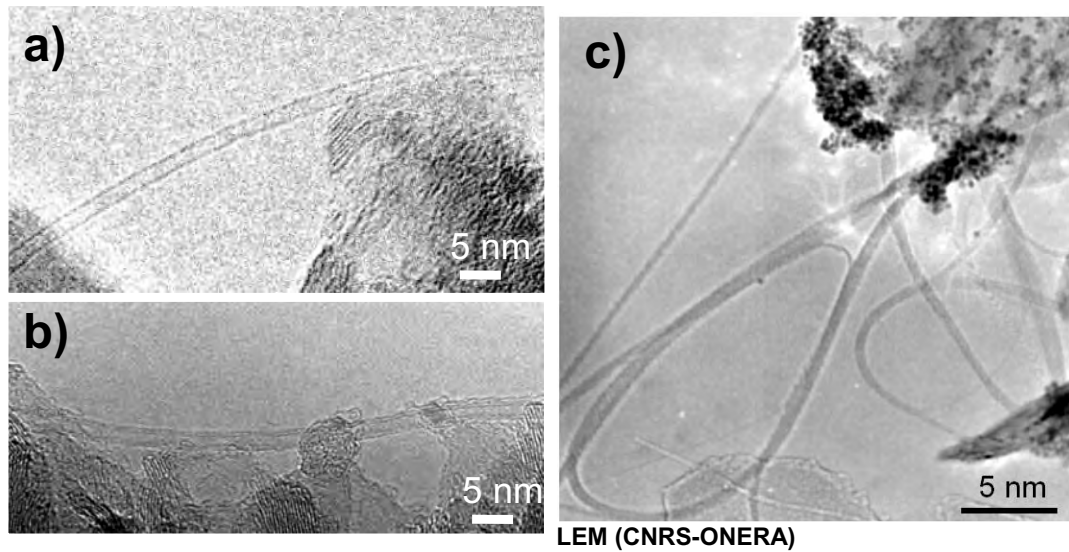


FIG. 2.6: Micrographies obtenues en microscopie électronique en transmission sur des échantillons typiquement obtenus par HFCVD (*observations réalisées lors d'une mission au LEM*). Les nanotubes ont été synthétisés par HFCVD sur des grilles de molybdène recouvertes de cobalt.

a) nanotube monoparoi de 1,4 nm de diamètre; b) nanotube biparoi de diamètre extérieur égal à 2 nm; c) faisceaux de moins de 10 nanotubes monoparois.

échantillons préparés sur des fibres de quartz recouvertes de cobalt ne présentent quasiment que des nanotubes biparois (Fig. 2.7 a). Ce problème d'indétermination du nombre exact de parois est d'autant plus difficile que l'observation en MET n'a pu être réalisée *in situ* : des tentatives ont été faites sur des substrats de silicium clivés qui se sont révélées peu probantes du fait de la très faible densité de nanotubes sur la zone observable. De plus, l'analyse des spectres Raman permet d'écarter la présence de MWNT à grand nombre de parois mais est compatible avec la présence de DWNT ou de nanotubes à faibles nombres de parois tant que les modes RBM sont observés. Dans le cas des DWNT, l'interaction de Van der Waals entre les deux tubes concentriques devrait induire un mélange des modes RBM et donc un décalage en fréquence des modes résonants observés [42]. Cependant,

dans une première approximation, l'estimation du diamètre à partir des modes RBM par la relation 2.1 reste valable pour les DWNT [45, 46] et donne des diamètres internes et externes distants de l'espace intertubes soit $2 \times 0,34$ nm (Fig. 2.7 b-c). Ces modes ont été observés sur des nanotubes émergeant d'une fibre de quartz pour laquelle l'observation en MET avait conclu à une population de DWNT très majoritaire (Fig. 2.7). En revanche, sur des échantillons dont la composition est inconnue, il est difficile de trancher entre la présence de DWNT et celle de SWNT. Des observations *in situ* par MET sont actuellement en cours qui devraient permettre de préciser les proportions relatives de chaque type de nanotube (coll. LPS-Orsay) [47].

Pour la partie concernant la fabrication et la caractérisation électrique de circuits à base de nanotubes de carbone, nous nous sommes intéressés aux propriétés semiconductrices des nanotubes. Dans toute la suite, il sera donc question de nanotubes semiconducteurs, sans pouvoir faire de discrimination entre des SWNT ou des DWNT. Nous verrons que les propriétés des transistors (notamment la présence fréquente d'un effet de champ ambipolaire) peuvent résulter de la présence de DWNT.

La technique HFCVD permet d'obtenir des nanotubes de carbone avec un faible taux d'impuretés. De plus, pour chaque type d'application, il est possible d'adapter les paramètres de synthèse afin d'optimiser la densité et la qualité des nanotubes. Certains paramètres jouent un rôle primordial pour la croissance de nanotubes et ont été l'objet d'un ajustement précis. Les techniques de caractérisations qui viennent d'être décrites nous ont permis de suivre l'influence de ces paramètres-clefs.

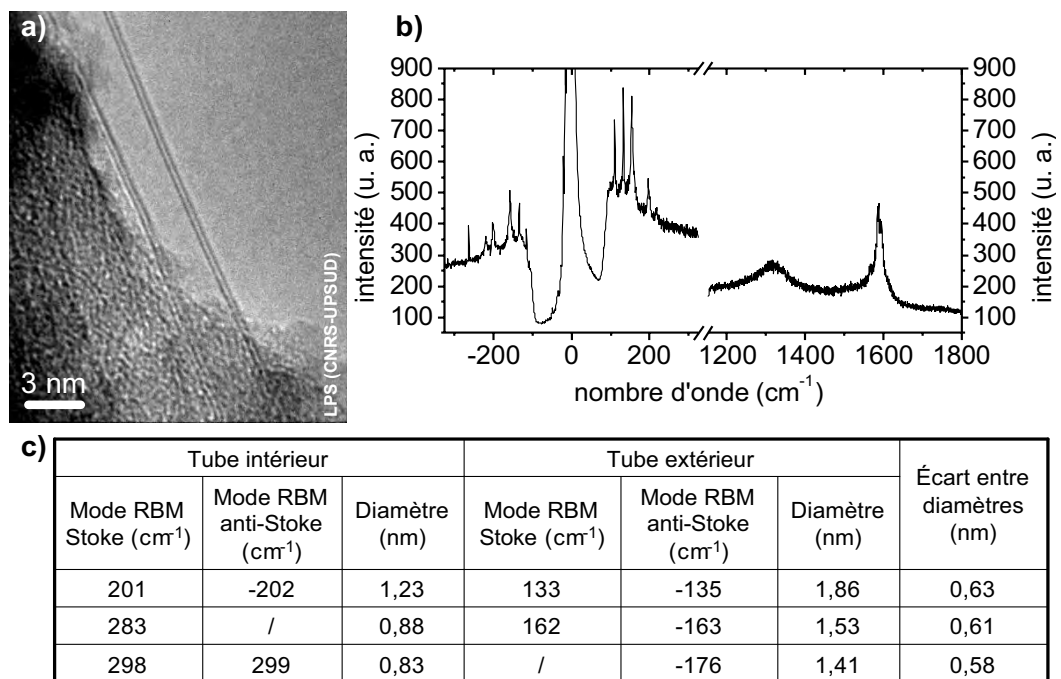


FIG. 2.7: Analyse par micro-spectrométrie Raman d'un échantillon de DWNT (observations MET réalisées par O. Stephan au LPS).

a) Micrographie MET d'un nanotube biparoi obtenu sur une fibre de quartz recouverte de cobalt. L'analyse MET montre que la majorité des nanotubes sont de type biparoi sur cet échantillon.

b) Spectre Raman typique obtenu sur cet échantillon. Les modes RBM sont recensés dans le tableau c).

c) Modes RBM recensés sur ce spectre et diamètres associés. Ces diamètres peuvent être appariés de sorte qu'ils sont distants de 0,6 nm soit la différence de diamètre entre le tube extérieur et le tube intérieur d'un DWNT.

2.4 Les phases de croissance

2.4.1 Rôle de l'oxyde

L'art de la technique HFCVD est celui de la navigation dans un espace de paramètres multiples. Certains d'entre eux se sont révélés cruciaux pour la croissance des nanotubes et traduisent les mécanismes liés à leur formation et leur évolution pendant le dépôt.

Dans ce procédé, les nanotubes croissent à partir d'un catalyseur en surface d'un substrat. La nature de ce substrat s'est révélée jouer un rôle indirect même s'il n'est pas de nature à catalyser la croissance de nanotubes. Ainsi la plupart de nos substrats sont des monocristaux de silicium, oxydés en surface (oxyde natif ou oxyde thermique de 500 à 5 000 Å) et recouverts d'une couche catalytique de cobalt de quelques nanomètres. La figure 2.8 montre l'influence de l'épaisseur de silice sur la croissance des nanotubes. Dans le cas d'un oxyde natif de quelques nanomètres (Fig. 2.8 a), la densité de nanotubes est très supérieure à celle obtenue dans le cas d'un oxyde thermique de 50 nm (Fig. 2.8 b), pour une même épaisseur de cobalt. En présence d'oxyde thermique, on remarque la formation de nanoparticules : ces particules sont attribuées à un démouillage du film de cobalt. Leur densité et leur diamètre semble jouer un rôle déterminant dans la croissance des nanotubes.

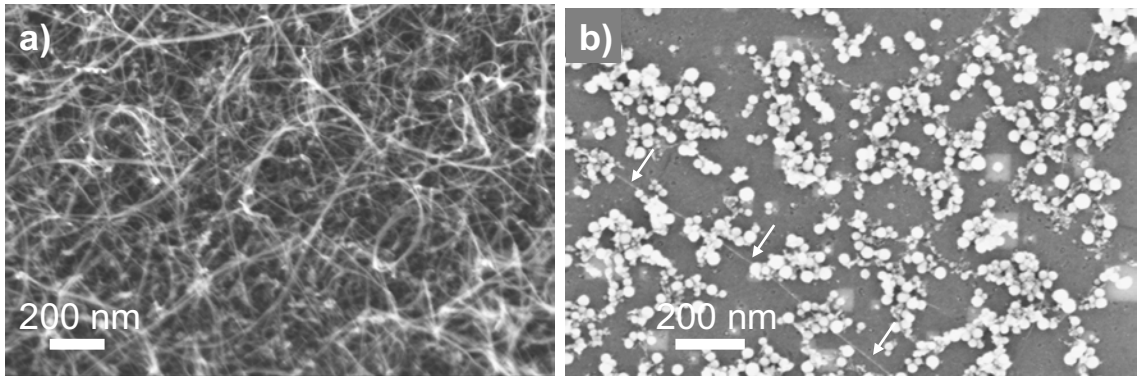


FIG. 2.8: Influence de la nature du substrat sur la croissance des nanotubes.

a) *Micrographie MEB de nanotubes synthétisés sur un substrat de silicium recouvert d'oxyde natif (soit quelques nanomètres de silice) et de 4 nm de cobalt. On observe une très forte densité de nanotubes de carbone.*

b) *Micrographie MEB de nanotubes synthétisés dans les mêmes conditions que pour l'échantillon a) sur un substrat de silicium recouvert de 50 nm d'oxyde thermique et de 4 nm de cobalt. Cette fois, la densité de nanotubes est très faible et on remarque la présence de nanoparticules de 3 à 30 nm de diamètre. On distingue également des nanotubes suspendus entre les particules (désignés par les flèches) tandis que d'autre reposent sur le substrat et semble recouverts de particules.*

2.4.2 Influence de l'épaisseur de cobalt

La couche de cobalt de quelques nanomètres d'épaisseur est évaporée par effet Joule (utilisant un creuset en alumine) sous un vide de 10^{-6} mbar ou par canon à électrons sur un substrat froid sous un vide de 10^{-7} mbar. La rugosité de cette couche mesurée par AFM est de l'ordre de quelques Ångströms, donc bien inférieure à l'épaisseur totale. Après la phase de recuit, nous avons vérifié que cette rugosité n'est pas modifiée. La formation des particules a donc lieu pendant la phase de dépôt elle-même.

Les nanoparticules de cobalt jouent le rôle de sites catalytiques pour la croissance des nanotubes. En effet, les modèles de nucléation des nanotubes carbone distinguent

plusieurs phases de la croissance [48] : tout d'abord la formation d'une solution solide de carbone dans les particules de catalyseur, puis une cristallisation du carbone en surface une fois la saturation atteinte au sein de la particule et enfin la croissance du nanotube à partir de la surface de la particule [49] (Fig. 2.9).

La particule catalytique est donc essentielle dans ce mécanisme et la nature et le diamètre du nanotube formé dépendent directement de la taille de celle-ci [50, 51].

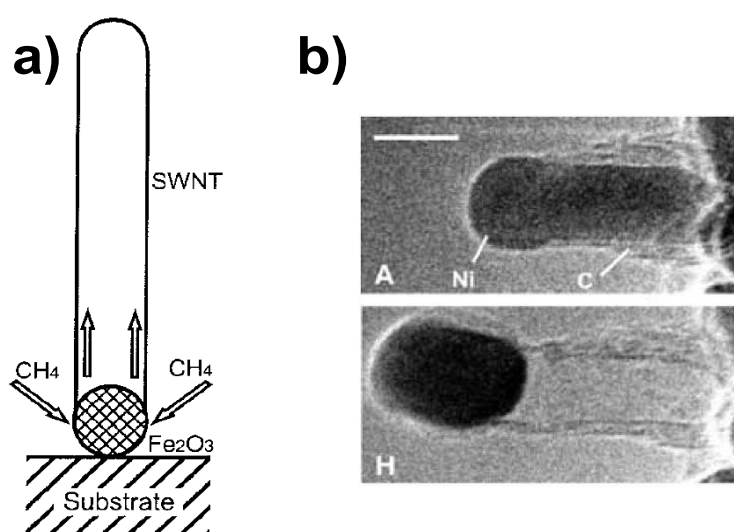


FIG. 2.9: Rôle de la particule catalytique dans la croissance des nanotubes de carbone.

a) *Modèle de croissance d'un nanotube à partir d'une particule catalytique*[51]. Les espèces carbonées réactives sont dissoutes dans la particule et viennent alimenter en carbone la croissance du nanotube. Dans ce modèle, la taille de la nanoparticule catalytique détermine le diamètre du nanotube. Ce schéma représente une croissance par la racine : la particule catalytique reste ancrée sur le substrat.

b) *Observation en MET pendant croissance* [49] : les micrographies sont prises à différents instants de la croissance du nanotube qui a lieu *in situ* dans le microscope. Le nanotube croît à partir d'une nanoparticule métallique. Contrairement au modèle du a), la particule est située au sommet du nanotube et se déplace au fur et à mesure que le nanotube croît.

Nous avons suivi l'évolution des caractéristiques des nanotubes synthétisés par HFCVD en fonction de l'épaisseur de catalyseur. Pour cela, des dépôts de nanotubes ont

été réalisés dans les mêmes conditions, mais pour des épaisseurs de cobalt variables de 2, 4 et 8 nm. La figure 2.10 présente les suivis optique en diffusion/réflexivité et les caractérisations MEB et Raman pour chaque échantillon.

Pour tous les échantillons de la figure 2.10, on retrouve des caractéristiques communes. Ainsi, le suivi optique présente la signature du début de croissance des nanotubes : quelques minutes après le début du dépôt, la réflectivité chute et la diffusion de la lumière du laser augmente. Dans le cas d'une couche catalytique de 2 nm, la réflectivité retrouve sa valeur initiale au bout de 10 minutes, signe que les propriétés réfléchissantes du substrat sont peu altérées par la présence des nanotubes et donc que ceux-ci sont en faible nombre. En effet, la micrographie MEB montre cette faible densité de nanotubes ainsi que de petites particules de quelques nanomètres de diamètre. Le spectre Raman pour cet échantillon présente un signal très faible, compatible avec la présence de SWNT. En revanche, pour le cas où la couche de cobalt est épaisse de 4 nm, le suivi optique montre un changement durable des propriétés du substrat. Ainsi, sa réflectivité chute et restera inférieure à sa valeur initiale malgré une lente remontée. L'intensité diffusée, après une augmentation très rapide, diminue progressivement. La densité de nanotubes et la rugosité moyenne sont donc plus élevées comme le montre la micrographie MEB. On retrouve un spectre Raman de SWNT sans bande D (vers 1330 cm^{-1}) et d'intensité légèrement plus forte, traduisant une bonne cristallinité. Pour finir, lorsque la couche catalytique fait 8 nm d'épaisseur, la réflectivité du substrat chute à zéro et la diffusion augmente faiblement du fait de la présence d'un grand nombre de nanotubes qui absorbent la lumière (en fin de procédé, le dépôt est visible à l'oeil sur le substrat). L'observation en MEB montre la présence d'un tapis continu et

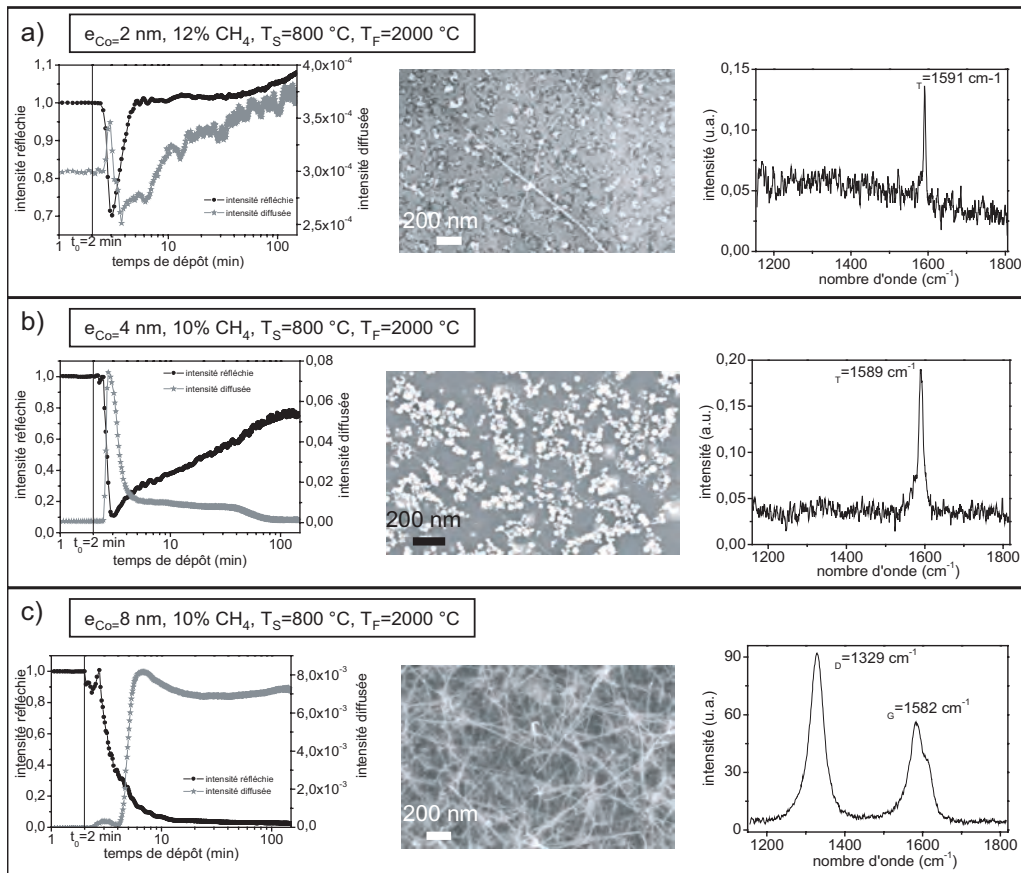


FIG. 2.10: Un paramètre crucial : l'épaisseur de catalyseur.

Trois dépôts de nanotubes ont été réalisés dans des conditions similaires pour différentes épaisseurs de cobalt. Les caractéristiques de chacun sont présentées : à gauche, le suivi optique pendant croissance ; au milieu, une micrographie MEB ; à droite : un spectre Raman (lissé par moyenne glissante sur 5 points pour a et b).

a) La couche catalytique de cobalt fait 2 nm d'épaisseur. Le suivi optique présente la signature de la croissance de nanotubes : l'intensité réfléchie diminue brusquement et la diffusion augmente. 10 minutes après l'injection des gaz, la réflectivité retrouve sa valeur initiale, signe d'une faible densité de nanotubes sur le substrat. La micrographie MEB confirme cette faible densité et montre la présence de particules de quelques nanomètres et de nanotubes rectilignes. Le signal Raman montre un mode tangentiel très bien marqué et étroit. Ces observations convergent vers une synthèse d'une faible densité de SWNT.

b) La couche de cobalt fait 4 nm d'épaisseur. La courbe d'intensité réfléchie ne retrouve pas sa valeur initiale mais augmente lentement, signe d'une plus forte densité de nanotubes au début. L'observation MEB montre la présence de particules de 3 à 30 nm de diamètre et des nanotubes suspendus entre elles. Le spectre Raman est analogue au précédent, avec plus de signal. Cette épaisseur de cobalt conduit donc à une plus forte densité de SWNT.

c) La couche de cobalt fait 8 nm d'épaisseur. Cette fois l'intensité réfléchie chute à zéro tandis que la diffusion prend une valeur maximale constante. La densité de nanotubes est donc élevée. L'observation MEB révèle un tapis uniforme et continu de faisceaux de nanotubes. Le spectre Raman présente une bande D large pour cette épaisseur de catalyseur, ainsi qu'une bande G caractéristique du carbone sous forme graphitique. Ces caractéristiques sont la signature de la présence d'une grande densité de nanotubes non purifiés et de formes graphitiques désordonnées.

uniforme de faisceaux de nanotubes. Le spectre Raman présente alors des raies G et D bien marquées, signe de la présence de formes graphitiques désordonnées.

Ainsi, on remarque que pour de faibles épaisseurs de Co (0,5 nm-5 nm), les nanotubes sont de type monoparoi et leur densité d'autant plus grande que la couche est épaisse. Au-delà d'une épaisseur de Co de 5 nm, le procédé n'est plus aussi performant : bien que la densité de nanotubes augmente, ils ne sont plus aussi purs.

L'épaisseur de catalyseur est donc un paramètre-clef. En effet, il permet de contrôler la pureté de la synthèse de SWNT. De plus, tous les autres paramètres étant constants par ailleurs, il contrôle la densité de nanotubes synthétisés.

2.4.3 Influence du temps de dépôt

Le mécanisme de croissance des nanotubes montre l'importance du catalyseur et révèle également le rôle des espèces carbonées et de l'hydrogène atomique présents à son voisinage. La croissance du nanotube est liée à la concentration en carbone de la particule catalytique et donc également à la proportion d'espèces carbonées au niveau de sa surface. Les espèces carbonées réagissant avec le catalyseur proviennent de la décomposition du précurseur gazeux : le méthane est décomposé au niveau du filament porté à 2 000°C principalement sous forme de radicaux méthyle ou d'acétylène. Ces espèces ont une probabilité d'atteindre la surface catalytique sans se recombinaison. De manière qualitative, on observe une plus grande densité de nanotubes synthétisés pour une température filament plus élevée, ce qui est cohérent avec une plus grande quantité d'espèces réactives formées. Le filament a aussi pour effet de décomposer l'hydrogène de l'enceinte en hydrogène atomique qui lui aussi

intervient dans le procédé en facilitant la disparition des nanotubes à structure cristalline défectueuse.

On a vu que la croissance des nanotubes intervient au tout début du procédé. Cependant, si l'on effectue des synthèses de durée variable (Fig.2.11), on observe une grande différence entre les dépôts de nanotubes obtenus. Pour des temps courts, on trouve une forte densité de nanotubes dont certains sont courbés (Fig.2.11 a), ce qui caractérise la présence de défauts de structure. Plus le temps de dépôt est long, et plus la densité de nanotubes diminue et les nanotubes ayant des défauts disparaissent peu à peu (Fig.2.11 b). Au bout de 150 min de dépôt, on obtient une faible densité de nanotubes rectilignes sur le substrat (Fig.2.11 c). Cette variation du dépôt en fonction de la durée du procédé est mise en évidence par le suivi optique pendant synthèse (une analyse fine des courbes de suivi optique est actuellement en cours dans le cadre de la thèse d'Antonio Iaia (LEPES)) : en effet, une phase de cinétique plus lente que celle de croissance des nanotubes dans les toutes premières minutes est visible sur la figure 2.11 d). Lentement, le substrat tend à être plus diffusant et plus réfléchissant, signe d'une diminution des propriétés d'absorption du substrat. Ceci caractérise la disparition du carbone recouvrant la surface.

Nous avons observé que les nanotubes de carbone, aux températures mises en jeu pendant la synthèse, sont instables dans une atmosphère d'hydrogène pur. En effet, l'hydrogène atomique s'adsorbe sur les liaisons pendantes de bord de graphite et peut ainsi former du méthane au détriment des nanotubes. Il existe donc une compétition pendant le procédé entre la croissance de nanotubes à partir des espèces carbonées issues de la décomposition du méthane et la gazéification des espèces formées sur le substrat par

l'hydrogène atomique qui peut être contrôlée par la proportion de méthane dilué dans l'hy-

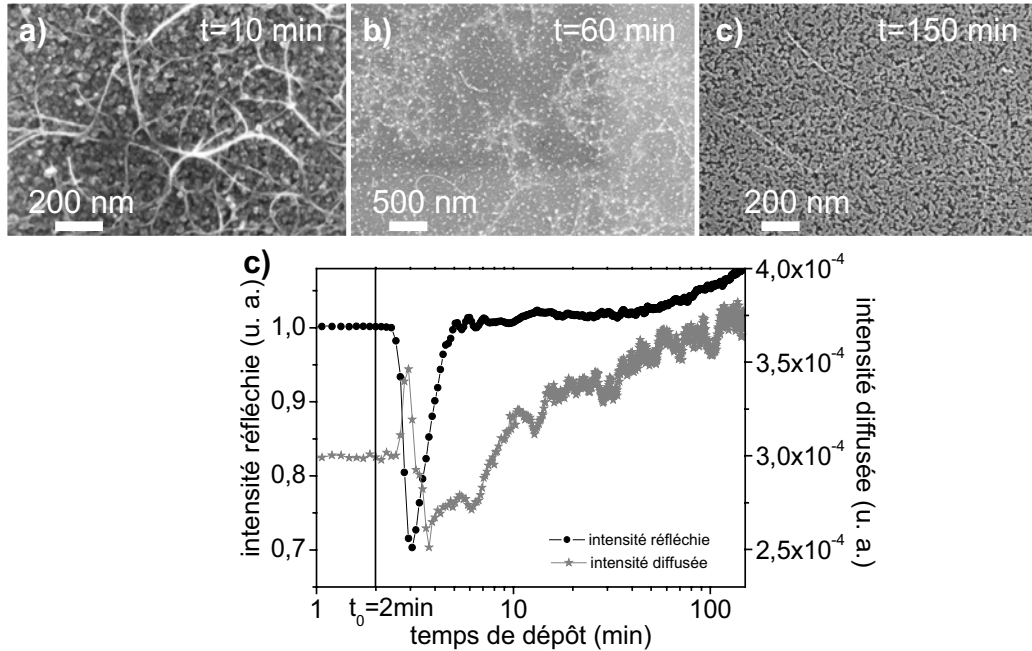


FIG. 2.11: Influence de la durée du procédé HFCVD sur la synthèse des nanotubes.

a-c) Micrographies MEB de dépôts de nanotubes de carbone dans les mêmes conditions pour des durées de synthèse différentes (10 min pour a, 60 min pour b et 150 min pour c). On observe une diminution de la densité de nanotubes ainsi qu'une plus faible proportion de nanotubes avec des défauts de structure pour les temps longs. Ceci est lié à l'action de l'hydrogène atomique qui gazéifie le graphite mal cristallisé en s'adsorbant sur les liaisons pendantes.

d) Suivi optique d'une synthèse de nanotubes de 150 minutes. Les gaz sont injectés en même temps que le filament est chauffé à l'instant $t=2$ min. On distingue deux phases de cinétique différente. La première a lieu dans les toutes premières minutes du procédé et correspond à la croissance de nanotubes qui font chuter la réflectivité du substrat et qui diffusent la lumière. La seconde, caractérisée par un regain de réflectivité et de la diffusion, traduit la lente disparition du carbone désordonné sous l'effet de l'hydrogène atomique.

drogène et la température du filament. De plus, les nanotubes sans défauts sont plus stables vis-à-vis de l'hydrogène atomique qui réagit préférentiellement avec les liaisons pendantes en bord de graphite. La gazéification du carbone désordonné est donc favorisée et permet de ne conserver que les nanotubes les mieux cristallisés. Ceci explique que les nanotubes

avec des défauts ne subsistent pas au procédé pour des durées de dépôt longues comme le montrent le Raman et l'observation MEB.

L'analyse de l'influence de paramètres-clefs tels que l'épaisseur de cobalt et le temps de dépôt permettent de mieux comprendre le rôle du catalyseur et les mécanismes de gazéification en jeu lors de la croissance des nanotubes. il est alors possible de définir des paramètres optimisés pour la synthèse de nanotubes. La figure 2.12 montre un spectre Raman obtenu sur un échantillon préparé avec une couche de 2 nm de cobalt et pour les conditions de synthèse suivantes : 10 % de CH_4 , $T_{\text{substrat}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ et $T_{\text{filament}} = 1\ 900 \text{ }^\circ\text{C}$. Ce spectre ne présente aucune bande D compte-tenu du rapport signal sur bruit, ce qui assure la bonne cristallinité des nanotubes. De plus, le mode tangentiel est d'une grande finesse : sa largeur à mi-hauteur est de 5 cm^{-1} , ce qui concorderait avec la présence d'un nanotube isolé.

Les particules de cobalt jouent le rôle de sites pour la croissance des nanotubes. Contrairement à d'autres techniques de synthèse de nanotubes, elles sont ici formées pendant le procédé de croissance par démouillage d'un film de catalyseur. L'ajustement de la formation des particules de cobalt et du temps de dépôt permet d'obtenir de très faibles densités de nanotubes sans défauts ni suies. Il est possible d'atteindre la limite de synthèse

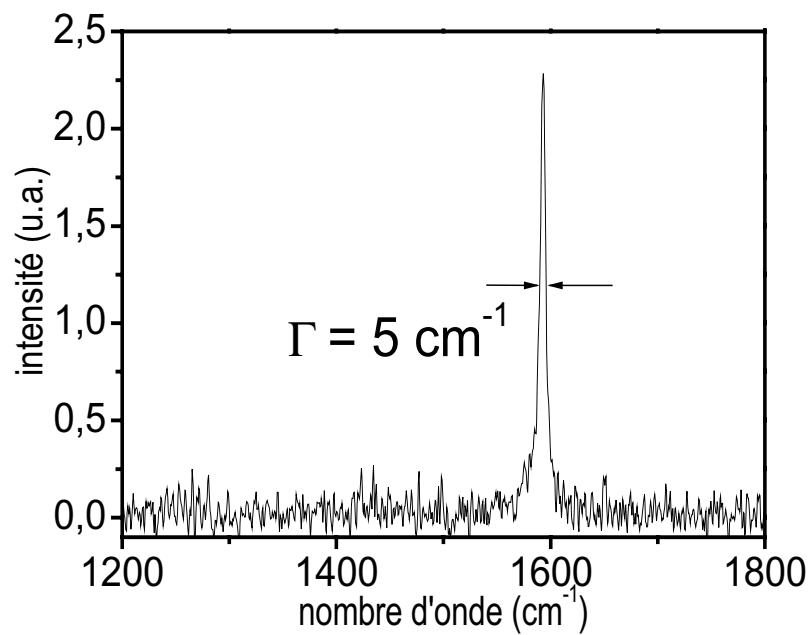


FIG. 2.12: Synthèse de nanotubes isolés.

Pour des conditions de synthèse données (2 nm de Co, 10% de CH₄, T_{substrat} = 800 °C, T_{filament} = 1 900 °C), on obtient un signal Raman sans aucune bande D, signe d'une très bonne cristallinité des nanotubes. De plus, le mode tangentiel est ici particulièrement fin. Sa largeur à mi-hauteur de 5 cm⁻¹ seulement est en accord avec la présence d'un nanotube isolé.

de nanotubes isolés sur le substrat. De plus, le contrôle de la position des sites de croissance par dépôt localisé de catalyseur permet l'assemblage des nanotubes selon des structures pré-définies.

2.5 Auto-assemblage de réseaux suspendus de nanotubes de carbone

2.5.1 Synthèse de nanotubes suspendus entre plots

Par notre technique de croissance par CVD, la distribution de nanotubes en surface du substrat est planaire (Fig. 2.13 a). Les particules de catalyseur sont les sites de la croissance de nanotubes de carbone. Le contrôle de la répartition des nanotubes est donc conditionné par la localisation de ces particules et peut être atteint grâce à la maîtrise du positionnement du catalyseur [31] (Fig. 2.13 b). En positionnant le catalyseur au sommet de plots pré-lithographiés, il est possible d'obtenir un réseau de nanotubes suspendus connectant les plots entre eux (Fig. 2.13 c). Le motif du réseau de plot permet de contrôler celui du réseau de nanotubes obtenu. Ainsi, certaines directions principales de croissance sont privilégiées, dans les autres directions, il n'y a pas de nanotubes, ou alors ils ne sont pas suspendus.

Pour réaliser de tels réseaux, nous avons préparé par des techniques de lithographie standard des substrats présentant des réseaux de plots de silicium de 100 nm de haut, oxydés (thermiquement, chimiquement ou simplement avec de l'oxyde natif) et recouverts de catalyseur. La lithographie permet de ne déposer du cobalt que sur le sommet des tours de silicium, localisant ainsi la croissance des nanotubes. La synthèse est ensuite réalisée par la technique HFCVD dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les substrats plans. Ces échantillons sont ensuite destinés à être reconnectés par lithographie en vue d'étudier des phénomènes caractéristiques du transport électronique dans des nanotubes avec des

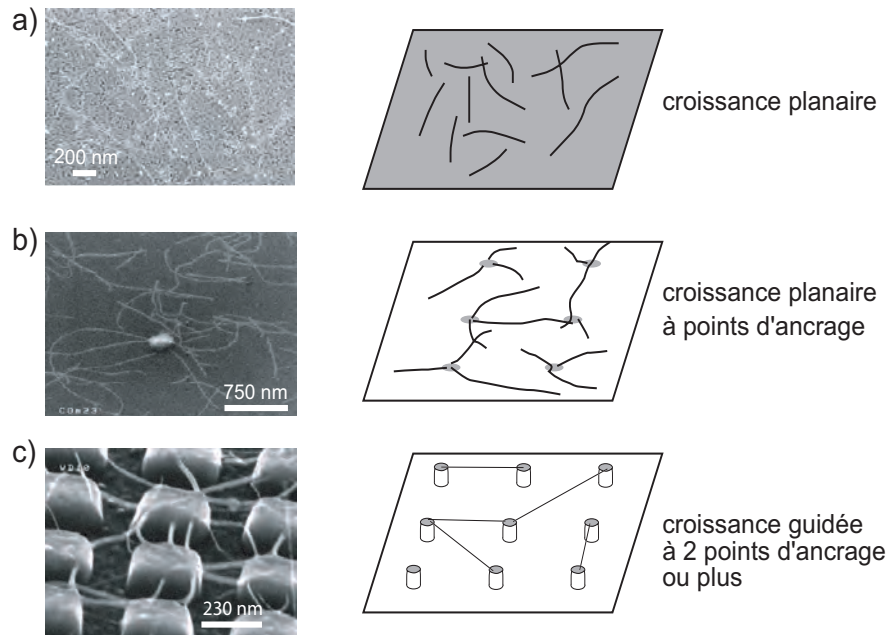


FIG. 2.13: Croissance de nanotubes guidée par HFCVD.

- a) La synthèse de nanotubes à partir d'une couche pleine de catalyseur conduit à une distribution bidimensionnelle et aléatoire de nanotubes reposant sur le substrat.
- b) La localisation du catalyseur permet de définir des sites de croissance des nanotubes, en revanche la direction de croissance des nanotubes reste a priori aléatoire dans le plan du substrat.
- c) En définissant par lithographie un réseau de plots suffisamment élevés, les nanotubes sont suspendus entre les plots proches, définissant ainsi un réseau de nanotubes suspendus.

contacts de résistance plus faible que celles obtenues par la connexion *in situ*, tel que la correction de localisation faible [52]. La figure 2.14 montre les structures obtenues par ce procédé. Les nanotubes poussent effectivement uniquement au sommet des tours de silicium. Ces nanotubes joignent deux tours pendant la croissance et sont finalement suspendus entre elles. De plus, les nanotubes relient les sites premiers ou deuxièmes plus proches voisins dans le réseau [20] (Fig.2.14 b). Il y a donc un phénomène d'auto-assemblage préférentiel qui a lieu pendant la phase de croissance.

En ajustant la hauteur des plots et le motif du réseau, il est possible d'optimiser la

proportion de nanotubes effectivement connectés et suspendus entre les plots. Pour obtenir des nanotubes suspendus, il faut que le rapport d'aspect du motif sur lequel repose le catalyseur, défini comme le rapport entre la hauteur des plots et la distance entre plots voisins, soit suffisamment élevé sinon les tubes auront tendance à épouser le profil des plots et à reposer sur le substrat [20]. Pour un rapport d'aspect de 1, les nanotubes sont tous suspendus entre les motifs (Fig. 2.17), ce qui est encore vrai pour une grande proportion de nanotubes pour un rapport de $\frac{1}{3}$. La valeur limite d'obtention de nanotubes suspendus est floue : la probabilité de suspendre les nanotubes décroît progressivement lorsque le rapport d'aspect diminue et les deux types de nanotubes (suspendus ou non) peuvent coexister comme nous le verrons plus loin. Cette technique permet donc un contrôle de l'auto-assemblage des nanotubes de carbone et conduit à une croissance guidée de réseaux de nanotubes suspendus.

D'autre part, en examinant de près les points d'attaches des nanotubes sur les tours, deux types de configurations sont fréquemment observées : dans un premier cas, le nanotube est ancré sur l'arête supérieure de la tour (Fig.2.14 c); dans l'autre cas, le nanotube repose sur la surface de la tour et peut même atteindre une tour plus éloignée (Fig.2.14 d). Ces observations conduisent à penser que le nanotube croît initialement au sommet d'une tour, puis, sous l'effet de vibrations, il se fixe sur l'un des plus proches points d'ancrage où il est retenu par des forces de Van der Waals [20]. Cependant, les nanotubes peuvent également être ancrés à chaque extrémité. Nous attribuons cet effet à la présence de particules liquides de cobalt pendant le procédé HFCVD [20] qui permettent un contact intime entre le nanotube et l'électrode par effet de mouillage.

Il est donc possible de créer des réseaux auto-assemblés de nanotubes dont les

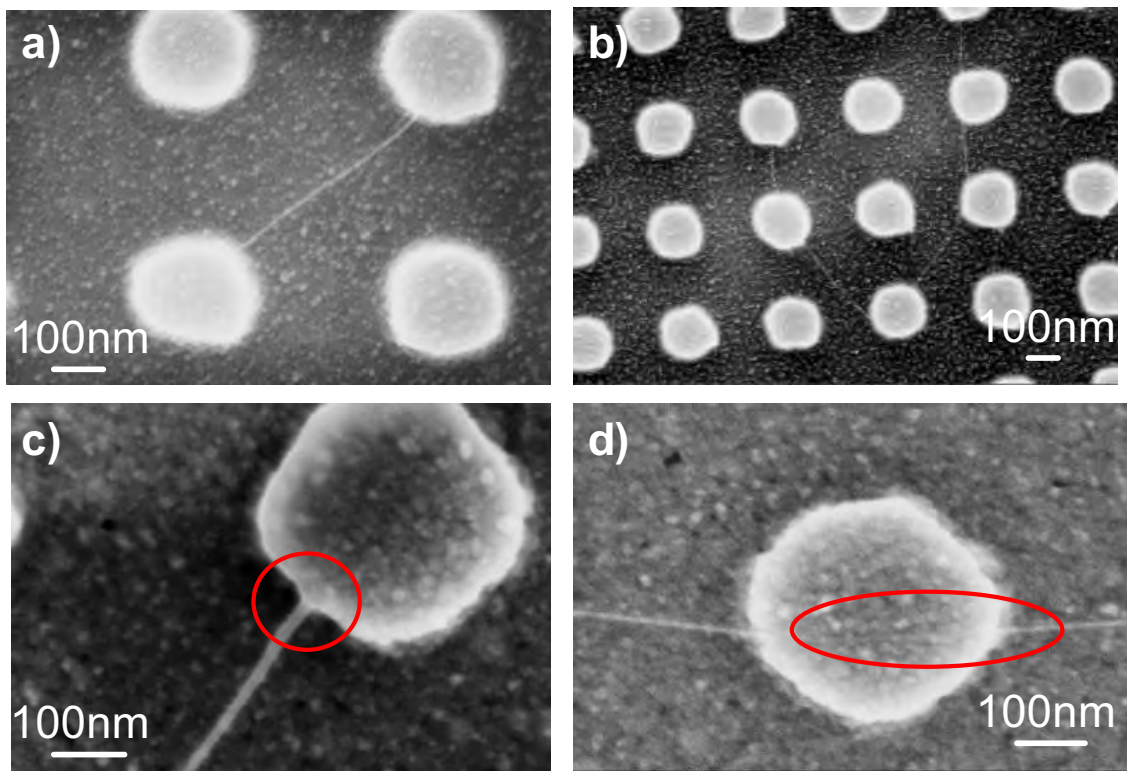


FIG. 2.14: Auto-assemblage de nanotubes suspendus entre des tours de silicium. Différentes micrographies MEB d'échantillons sur lesquels ont été préparées des tours de silicium de 300 nm de haut oxydées chimiquement et recouvertes de catalyseur avant l'étape de de synthèse HFCVD.

- a) Les nanotubes croissent directement entre plots et forment un réseau de nanotubes suspendus.
- b) Les nanotubes sont suspendus de façon préférentielle entre les motifs premiers ou deuxièmes voisins du réseau de tours.
- c) Certains nanotubes sont ancrés sur le substrat tandis que d'autres ne font que reposer sur le sommet des tours (d).

caractéristiques dépendent du motif du réseau catalytique initial. De plus, en adaptant la densité de motifs, on peut modifier la longueur des nanotubes entre deux plots (Fig. 2.15), et en adaptant le rapport d'aspect des motifs, on peut déterminer si les nanotubes seront

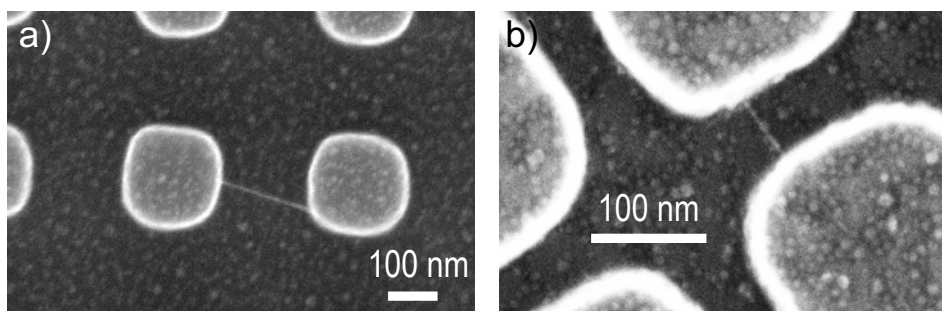


FIG. 2.15: Longueur des nanotubes en fonction du motif pré lithographié.

Le motif pré lithographié est constitué de tours de silicium de 300 nm de haut et de 200 nm de côté. La distance entre tours est de 200 nm en a), soit un rapport d'aspect de 1,5, et de 50 nm en b), soit un rapport d'aspect de 6. Les tours sont ensuite recouvertes de cobalt. Par synthèse HFCVD, on obtient des nanotubes suspendus entre les plots et dont la longueur est directement reliée à la distance entre les tours.

suspendus entre les plots ou bien se déformeront pour suivre le profil du motif et reposer sur le substrat. Ainsi, plus les tours de silicium sont élevées et proches et plus la probabilité d'obtenir un réseau de nanotubes suspendus est grande.

2.5.2 Microspectrométrie Raman de nanotubes suspendus

a) Modes tangentiels de nanotubes suspendus

Les caractéristiques des nanotubes suspendus présentent certaines particularités comparées à celles de nanotubes sur un substrat. Ainsi, les modes de vibration Raman des nanotubes suspendus sont les mêmes que ceux obtenus sur substrat plan, par contre leur

intensité est supérieure à celle obtenue pour des nanotubes reposant sur un substrat (Fig. 2.16).

Pour des nanotubes de longueur supérieure ou égale à 200 nm, la plupart des signaux sont de types semiconducteur avec entre 2 et 3 composantes tangentielles de largeur entre 5 et 10 cm^{-1} (Fig. 2.16 a). Sur environ une cinquantaine de spectres, un seul signal de type SWNT métallique, avec le mode tangentiel élargi par interaction électron-phonon de type Breit-Wigner-Fano (BWF) [53] a été observé. Au vu de la faible densité de nanotubes entre deux tours que suggère l'observation MEB, ainsi que de la très faible valeur de la largeur des pics de vibrations tangentielles, il semble que ce type d'échantillon soit dominé par la présence de tubes isolés. De plus, on a vu que le diagramme de Kataura indique que pour l'énergie du laser, les nanotubes résonants peuvent être soit métalliques, soit semiconducteurs. Parmi la cinquantaine de points sondés, un seul présente un élargissement BWF, ce qui confirmerait le fait que celui-ci est très faible [54], voire n'a pas lieu dans les SWNT isolés [55]. Ceci corroborerait l'origine de l'effet BWF comme dû à l'interaction du plasmon intertubes dans les faisceaux de SWNT [56].

Signalons également la présence de deux pics de faible intensité à 1736 et 1748 cm^{-1} . Ce doublet correspond à la gamme d'énergie du mode de second ordre et est toujours observé (dès lors qu'il est visible sur le spectre). De tels doublets ont déjà été observés, aussi bien dans le graphite que dans les SWNT. Il ont été attribués à la combinaison de modes tangentiel et RBM [57] et au second harmonique d'un mode hors du plan de graphène situé dans l'infra-rouge [58].

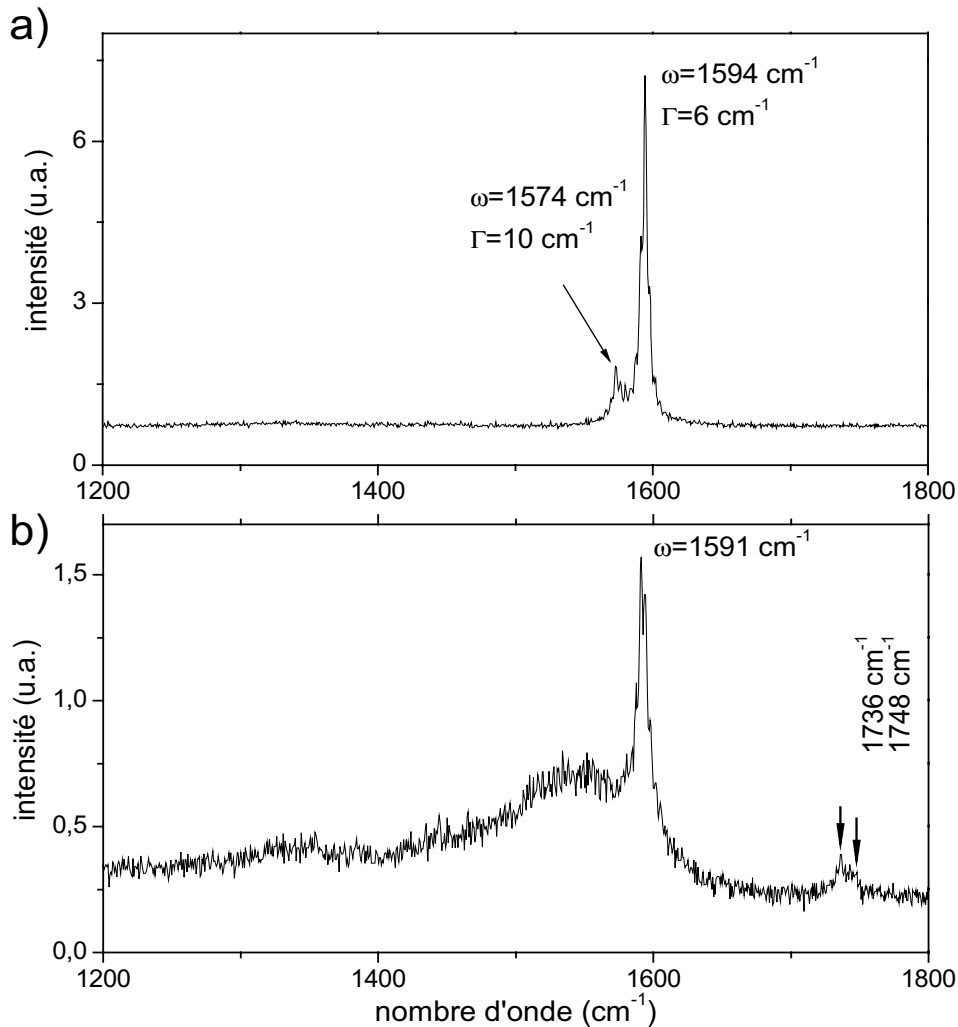


FIG. 2.16: Spectres Raman de nanotubes suspendus de longueur supérieure à 200 nm. Les nanotubes synthétisés sont suspendus entre des plots de silicium de 100 nm de haut et distants de 200 nm. La finesse des modes tangentiels des deux spectres est compatible avec une densité proche du nanotube isolé.

a) Le spectre présente un mode tangentiel à 1594 cm^{-1} très fin, signe que le nanotube est de type semiconducteur (ou ne présente pas d'élargissement BWF).

b) Cette fois le spectre présente un mode tangentiel élargi par interaction électron-phonon, signature d'un nanotube métallique.

b) Particularités des spectres de nanotubes suspendus courts

Alors que les modes de respiration de nanotubes suspendus de plus de 200 nm de long sont de très faible intensité et de ce fait très rarement détectés, ceux-ci deviennent très intenses pour des longueurs de nanotubes inférieures à 100 nm.

La figure 2.17 présente deux exemples de spectres Raman obtenus sur des nanotubes suspendus de longueur inférieure à 100 nm. Le spectre 2.17 a) présente un mode RBM intense à $+145 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à un diamètre de 1,71 nm. Alors que nous n'avons jamais obtenu de modes RBM de nanotubes isolés en interaction de Van der Waals avec le substrat, ces modes deviennent très intenses pour des nanotubes suspendus de longueur inférieure ou égale à 100 nm. Ces nanotubes sont courts, donc moins sujet à des défauts de structure [59], de plus, ils sont exempts de toute interaction avec un substrat, ce qui pourrait expliquer ces renforcements des intensités des modes de vibration radiale. L'absence totale de signal vers $1\,325 \text{ cm}^{-1}$ signale la très bonne qualité cristalline; par ailleurs confirmée par l'ajustement des modes tangentiels à l'aide de 2 lorentziennes situées à $1\,594 \text{ cm}^{-1}$ et $1\,576 \text{ cm}^{-1}$ et de largeur à mi-hauteur $7\text{-}8 \text{ cm}^{-1}$. Le second ordre est ici encore sous forme d'un doublet à $1\,737$ et $1\,764 \text{ cm}^{-1}$, de largeurs respectives 24 et 18 cm^{-1} .

Le spectre 2.17 b) présente 2 pics RBM intenses à $\pm 212 \text{ cm}^{-1}$ et $\pm 214 \text{ cm}^{-1}$ et contrairement au spectre précédent une largeur importante des modes tangentiels vers $1\,200\text{-}1\,600 \text{ cm}^{-1}$. Les pics RBM signalent la présence de SWNT métalliques résonants. Ces caractéristiques suggèrent la présence d'un petit faisceau de SWNT ou d'un DWNT. En effet, il a été montré expérimentalement [60] et récemment théoriquement [61] que les

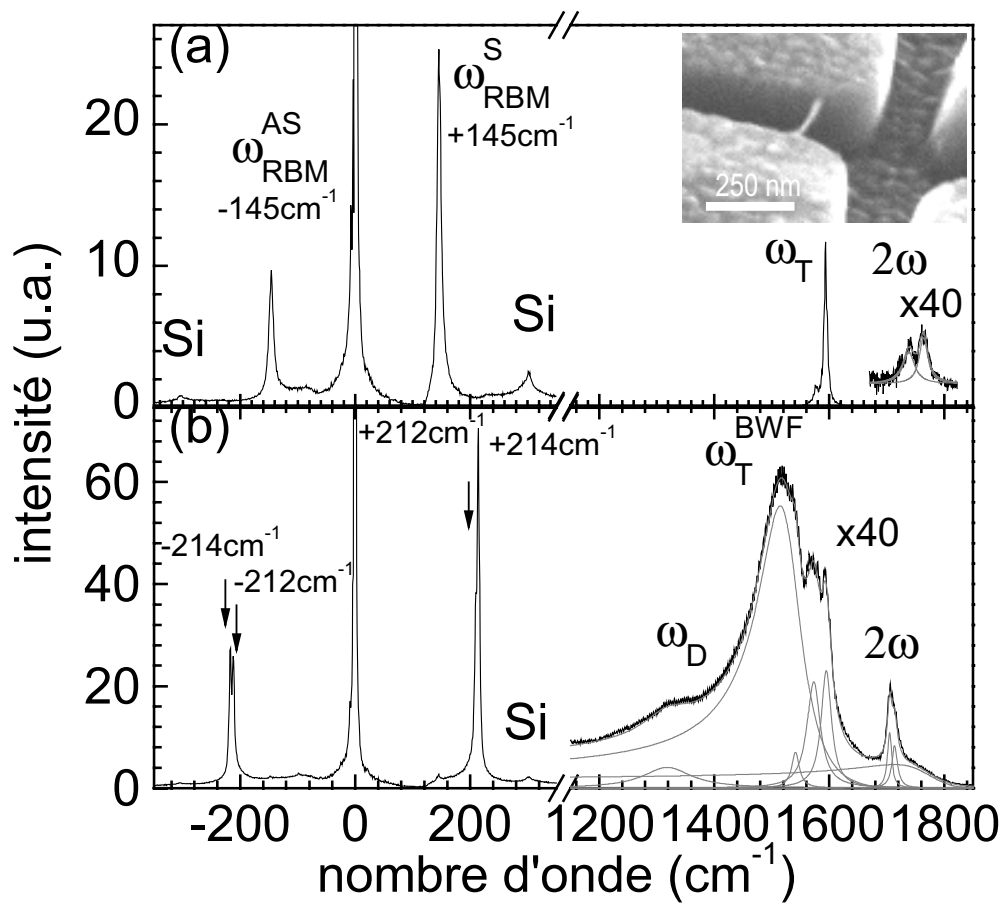


FIG. 2.17: Spectre Raman de nanotubes suspendus courts.
 Les nanotubes sont suspendus entre des plots de silicium de 100 nm de haut et distants de 100 nm. Les deux spectres de types semiconducteur pour a et métallique pour b présentent des modes RBM très intenses.

modes RBM de DWNT pouvaient se présenter sous la forme de doublets correspondants aux vibrations en phase et en opposition de phase des parois. En suivant cette dernière interprétation, le doublet de fréquences RBM à $+212 \text{ cm}^{-1}$ et $+214 \text{ cm}^{-1}$ pourrait être la signature d'un DWNT. Cette exemple de spectrométrie Raman dans la limite d'un tube isolé fournit de façon non destructive un certains nombre d'informations difficilement accessibles par d'autre techniques et montre sa puissance.

La présence d'une paroi métallique donne lieu à un élargissement de la bande des modes tangentiels induit par interaction électron-phonon de type Breit Wigner Fano (BWF). Plus précisément, la bande des modes tangentiels peut se décomposer en 3 lorentziennes situées aux fréquences 1594 et 1570 et 1540 cm^{-1} , de largeur $\sim 20\text{-}30 \text{ cm}^{-1}$. La dissymétrie et la largeur à mi-hauteur importante de la bande à 1524 cm^{-1} correspondent à une interaction BWF de paramètres $\frac{1}{q} \sim 0,2$, $\omega_{BWF} = 1524 \text{ cm}^{-1}$ et $\Gamma = 46 \text{ cm}^{-1}$ dans la relation [53] :

$$I_{BWF} = I_0 \frac{\left(1 + \frac{(\omega - \omega_{BWF})}{q\Gamma}\right)^2}{1 + \left(\frac{\omega - \omega_0}{q\Gamma}\right)^2}, \quad (2.2)$$

soit du même ordre que pour des tubes métalliques de diamètre 1.5 nm préparés par arc électrique [57].

On remarquera que la bande ω_D à 1324 cm^{-1} a une intensité plus forte pour les SWNT métalliques que pour les semiconducteurs.

Il est enfin intéressant de noter que le second ordre se présente sous la forme d'un triplet comprenant 2 lorentziennes de largeur 10 cm^{-1} à 1704 et 1713 cm^{-1} et une raie très élargie de type BWF avec $1/q = -0.75$, $\omega_{BWF} = 1767 \text{ cm}^{-1}$ et $\Gamma = 71 \text{ cm}^{-1}$. Ainsi, pour ce

tube métallique, on retrouve la structure en doublet des modes à 2 phonons ; mais à celle-ci se superpose un mode BWF qui à notre connaissance n'a encore jamais été signalé.

Le caractère suspendu associé à la faible longueur des tubes provoquent une exaltation de l'intensité des modes RBM comparée à celle de tubes suspendus de longueur > 100 nm. Ce type d'échantillon est actuellement étudié en Raman à d'autres longueurs d'ondes excitatrices (collaboration avec J.-L. Sauvajol, GDPC, Montpellier).

Les contrôles combinés de la densité de nanotubes par l'épaisseur de catalyseur et les paramètres de synthèse et de leur organisation par ingénierie du substrat permettent de réaliser des structures auto-assemblées de nanotubes. Cette propriété d'auto-assemblage des nanotubes peut être mise à profit pour la réalisation de circuits. En parvenant à faire croître un nanotube entre deux électrodes, on obtient un circuit à nanotubes de carbone directement mesurable. Il est ensuite possible de développer cette technique pour adresser un réseau complexe d'électrodes qui seront chacune connectées pendant la croissance elle-même. Une technique analogue a ainsi permis de réaliser une intégration de nanotubes sur un circuit intégré préfabriqué [62].

2.6 Connexion *in situ* pendant croissance

2.6.1 Architecture des circuits

La technique de synthèse HFCVD nous permet d'obtenir des nanotubes suspendus entre plots catalytiques. Cet auto-assemblage a été mis en oeuvre pour connecter des nanotubes à des électrodes conductrices en vue de mesurer leurs propriétés électroniques. Pour cela, le substrat doit posséder une architecture particulière (Fig. 2.18) : il faut préparer

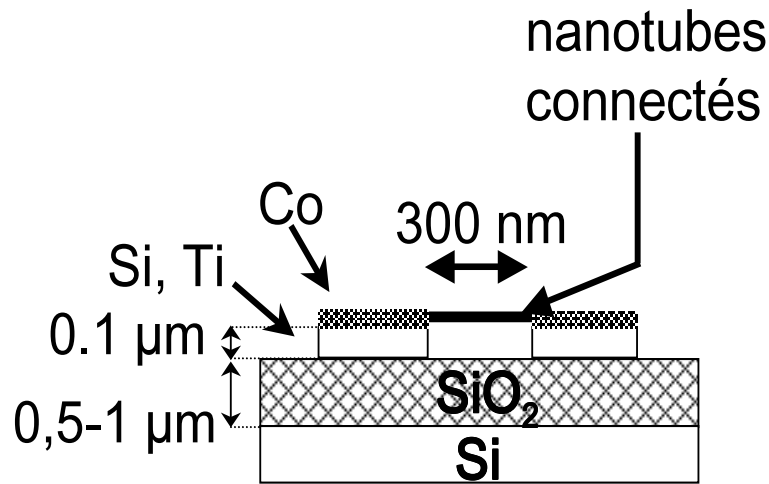


FIG. 2.18: Connexion par auto-assemblage de circuits à nanotubes de carbone. Schéma en coupe d'une architecture connectée par auto-assemblage. Les électrodes du circuit sont pré-lithographiées sur le substrat de silicium oxydé (fabrication réalisée à la plateforme NANOFAB, CNRS Grenoble). Elles sont recouvertes de quelques nanomètres de cobalt. La localisation du catalyseur sur les électrodes uniquement permet une croissance localisée des nanotubes. Pendant la synthèse HFCVD, les nanotubes croissent d'une électrode à l'autre et réalisent la connexion électrique directement par auto-assemblage.

des électrodes recouvertes de catalyseur qui joueront à la fois le rôle de sites catalytiques pour la croissance localisée des nanotubes et d'amenées de courant vers le nanotube pour les mesures ultérieures.

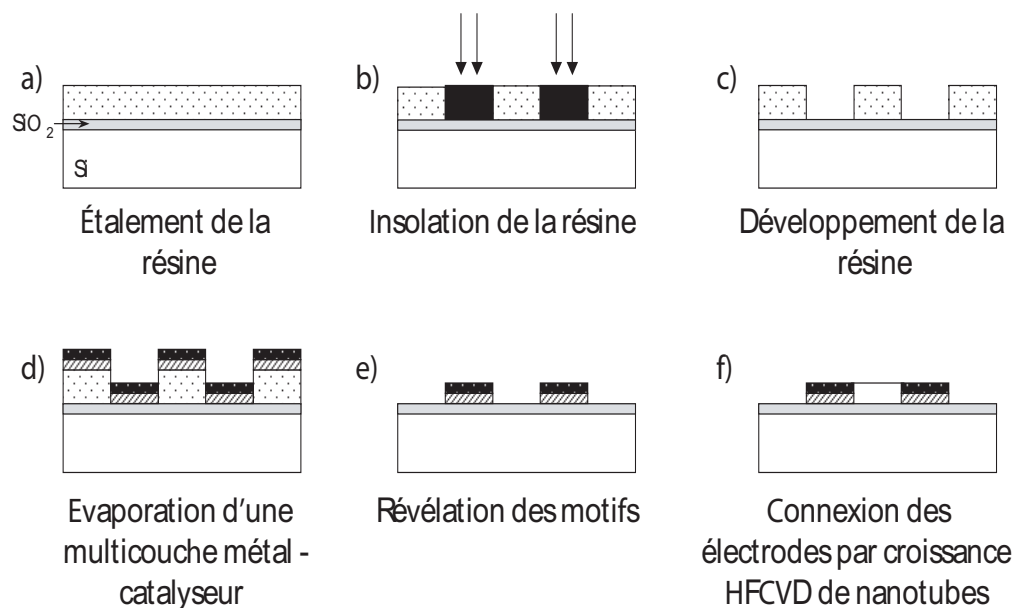


FIG. 2.19: Etapes de préparation des circuits auto-assemblés à nanotubes de carbone. Les électrodes du circuit sont fabriquées avant la croissance de nanotubes par des techniques de lithographie standard.

a) Etatement de la résine

b) Insolation de la résine par un faisceau d'électrons ou de photons

c) Développement de la résine : les motifs apparaissent en négatif

d) Evaporation de la multicouche de métal (Ti ou Pt) et de cobalt par effet Joule ou par canon à électrons

e) Révélation des motifs par dissolution de la résine restante (lift-off)

f) phase finale de connexion par croissance HFCVD de nanotubes de carbone entre les électrodes

Ces substrats ont été réalisés par des techniques classiques de lithographie (Fig. 2.19). Les motifs des circuits sont obtenus en insolant une résine grâce à un faisceau d'électrons (lithographie électronique) ou de photons (lithographie optique), puis en évaporant les métaux constituant les électrodes. Les électrodes obtenues ont une épaisseur de 30 nm et sont distantes d'environ 300 nm. Les dimensions submicroniques des électrodes ainsi que leur orientation sur le circuit ont été choisies de façon à minimiser le nombre de nanotubes connectés entre elles. En effet, plus la surface en regard est grande entre les électrodes et

plus la probabilité qu'un nanotube croisse d'un bord à l'autre de l'espace inter-électrodes augmente.

Au cours de la croissance par HFCVD, le même mécanisme intervient que pour la synthèse sur tours de silicium et l'on obtient des nanotubes directement connectés aux électrodes du circuit (Fig. 2.20) [16].

2.6.2 Connexion par auto-assemblage

Les circuits obtenus ont des structures analogues à celles des tours de silicium. Ainsi, il est possible de suspendre les nanotubes entre les électrodes et de contrôler la densité de nanotubes en ajustant l'épaisseur de cobalt et les conditions de synthèse (Fig. 2.20). De plus, l'analyse Raman montre que ces nanotubes connectés sont de bonne qualité, c'est à dire avec peu de carbone désordonné (Fig. 2.20 d).

Il est important de noter que nos circuits ont ensuite été mesurés sans aucun traitement après croissance. L'auto-assemblage permet non seulement une croissance dirigée des nanotubes entre les électrodes, mais de plus leur connexion. Nous avons vérifié la connexion des nanotubes à l'aide d'un testeur sous pointes à l'air : les circuits présentent des résistances 2 pointes allant de 50 k Ω à quelques M Ω selon la densité de nanotubes entre les électrodes. On peut remarquer que la connexion électrique entre le nanotube et l'électrode est fiable : en effet, les seuls échantillons présentant une résistance électrique de l'ordre du G Ω sont ceux dont la densité de nanotubes est très faible. Dans ce cas, la probabilité de connexion entre électrodes est minime et l'on est dans une situation où le circuit possède à la limite un seul nanotube connecté ou bien aucun. Pour les densités plus élevées, 100% des circuits

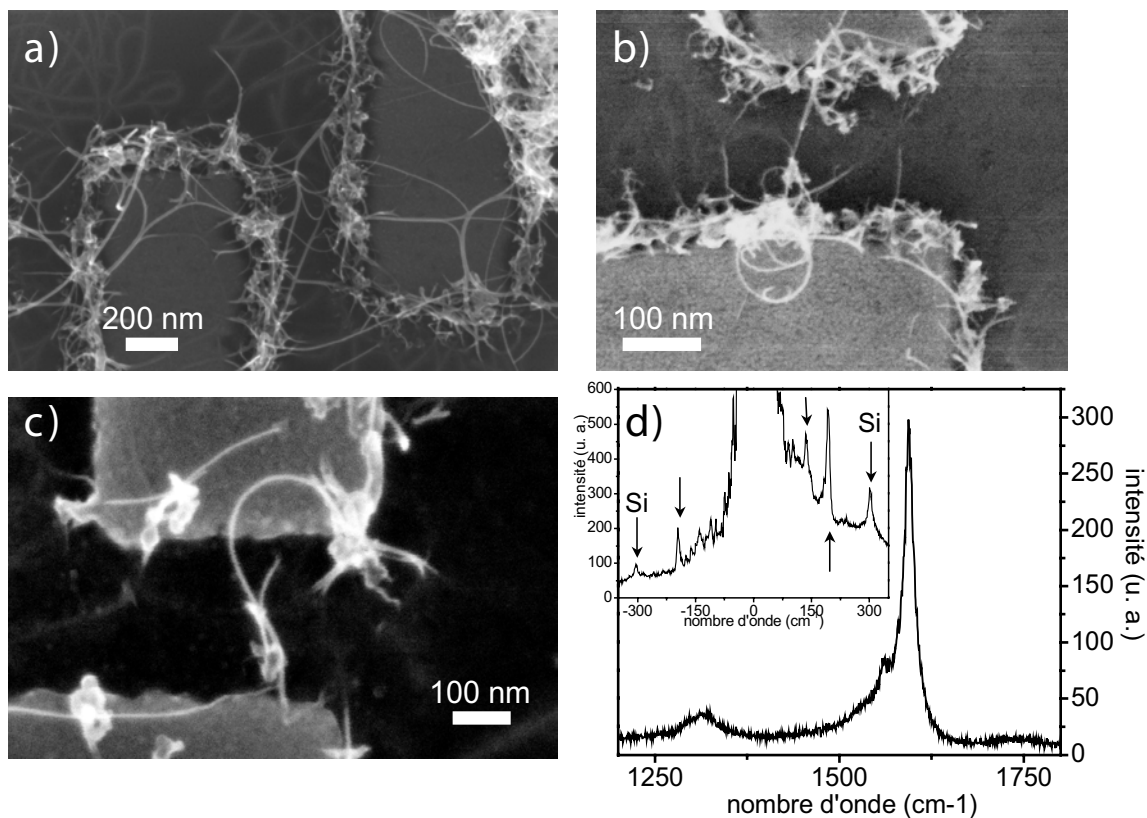


FIG. 2.20: Circuits auto-assemblés à base de nanotubes synthétisés par HFCVD.

a) Micrographie MEB montrant des électrodes de titane connectées par des nanotubes de carbone suspendus.

b-c) Micrographies MEB d'un autre circuit avec seulement quelques nanotubes connectés entre les électrodes. Le choix des paramètres de croissance permet de réduire la densité de nanotubes connectés au circuit.

d) Spectre Raman obtenu sur le circuit c). La raie D est très faible ce qui prouve la qualité des nanotubes connectés. Les modes RBM à faible nombre d'onde caractérisent le caractère monoparoi ou biparoi des nanotubes. Les modes RBM apparaissent à $+134 \text{ cm}^{-1}$ et $+194 \text{ cm}^{-1}$ pour les modes Stokes et à -194 cm^{-1} pour le mode anti-Stokes comme le montrent les flèches.

sont connectés avec des résistances variables.

Ce procédé est suffisamment robuste pour être appliqué à une intégration par lots de circuits. Nous avons pu, sans modifier le procédé, réaliser en un dépôt environ 5 300 circuits à nanotubes de carbone auto-assemblés opérationnels sur une plaquette (wafer) 2 pouces complète.

La fiabilité du contact auto-assemblé est donc assurée. En revanche, il reste une ambiguïté sur la nature de nos circuits.

Tout d'abord, la question de la discrimination entre nanotubes mono- et biparois se pose également dans le cas des circuits auto-assemblés (Fig. 2.20). De plus, les dimensions de nos circuits sont telles que la croissance de nanotubes suspendus n'est pas systématique : la figure 2.21 montre le cas de deux circuits préparés dans les mêmes conditions et présentant l'un un nanotube suspendu entre les électrodes et l'autre un nanotube en contact avec le substrat. On a vu que les spectres Raman de nanotubes dépendaient de leur caractère suspendu ou non. On verra par la suite que ceci peut également jouer un rôle dans le transport électronique le long du nanotube (*cf.* chapitre 6). Modifier le rapport d'aspect des électrodes permettrait de n'obtenir que des nanotubes suspendus ou bien collés au substrat.

2.6.3 Optimisation de l'auto-assemblage

Notre procédé permet d'obtenir de façon reproductible des circuits connectés par des nanotubes de carbone. Notre objectif étant d'étudier le comportement électronique d'un nanotube de carbone unique, une maîtrise de leur croissance et de leur organisation est nécessaire.

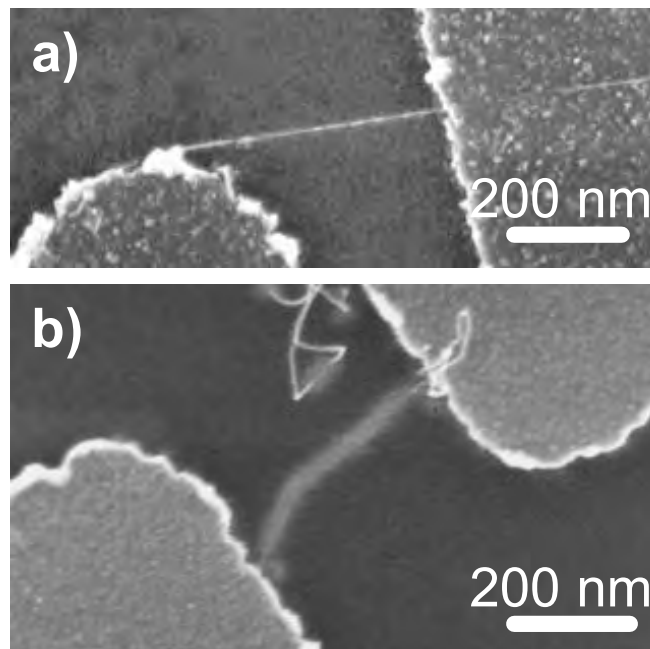


FIG. 2.21: Nanotubes suspendus ou collés au substrat entre les électrodes. Ces deux échantillons ont été préparés dans les mêmes conditions de synthèse. De plus, l'architecture des circuits est la même : des électrodes de titane de 30 nm de haut et séparées de 300 nm. On observe cependant une différence dans la connexion par le nanotube :
 a) le nanotube est suspendu entre les électrodes
 b) le nanotube apparaît élargi sauf en ses deux points d'ancrage sur les électrodes. Cet effet est lié aux effets de charge sous irradiation MEB de la silice en contact avec le nanotube et caractérise le fait que celui-ci repose directement sur le substrat sauf en ses extrémités qui restent localement suspendues.

Dans ce but, nous avons exploré les possibilités offertes par la technique HFCVD afin d'optimiser la connexion par auto-assemblage.

Tout d'abord, la croissance de nanotubes est très sensible aux paramètres en jeu. Ainsi, les résidus de résine dûs à la lithographie, la rugosité des bords d'électrode suite au procédé de lithographie suffisent à induire une croissance de nanotubes désordonnés et mal cristallisés. Une première optimisation de l'état de surface des électrodes lithographiées a permis un meilleur contrôle de la densité et de la qualité des nanotubes. L'ajustement

des paramètres de la synthèse permet ensuite de se positionner dans la limite où il n'y aurait qu'un nanotube connecté unique (Fig. 2.22). En effet, la diminution de la densité de nanotubes et l'amélioration de la qualité du matériau peuvent être contrôlés. Un moyen d'y parvenir consiste à réduire la proportion de méthane et laisser à la réaction de gazéification des formes de carbone désordonnées par l'hydrogène le temps d'agir.

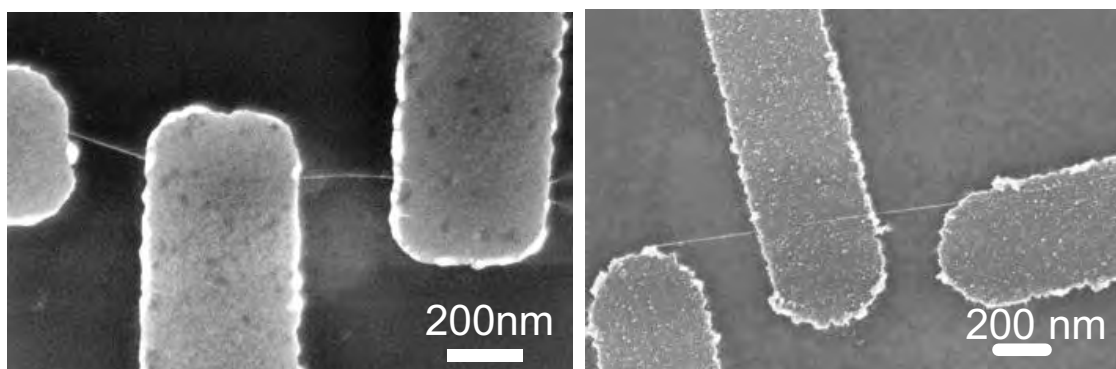


FIG. 2.22: Optimisation de l'auto-assemblage de circuits à nanotubes de carbone dans la limite du nanotube connecté unique.

Ces micrographies MEB de deux circuits auto-assemblés par HFCVD montrent que l'ajustement des paramètres de croissance permet de n'obtenir qu'un seul ou qu'un faisceau de quelques nanotubes connectés entre les électrodes. Le circuit de gauche a été réalisé avec des électrodes de titane/cobalt et celui de droite avec des électrodes de titane/cobalt/titane. Ces deux structures d'électrodes n'ont pas conduit à des différences notables de résistance de contact.

De plus, outre le nombre de nanotubes connectés, nous avons tenté d'améliorer la qualité du contact électrique entre le nanotube et les électrodes. Pour cela, plusieurs matériaux ont été testés pour les électrodes : le silicium dopé sur silice (substrat SOI) pour la qualité de la croissance obtenue sur substrat de silicium (Fig. 2.23), le titane et le platine. Chaque matériau nécessite une analyse individuelle et une optimisation des paramètres de croissance.

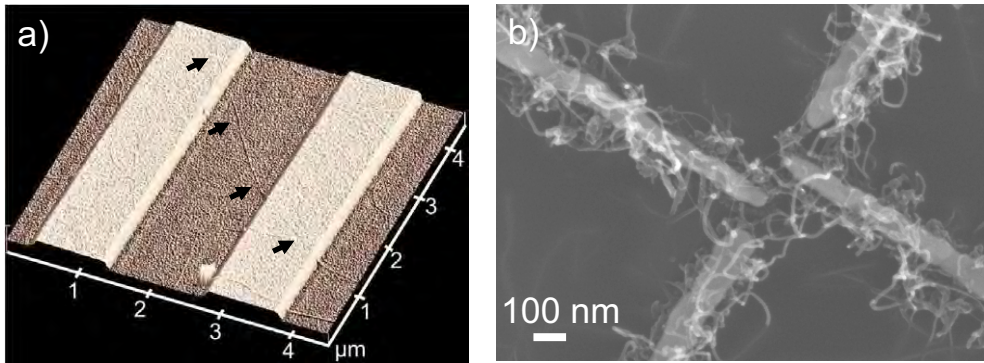


FIG. 2.23: Sensibilité de la croissance au matériau des électrodes.

a) Image topographique AFM obtenue sur un substrat SOI réalisé avec les conditions suivantes : 2 nm de cobalt, 12 % CH_4 , $T_{substrat} = 795\text{ }^\circ C$, $T_{filament} = 2020\text{ }^\circ C$. On distingue un nanotube reliant les électrodes de silicium et reposant sur le substrat.

b) Cette micrographie MEB a été obtenue sur un échantillon avec des électrodes de platine synthétisé dans des conditions standard (50 nm Co, 8% CH_4 , $T_F = 2\ 000\text{ }^\circ C$, $T_S = 800\text{ }^\circ C$). Le fait de changer le métal des électrodes montre la sensibilité de la technique à la nature du substrat. Ainsi, chaque nouveau matériau requiert une optimisation à part entière.

En effet, dans des conditions standard, la synthèse HFCVD sur électrodes de platine conduit à des nanotubes mal cristallisés (Fig. 2.23). Le changement de matériau des électrodes a déplacé le domaine de synthèse de SWNT bien cristallisés. L'optimisation des paramètres nécessite une étude complète. En raison des températures élevées en jeu pendant la synthèse de nanotubes, les matériaux compatibles doivent être réfractaires, ce qui limite le choix du matériau. Nous nous sommes concentrés sur le titane qui permet d'obtenir des résistances faibles même à basse température (alors que le silicium devient isolant). D'autres matériaux sont envisageables pour la connection *in situ*, mais chaque nouveau matériau correspond à des paramètres de croissance différents et nécessite une optimisation de la synthèse pour être contrôlée.

A partir du titane, nous avons testé différentes géométries avec le catalyseur soit au

sommet des électrodes, soit en couche intermédiaire entre deux couches de titane ce qui permet de diminuer l'interface cobalt-espèces réactives en phase vapeur [63]. Nous n'avons pas observé de différences notoires entre ces deux configurations, en terme de morphologie (Fig. 2.22) et de résistance électrique. Des études conjointes de transport électronique et d'observation *in situ* en MET (collaboration A. Loiseau, LEM-CNRS-ONERA et J. Thibault, DRFMC-CEA) sont en cours pour essayer d'analyser plus précisément la nature du contact entre le nanotube et les électrodes et notamment l'interdiffusion du métal dans le nanotube [64].

L'optimisation du procédé de fabrication des circuits se joue à la fois au niveau de la préparation des électrodes et des paramètres de croissance par HFCVD. Les circuits obtenus combinent à la fois une faible densité de nanotubes proche du nanotube connecté unique et de faibles résistances de contact.

2.7 Conclusion

Les techniques CVD présentent des avantages par rapport aux autres techniques de synthèse de nanotubes dont le contrôle de l'organisation des nanotubes par auto-assemblage ainsi que leur connexion pendant croissance. Notre procédé profite de plus de la présence d'un filament chaud qui permet d'ajuster finement les paramètres de croissance et d'optimiser les dépôts à partir d'une simple couche catalytique de cobalt. Cette technique a été appliquée à l'auto-assemblage de réseaux de nanotubes suspendus entre des motifs pré-lithographiés et par la suite à la connexion de circuits par auto-assemblage. Les cir-

cuits obtenus atteignent dans certains cas la limite du nanotube unique connecté entre des électrodes de métal. Il est alors possible de mesurer les caractéristiques de nos circuits sans aucun traitement après croissance qui pourrait modifier les propriétés des nanotubes.

Ce procédé d'intégration des nanotubes par HFCVD est suffisamment robuste pour permettre de réaliser simultanément des milliers de circuits opérationnels dont nous verrons dans le chapitre suivant qu'ils ont des caractéristiques comparables aux circuits reconnectés. Cette technique est donc prometteuse pour le développement à grande échelle de circuits électroniques à base de nanotubes de carbone.

Bibliographie

- [1] Iijima, S. *Nature* **354**, 56 (1991).
- [2] Ebbesen, W. and Ajayan, P. M. *Nature* **358**, 220 (1992).
- [3] Bethune, D. S., Kiang, C. H., and Gorman, M. S. D. V., Savoy, R., and Beyers, R. *Nature* **363**, 605 (1993).
- [4] Iijima, S. and Ichihashi, T. *Nature* **363**, 603 (1993).
- [5] Journet, C., Maser, W. K., Bernier, P., Loiseau, A., de la Chapelle, M. L., Lefrant, S., Deniart, P., Lee, R., and Fischer, J. E. *Nature* **388**, 756 (1997).
- [6] Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y. H., Kim, S. G., Rinzler, A. G., Colbert, D. T., Scuseria, G. E., Tomanek, D., Fischer, J. E., and Smalley, R. E. *Science* **273**, 483 (1996).
- [7] Lu, K. L., Lago, R. M., Chen, Y. K., Green, M. L. H., Harris, P. J. F., and Tsang, S. C. *Carbon* **34**, 814 (1996).
- [8] Zhang, Y., Shi, Z., Gu, Z., and Iijima, S. *Carbon* **38**, 2055 (2000).
- [9] Martinez, M. T., Callejas, M. A., Benito, A. M., Cochet, M., Seeger, T., Anson, A.,

- Schreiber, J., Gordon, C., Marhic, C., Chauvet, O., and Maser, W. K. *Nanotechnology* **14**, 691 (2003).
- [10] Yacamàn, M. J., Yoshida, M. M., Rendon, L., and Santiesban, J. G. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 202 (1993).
- [11] Ivanov, V., Nagy, J. B., Lambin, P., Lucas, A., W.B.Zhang, Zhang, X. F., Bernaerts, D., Tendeloo, G. V., Amelinckx, S., and Landuyt, J. V. *Chem. Phys. Lett.* **223**, 329 (1994).
- [12] Kong, J., Soh, H. T., Cassell, A. M., Quate, C. F., and Dai, H. *Nature* **395**, 878 (1998).
- [13] Meyyappan, M., Delzeit, L., Cassell, A., and Hash, D. *Plasma Source Sci. Technol.* **12**, 205 (2003).
- [14] Mann, Y. L. D., Rolandi, M., Kim, W., Ural, A., Hung, S., Javey, A., Cao, J., Wang, D., Yenilmez, E., Wang, Q., Gibbons, J. F., Nishi, Y., and Dai, H. *Nano Lett.* **4**, 317 (2004).
- [15] Bonnot, A. M., Deldem, M., Beaugnon, E., Fournier, T., Schouler, M. C., and Mermoux, M. *Diamond and related materials* **8**, 631 (1999).
- [16] Marty, L., Bouchiat, V., Bonnot, A. M., Chaumont, M., Fournier, T., Decossas, S., and Roche, S. *Micro. Engin.* **61-62**, 485–489 (2002).
- [17] Mahan, A. H., Alleman, J. L., Heben, M. J., Parilla, P. A., Jones, K. M., and Dillon, A. C. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4061 (2002).
- [18] Nikolaev, P., Bronikowski, M. J., Bradley, R. K., Rohmund, F., Colbert, D. T., Smith, K. A., and Smalley, R. E. *Chem. Phys. Lett.* **313**, 91 (1999).

- [19] Bronikowski, M. J., Willis, P. A., Colbert, D. T., Smith, K. A., and Smalley, R. E. *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 1800 (2001).
- [20] Homma, Y., Kobayashi, Y., Ogino, T., and Yamashita, T. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2261 (2002).
- [21] Botti, S., Ciardi, R., Terranova, M. L., Piccirillo, S., Sessa, V., Rossi, M., and Vittori-Antisari, M. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1441 (2002).
- [22] Derycke, V., Martel, R., and Radosavljević, M. *Nano Lett.* **2**, 1043 (2002).
- [23] Kong, J., Soh, H. T., Cassell, A. M., Quate, C. F., and Dai, H. *Nature* **395**, 878 (1998).
- [24] Krupke, R., Hennrich, F., v. Löhneysen, H., and Kappes, M. M. *Science* **301**, 344 (2003).
- [25] Collins, P. G., Arnold, M. S., and Avouris, P. *Science* **292**, 706 (2001).
- [26] Zhang, Y. G., Chang, A. L., Cao, J., Wang, Q., Kim, W., Li, Y. M., Morris, N., Yenilmez, E., Kong, J., and Dai, H. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3155 (2001).
- [27] Huang, S., Cai, X., and Liu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 5636 (2003).
- [28] Cassell, A. M., Franklin, N. R., Tomblor, T. W., Chan, E. M., Han, J., and Dai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 7975 (1999).
- [29] Huang, S., Woodson, M., Smalley, R., and Liu, J. *Nano Lett.* **4**, 1025 (2004).
- [30] Ural, A., Li, Y., and Dai, H. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3464 (2002).
- [31] Dai, H., Kong, J., Zhou, C., Franklin, N., Tomblor, T., Cassell, A., Fan, S., and Chapline, M. *J. Phys. Chem. B* **103**, 11246 (1999).
- [32] Yenilmez, E., Wang, Q., Chen, R. J., Wang, D., and Dai, H. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2225 (2002).

- [33] Nihei, M., Horibe, M., Kawabata, A., and Awano, Y. *Jpn. J. of Appl. Phys.* **43**, 1856 (2004).
- [34] Lim, H., Jung, H., and Joo, C. P. S. *Jpn. J. of Appl. Phys.* **41**, 4686 (2002).
- [35] Hussain, A. *Nanotechnology* **81**, 4061 (2003).
- [36] Bonnot, A. M., Séméria, M. N., Boronat, J. F., Fournier, T., and Pontonnier, L. *Diamond and related materials* **9**, 852 (2000).
- [37] Bonnot, A. M. *Phys. Rev. B* **41**, 6040 (1990).
- [38] Winters, H. F., Seki, H., Rye, R. R., and Coltrin, M. E. *J. Appl. Phys.* **76**, 1228 (1994).
- [39] Rye, R. R. *J. Appl. Phys.* **76**, 1220 (1994).
- [40] Bonnot, A. M., Mathis, B. S., and Moulin, S. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1754 (1993).
- [41] Saito, R., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M. S. *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial College Press, London, (1998).
- [42] Reich, S., Thomsen, C., and Maultzsch, J. *Carbon nanotubes*. WILEY-VCH Verlag, Weinheim, (2004).
- [43] Kataura, H., Kumazawa, Y., Maniwa, Y., Umezu, I., Suzuki, S., Ohtsuka, Y., and Achiba, Y. *Synthetic Metals* **103**, 2555 (1999).
- [44] Jorio, A., Pimenta, M. A., Filho, A. G. S., Saito, R., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M. S. *New Journal of Physics* **5**, 139.1 (2003).
- [45] Bacsa, R. R., Peigney, A., Laurent, C., Puech, P., and Bacsa, W. S. *Phys. Rev. B* **65**, 161 404 (2002).
- [46] Ci, L., Zhou, Z., Yan, X., Liu, D., Yuan, H., Song, L., Gao, Y., Wang, J., Liu, L., Zhou, W., Wang, G., Xie, S., and Tan, P. *J. of Appl. Phys.* **94**, 5715 (2003).

- [47] Kasumov, A. and Stephan, O. publication en cours, (2004).
- [48] Gavillet, J., Loiseau, A., Journet, C., Willaime, F., Ducastelle, F., and Charlier, J.-C. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 275504 (2001).
- [49] Helveg, S., Lopez-Cartes, C., Sehested, J., Hansen, P. L., Clausen, B. S., Rostrup-Nielsen, J. R., Abild-Pedersen, F., and Norskov, J. K. *Nature* **427**, 426 (2004).
- [50] Kukovitsky, E. F., L'vov, S. G., Sainov, N. A., Shustov, V. A., and Chernozatonskii, L. A. *Chem. Phys. Lett.* **355**, 497 (2002).
- [51] Li, Y., Kim, W., Zhang, Y., Rolandi, M., Wang, D., and Dai, H. *J. Phys. Chem. B* **105**, 11424 (2001).
- [52] Naud, C., Marty, L., Bouchiat, V., Gay, F., Tholence, J.-L., and Bonnot, A. M. In *Quantum information and decoherence in nanosystems (Proceedings des XXXIXth rencontres de Moriond)*, sous presse, (2004).
- [53] Brown, S. D. M., Jorio, A., Corio, P., Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R., and Kneipp, K. *Phys. Rev. B* **63**, 155414 (2001).
- [54] Kempa, K. *Phys. Rev. B* **66**, 195406 (2002).
- [55] Kataura, H. *Mol. Cryst. Liq.* **340**, 757 (2000).
- [56] Jiang, C., Kempa, K., Zhao, J., Schlecht, U., Kolb, U., Basché, T., Burghard, M., and Mews, A. *Phys. Rev. B* **66**, 161404 (2002).
- [57] Brown, S. D. M., Jorio, A., Corio, P., Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R., and Kneipp, K. *Phys. Rev. B* **63**, 155414 (2001).
- [58] Brar, V. W., Samsonidze, G. G., Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R., Swan,

- A. K., Ünlü, M. S., Goldberg, B. B., Filho, A. G. S., and Jorio, A. *Phys. Rev. B* **66**, 155418 (2002).
- [59] Javey, A., Guo, J., Paulsson, M., Wang, Q., Mann, D., Lundstrom, M., and Dai, H. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 106804 (2004).
- [60] Bandow, S., Chen, G., Sumanasekera, G. U., Gupta, R., Yudasaka, M., Iijima, S., and Eklund, P. C. *Phys. Rev. B* **66**, 075416 (2002).
- [61] Xia, M., Zhang, S., Zhang, E., Zhao, S., and Zuo, X. *Phys. Rev. B* **69**, 233407 (2004).
- [62] Tseng, Y.-C., Xuan, P., Javey, A., Malloy, R., Wang, Q., Bokor, J., and Dai, H. *Nano Lett.* **4**, 123 (2004).
- [63] Bonnot, A. M., Bouchiat, V., and Faucher, M. French patent number FR N03/04830, (2004).
- [64] Fiawoo, M.-F. rapport de stage de DEA de l'université de Paris XI Orsay réalisé au LEM-CNRS-ONERA sous la codirection d'A. Loiseau et J. Thibault, (2004).

Chapitre 3

Transistors à effet de champ auto-assemblés

Nous avons vu dans le chapitre précédent la procédure d'auto-assemblage de circuits à base de nanotubes de carbone. La technique CVD assistée d'un filament chaud (HFCVD) permet de synthétiser les nanotubes directement sur les électrodes de mesure et de réaliser le contact électrique pendant synthèse par auto-assemblage. Les circuits ainsi obtenus sont opérationnels sans aucun traitement ultérieur nécessaire. L'objectif de ce chapitre est de présenter les caractéristiques électriques de ces circuits qui seront ensuite analysées dans les chapitres suivants, et de présenter les améliorations technologiques permettant d'optimiser leurs performances.

3.1 Protocoles expérimentaux des mesures électriques

Les échantillons sont tout d'abord caractérisés à l'air et à température ambiante à l'aide d'un testeur sous pointes micromanipulées, afin de tester la connexion et de déterminer la résistance du circuit, l'existence et la nature de l'effet de champ. Ce test préliminaire présente l'avantage d'être rapide et de ne pas nécessiter de soudure définitive des contacts. Pendant les manipulations, une attention toute particulière doit être portée à la prévention des décharges électrostatiques auxquels les circuits sont d'autant plus sensibles qu'ils possèdent un faible nombre de nanotubes connectés et bien couplés.

Les échantillons présentant de bonnes caractéristiques sont ensuite destinés à être mesurés à basse température (entre 20 mK et 300K) afin d'observer des effets tels que le blocage de Coulomb. L'étude des effets de confinement quantique nécessite de porter l'échantillon à très basse température (entre 20 mK et 4,2 K). Pour cela, le circuit est tout d'abord connecté aux pistes d'or d'un support de céramique par microsoudure à ultrasons avec des fils Al-Si à 1% de 33 μm de diamètre. Ce support est ensuite monté dans un réfrigérateur à dilution (insert de type diluette ($T_{base} = 30$ mK) de marque Concept Soudure) (Fig. 3.1 a) permettant d'obtenir des températures de 20 mK. Les lignes de mesure électriques sont des microcoaxes à atténuation forte dans les hyperfréquences afin d'isoler le circuit du rayonnement à 300 K circulant dans les fils et d'obtenir une bonne thermalisation des électrons. Le réfrigérateur à dilution est équipé de bobines supraconductrices permettant d'appliquer un champ magnétique horizontal allant jusqu'à 490 mT (bobines Helmholtz) ou vertical allant jusqu'à 3,3 T.

Pour des études ne nécessitant pas d'atteindre de si basses températures, ou pour

des échantillons de la taille d'une plaquette de silicium de 2", les mesures ont été effectuées dans un testeur sous pointes cryogénique à hélium liquide pompé (Desert Cryogenics) (Fig. 3.1 a) permettant d'atteindre des températures jusqu'à 1,5 K. L'avantage de cet équipement est sa souplesse, puisqu'il permet de mesurer des plaquettes de 2" complètes, mais aussi de modifier la position des pointes sur les circuits ce qui permet de mesurer différents circuits polarisés avec différentes grilles au cours d'une seule campagne à froid et ce, sans risquer d'induire de fuite à la grille arrière par rupture de l'oxyde sous l'effet de la microsoudure à ultra-sons.

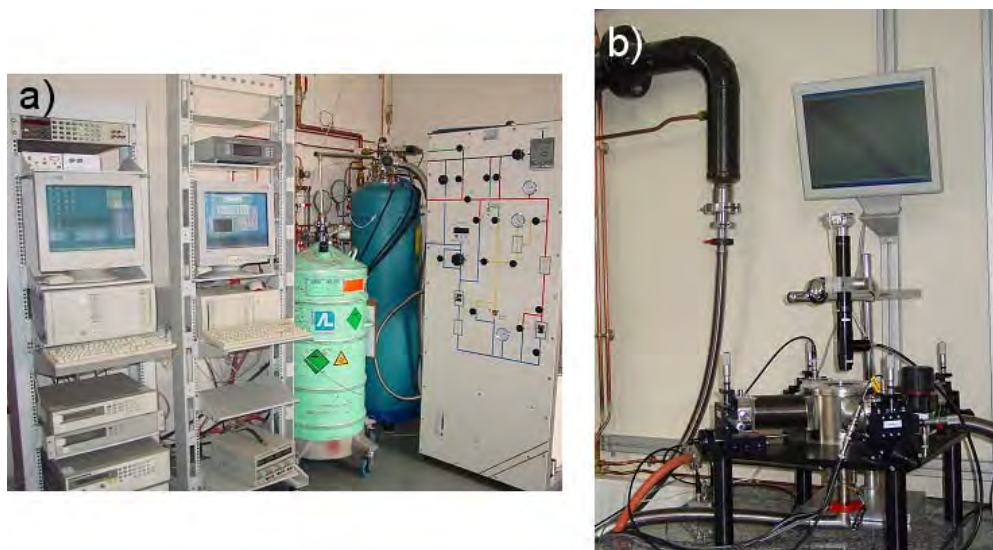


FIG. 3.1: Equipements cryogéniques de mesure de transport électronique.

a) Afin d'étudier le confinement quantique des électrons dans les nanotubes de carbone, les circuits sont refroidis jusqu'à des températures de 20 mK dans un réfrigérateur à dilution (à droite). Les mesures électriques sont réalisées en polarisant le circuit avec des courants ou des tensions continues, ou bien par des techniques de détection synchrone pour mesurer la conductance différentielle.

b) Le réfrigérateur à dilution est incompatible avec des échantillons de plus de 0,25 cm², pouvant contenir jusqu'à 9 000 circuits. Ceux-ci ont donc été mesurés dans un testeur sous pointes cryogénique. Ce testeur permet de mesurer successivement différents circuits à des températures descendant jusqu'à 1,5 K.

Les mesures électriques ont été réalisées par deux techniques différentes. L'échantillon peut être polarisé en tension continue (resp. en courant continu), le courant (resp. la tension) est alors mesuré à l'aide d'un électromètre Keithley 6430 avec un préamplificateur déporté qui assure à la fois la fonction de générateur de tension (resp. courant) continue et de subfemtoampèremètre (resp. microvoltmètre). Cet appareil permet des mesures hautes impédance grâce à sa résistance d'entrée de plus de $10^{16}\Omega$. Il permet en polarisation tension d'appliquer des tensions de $5\ \mu\text{V}$ à $210\ \text{V}$ et de mesurer des courants aussi faibles que $10\ \text{aA}$. En polarisation courant, le courant imposé peut varier de $0,5\ \text{fA}$ à $105\ \text{mA}$, et la limite de mesure de tension est située à $1\ \mu\text{V}$

Pour mesurer la réponse linéaire de l'échantillon, celui-ci est polarisé avec une tension (resp. un courant) oscillant à basse fréquence ($<100\ \text{Hz}$) autour d'une valeur finie et le courant (resp. la tension) est mesuré à l'aide d'une détection synchrone numérique Perkin Elmer 7265. Cet appareil permet de travailler à des fréquences comprises entre $0,001\ \text{Hz}$ et $250\ \text{kHz}$, avec une impédance d'entrée de $10\ \text{M}\Omega$. Les plages de tensions délivrées sont comprises entre $1\ \mu\text{V}$ et $5\ \text{V}$ et la sensibilité en courant atteint $2\ \text{fA}$.

3.2 Fiabilité de la connexion par auto-assemblage

Avec cette thèse a débuté l'activité de connexion électrique de nanotubes par auto-assemblage HFCVD. Afin de maximiser la probabilité de connexion, la géométrie des premiers échantillons a été adaptée : les premiers circuits consistaient en deux électrodes de titane comprenant 40 ramifications interdigitées (Fig. 3.2 a-b). L'écart entre électrodes en vis-à-vis variait de $0,25$ à $0,5\ \mu\text{m}$ et leur interpénétration de $0,5$ à $2\ \mu\text{m}$. Dans un second

temps et afin d'atteindre la limite du nanotube connecté unique, des circuits à 4 électrodes adressées individuellement ont été pré lithographiés, distantes de 300 nm et de 300 nm de large (Fig. 3.2 c). Pour toutes ces géométries, les résistances 2 points sont mesurées à 300 K et à 4,2 K. Pour ces premiers circuits, l'optimisation du procédé n'étant pas encore

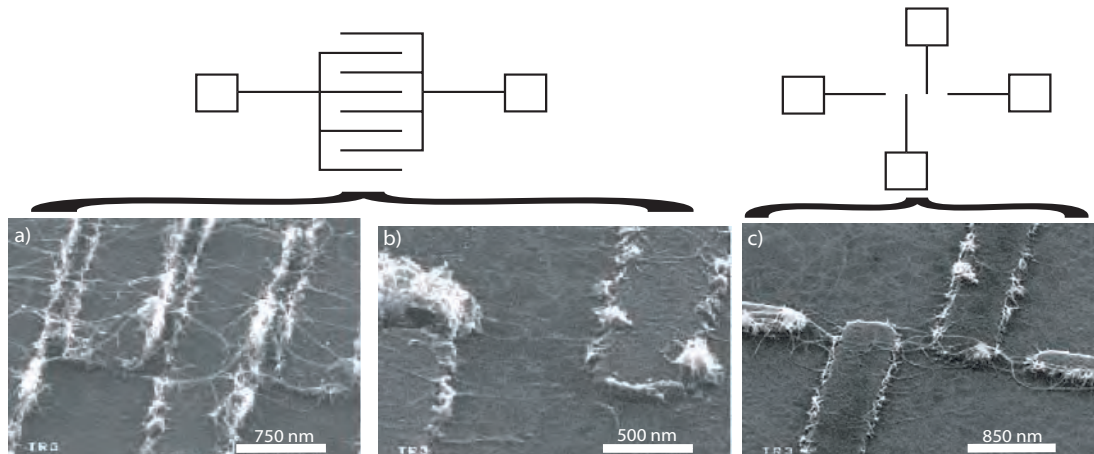


FIG. 3.2: Premiers circuits à nanotubes de carbone auto-assemblés par HFCVD. Ces tous premiers circuits (micrographies MEB a et b) sont constitués de deux électrodes de titane recouvertes d'un film mince de catalyseur possédant 40 ramifications interdigitées écartées de $0,5 \mu\text{m}$ pour a) et de $1 \mu\text{m}$ pour b). La grande longueur en regard des électrodes permet de maximiser la probabilité de connexion d'un nanotube. Ces circuits ont permis de valider le procédé de connexion. Pour atteindre la limite du nanotube connecté unique, la géométrie des circuits a par la suite consisté en 4 électrodes larges de 300 nm et distantes de 300 nm, réduisant ainsi la longueur en regard (micrographie c).

réalisée, la densité de nanotubes est très élevée, ce qui se traduit par de faibles résistances deux points comprises entre 50 et 150 k Ω . En revanche, pour les circuits avec des électrodes uniques, les résistances deux points sont de l'ordre de 150 k Ω . L'observation MEB montre que le nombre total de nanotubes dans le gap inter-électrodes dépend de la longueur des électrodes en regard. La figure 3.3 présente l'évolution des résistances des circuits à électrodes interdigitées en fonction de la longueur développée des électrodes à 300 K et 4,2

K. On remarque que la conductance évolue globalement linéairement avec la longueur en regard, avec une pente de $3,9 \text{ S} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ à 300 K et de $2,6 \text{ S} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ ce qui conduit à penser que les faibles résistances mesurées sont dues à un grand nombre de nanotubes connectés en parallèle. Les densités de nanotubes observées entre les électrodes étant très élevées (plus d'une centaine de nanotubes), un modèle continu de la conductance peut s'appliquer et la conductance totale du circuit G est reliée à la résistance linéique γ par :

$$G = \gamma l, \quad (3.1)$$

où l est la longueur en regard des électrodes. Cette dépendance linéaire est cohérente avec les valeurs mesurées pour les circuits à électrodes interdigitées. La densité de nanotubes est donc homogène et reproductible d'un circuit à l'autre [1].

La résistance des circuits augmente à basse température, ce qui est lié au fait que les contacts résistifs dominent le transport et induisent un régime diffusif. Pour l'échantillon de la figure 3.2 a), la résistance est de $4,5 \text{ k}\Omega$ à l'ambiante et l'on peut estimer la densité linéique de nanotubes à environ $100/\mu\text{m}$. Ceci conduit donc à une transparence des contacts de $0,018\%$, ce qui traduit la présence d'une forte barrière au niveau des contacts. Les résistances augmentent donc quand on refroidit le circuit. Un échantillon notamment (point entouré) présente une augmentation de résistance particulièrement élevée : il s'agit du circuit dont les électrodes interdigitées sont espacées de $1 \mu\text{m}$. Dans cette configuration, le rapport d'aspect des électrodes est égal à $0,06$ et les nanotubes ne sont plus suspendus. La figure 3.2 b) montre que les nanotubes sont déformés et reposent sur le substrat. La présence de torsions locales induit des barrières de potentiel le long du nanotube. A basse température, ces barrières interviennent dans le transport comme nous le verrons au chapitre 5 et entraînent

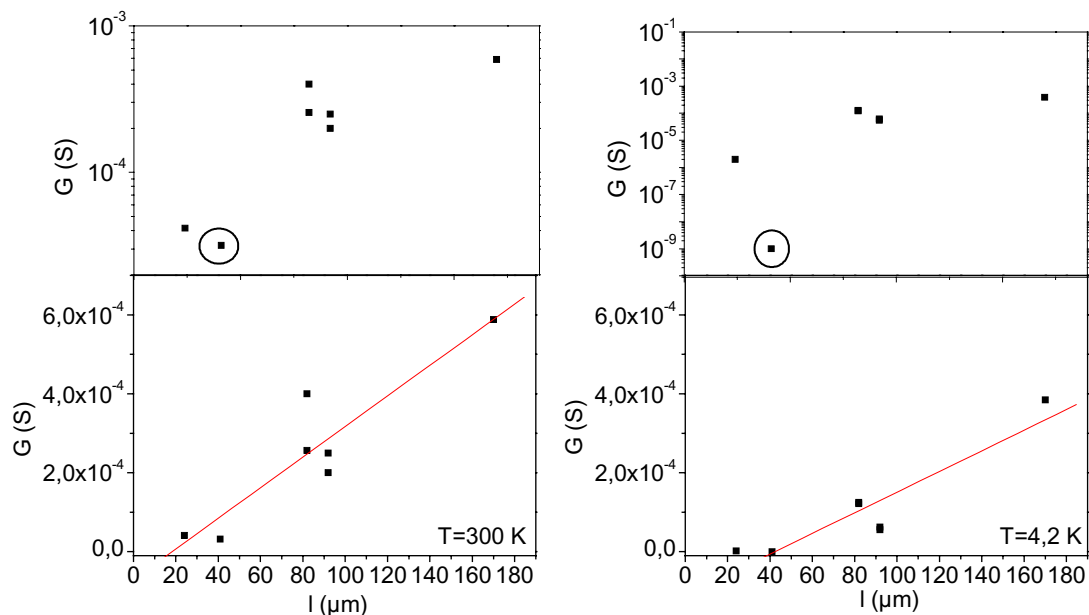


FIG. 3.3: Validation de la connection par auto-assemblage HFCVD.

Les conductances des circuits à électrodes interdigitées sont mesurées à 300 K (gauche) et à 4,2 K en dehors du gap (droite) pour différentes longueurs d'électrodes en regard et en polarisation courant ($I_{ds} \sim 100$ nA). Les graphes supérieurs représentent ces conductances en échelle semi-logarithmique pour chaque température. On remarque une évolution globalement linéaire des conductances en fonction de la longueur en regard, signe de l'homogénéité et de la reproductibilité de la connection électrique. De plus, ces conductances diminuent à basse température, ce qui caractérise un régime diffusif. Le point entouré correspond à un circuit pour lequel les nanotubes sont déformés par adhésion sur le substrat. Pour ce point, la chute de conductance à froid est très marquée et s'explique par la présence de défauts dans le nanotube.

une forte augmentation de la résistance du circuit.

Un point à noter est que ces circuits connectés par une forte densité de nanotubes ne présentent aucun effet de champ visible. En raison de la densité de nanotubes connectés en parallèle, les semiconducteurs sont court-circuités par les métalliques (cf. Fig. 5 in [2]).

Pour observer un effet de champ, il faut donc obtenir des circuits avec un nombre minimal de nanotubes connectés. Dans ce but, l'optimisation des paramètres de croissance est primordiale. Nous avons vu au chapitre 1 qu'il est possible en adaptant le procédé de

lithographie et les paramètres de croissance d'atteindre la limite du nanotube unique entre les électrodes. Avec la diminution du nombre de nanotubes connecté est apparu un effet de champ mesurable dans nos circuits que nous allons décrire maintenant. Nous avons, au fil de l'optimisation du nombre de nanotubes connectés, sélectionné pour nos études les circuits présentant de l'effet de champ : ceci nous a permis non seulement d'analyser le fonctionnement des CNFET, mais de plus cela nous a assuré que le nombre de nanotubes était faible, notre objectif étant d'atteindre le nanotube connecté unique et le rapport $\frac{I_{on}}{I_{off}}$ étant un bon indice du nombre de nanotubes présents.

3.3 Effet de champ dans les circuits à nanotubes de carbone auto-assemblés

Les échantillons dont il est question dans toute la suite sont constitués de 4 électrodes adressées individuellement. Pour ces circuits les résistances à 300 K varient de 50 k Ω au G Ω en fonction des densités de nanotubes connectés. En appliquant une tension sur la grille arrière, on observe une modification des caractéristiques du circuit. A température ambiante, la caractéristique courant-tension ($I_{ds}(V_{ds})$) est linéaire (Fig. 3.4 a) : la réponse du circuit est ohmique. La valeur de la résistance du circuit varie avec la tension appliquée sur la grille : elle diminue lorsque l'on applique une tension de grille négative. A 4,2 K, la caractéristique devient non linéaire (Fig. 3.4 b) : une zone de conductance nulle s'est ouverte, laquelle peut être complètement refermée en appliquant une tension de grille négative. On peut visualiser cette dépendance en grille de la résistance grâce à la caractéristique de transfert $I_{ds}(V_g)$ (Fig. 3.4 c et d). Au voisinage de $V_g = 0$ V, aucun courant ne passe et

le circuit est dit "bloqué". Pour des tensions appliquées sur la grille, le courant progressivement augmente dans le circuit qui est alors "débloqué". Ce contrôle du courant par la tension de grille est caractéristique d'un transistor à effet de champ [1]. Le fait que ce déblocage ait lieu aussi bien pour des tensions de grille positive et négative indique que le transistor obtenu est ambipolaire. Il sera discuté en détail de l'origine de l'effet de champ dans le chapitre 3, et notamment, nous verrons que le caractère ohmique de la réponse du circuit s'explique par la présence de barrières de potentiel au niveau des contacts.

Les caractéristiques courant-tension $I_{ds}(V_{ds})$ et de transfert $I_{ds}(V_g)$ permettent de déterminer certaines grandeurs caractéristiques de l'effet de champ telles que le rapport des courants passant et bloqué $\frac{I_{on}}{I_{off}}$, le gain g_m et la pente sous le seuil S (définis dans le chapitre suivant). Pour les caractéristiques typiques en configuration de grille arrière présentées figure 3.4, on obtient à l'ambiante un rapport $\frac{I_{on}}{I_{off}}$ supérieur à 10^4 , une pente sous le seuil de 750 mV/dec et un gain de $2,24.10^{-8}$ S; à froid, ces valeurs deviennent de 10^6 pour le rapport $\frac{I_{on}}{I_{off}}$, de 3,9 V/dec pour la pente sous le seuil et de $1,75.10^{-8}$ S pour le gain.

Nos circuits présentent toutes les caractéristiques de transistors à effet de champ à toute température. Le procédé d'auto-assemblage HFCVD permet donc la connexion *in situ* des nanotubes de carbone et conduit directement à la formation de transistors à effet de champ à nanotubes de carbone (CNFET) opérationnels sans autre traitement nécessaire.

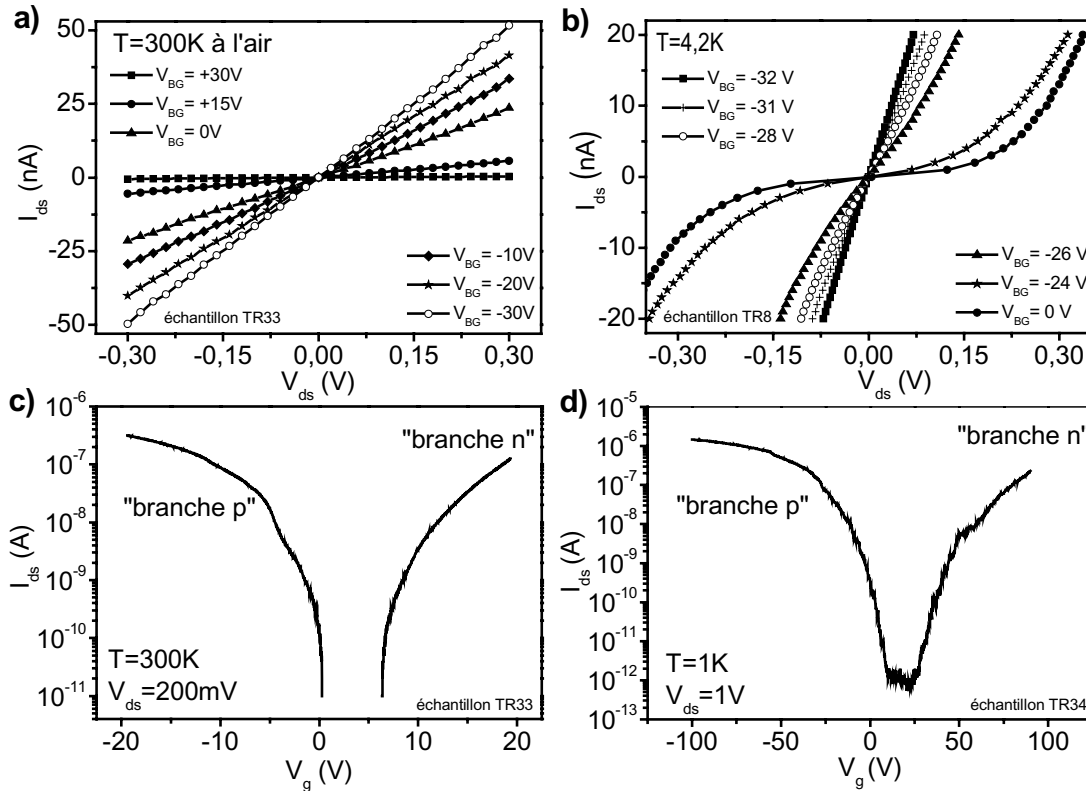


FIG. 3.4: Comportement de transistors à effet de champ en configuration grille arrière.

a) Caractéristique courant-tension à l'ambiante : la caractéristique est linéaire, ce qui est typique d'un comportement ohmique. On observe un effet de champ qui divise la résistance par 100 quand on applique une tension de grille négative (la résistance passe de $746\text{ M}\Omega$ à $6\text{ M}\Omega$).

b) Caractéristique courant-tension à $4,2\text{ K}$ pour différentes tensions de grille : la courbe est non linéaire et présente un gap qui peut être totalement supprimé en appliquant une tension de grille négative.

c) Dépendance en grille du courant drain-source à 300 K sous un vide de 10^{-6} mbar . La tension de grille varie de $+20\text{ V}$ à -20 V à une vitesse de $-20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La région moins conductrice entre 0 et $+5\text{ V}$ correspond à l'état "off" du CNFET (le signal sous le seuil de bruit de l'ampèremètre); l'état "on" correspond à des courants de 10^{-7} A . Pour des tensions de grille négatives, le transport est assuré par les trous (branche de type p) et par les électrons pour des tensions de grille positives (branche de type n). La transition de l'état "off" vers "on" est linéaire en échelle logarithmique et de pente égale à l'inverse de la pente sous le seuil S (ici, $S=750\text{ mV}/\text{dec}$).

d) Dépendance en grille du courant drain-source à 1 K . La tension de grille varie de $+90\text{ V}$ à -100 V à la vitesse de $-50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. L'état "off" du CNFET se situe à un courant de 10^{-12} A ; l'état "on" correspond à des courants de 10^{-6} A et $S=3,9\text{ V}/\text{dec}$.

3.3.1 Compatibilité avec une intégration à grande échelle

Comme cela a été vu au chapitre 1, la technique HFCVD permet une intégration à grande échelle des circuits à nanotubes. Ainsi, nous avons réalisé simultanément 9 000 circuits répartis sur 1 800 puces en effectuant un dépôt de nanotubes sur une plaquette de 2 " (Fig. 3.5). Sur de telles populations de circuits, nous avons pu réaliser des études statistiques sous pointes et à l'air.

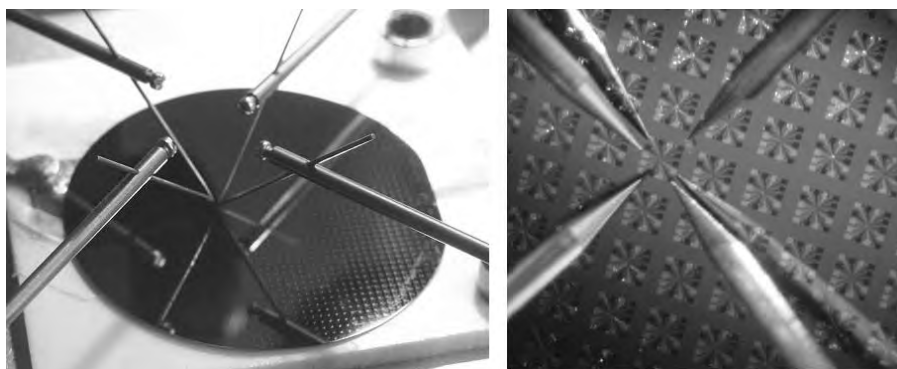


FIG. 3.5: Traitement par lots des circuits.

La technique HFCVD permet une mise à l'échelle de la fabrication des circuits. Le dépôt de nanotubes est réalisé sur un wafer 2", permettant d'auto-assembler simultanément 9000 transistors opérationnels. Ces circuits sont testés sous pointes à l'air pour déterminer leurs caractéristiques d'effet de champ.

Dans un premier temps, l'étude de la résistance en fonction de la position le long du filament montre une dispersion des résistances à l'échelle de la plaquette (Fig. 3.6). Ainsi, on peut suivre la résistance d'un circuit selon sa position dans l'enceinte de dépôt : on remarque que la résistance chute d'une décade lorsque l'on se décale le long du filament. Ce comportement n'est pas encore bien compris et pourrait être dû à un gradient de température le long du filament, mais permet de mettre en évidence les inhomogénéités du dépôt et apporte des informations pour tenter de les expliquer.

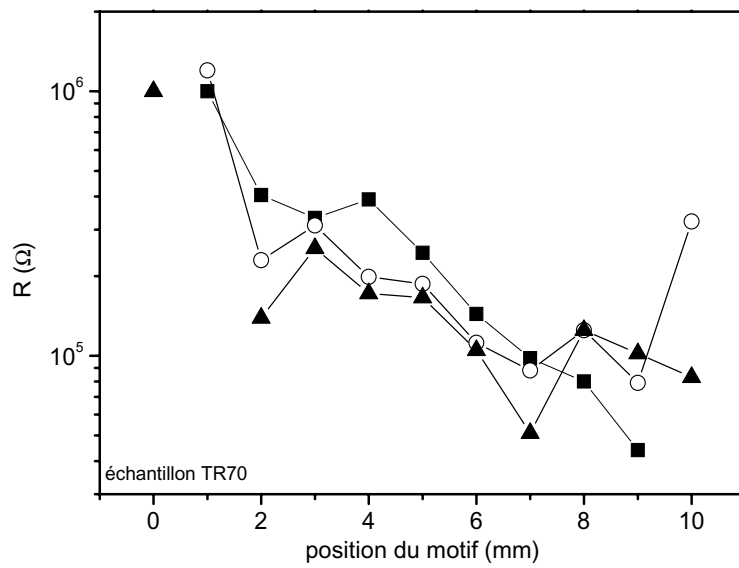


FIG. 3.6: Dispersion des résistances sur un échantillon.

La présence de nombreux circuits sur un même échantillon permet de suivre l'évolution des résistances en fonction de leur position. Trois rangées parallèles de motifs ont été mesurées ici. Ces rangées sont parallèles au filament chaud pendant la synthèse, lequel est positionné à peu près à l'aplomb du milieu du substrat. On remarque que la résistance diminue d'une décade environ sur l'échantillon, pour des raisons encore mal comprises certainement liées au gradient de température au voisinage du filament.

La fabrication des circuits sur des plaquettes standard de silicium rend les échantillons compatibles avec des appareils dédiés à la microélectronique. Nous avons ainsi pu réaliser des tests sous pointes automatisés sur des plaquettes de 2" contenant 9 000 circuits (coll. F. Ducroquet LPM-CNRS et A. Toffoli LETI-CEA) permettant de faire des statistiques (Fig. 3.7). Pour chaque couple d'électrodes testé à l'air, le courant est mesuré pour une tension drain-source de 100 mV et pour 3 tensions de grilles différentes (-30 V, 0 V et + 30 V) afin de sonder les points extrêmes du cycle d'hystérésis, avec des temps de stabilisation intermédiaires de 2 secondes après chaque application de tension. Sur cet échantillon, 3705 mesures ont été réalisées, ce qui correspond à une incertitude statistique de $\frac{1}{\sqrt{3705}} = 2\%$.

Pour cet échantillon, seuls 20% des circuits mesurés sont connectés, ce qui est compatible avec la très faible densité de nanotubes synthétisés par HFCVD. Tous les échantillons présentant un effet de champ sont de type *p*. Ainsi, les points mesurés situés sur la diagonale du graphe correspondent aux circuits de type métallique. 17,3% des circuits sont dans cette situation, ce qui représente un très fort pourcentage de métalliques. Le test est réalisé en appliquant des tensions de grille de ± 20 V, ce qui peut être insuffisant pour bloquer ou débloquer un circuit. Ainsi, il reste une incertitude sur le nombre exact de circuits métalliques.

Le graphe présenté figure 3.7 correspond au logarithme du courant pour $V_g = -20$ V en fonction de celui mesuré à $V_g = 0$ V. Cette représentation permet de visualiser directement le rapport $\frac{I_{on}}{I_{off}}$ et la nature de l'effet de champ. En effet, le nombre de décades séparant chaque point de la première bissectrice est égal à l'amplitude de l'effet de champ. Finalement, sur tous les circuits testés, la plupart présentent un faible effet de champ (inférieur à

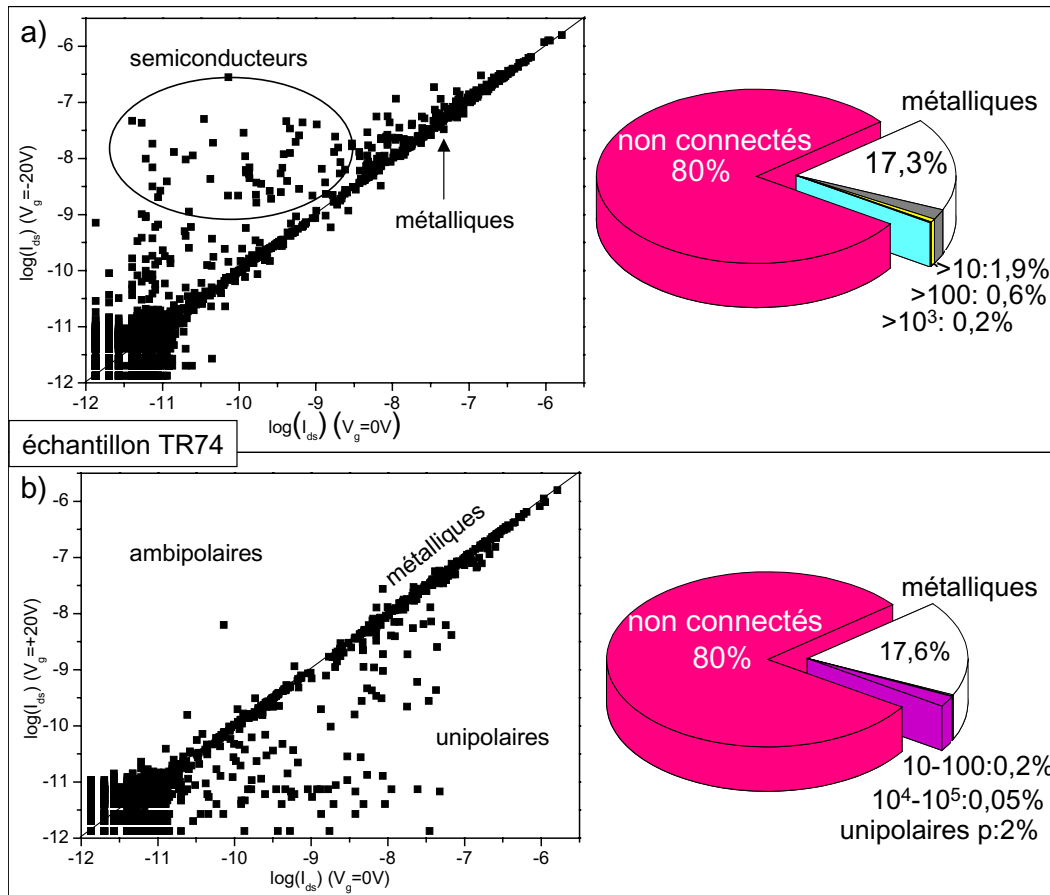


FIG. 3.7: Statistiques de connexion et d'effet de champ des CNFET.

L'échantillon mesuré est une plaquette de 2 pouces de diamètre contenant 9000 circuits et sur laquelle ont été synthétisés des nanotubes par HFCVD. Les mesures ont été réalisées à l'air à l'aide d'un testeur sous pointes automatisé. Ces mesures permettent de tester la connexion des circuits ainsi que le rapport $\frac{I_{on}}{I_{off}}$ associé à un éventuel effet de champ. Les paramètres de synthèse HFCVD pour cet échantillon correspondent au dépôt d'une très faible densité de nanotubes. Cette faible densité de nanotubes induit un taux de connexion réduit : ici, seuls 20% des circuits sont connectés. Tous les échantillons connectés présentant dans ces conditions un effet de champ sont de type p et non pas ambipolaires. Les tracés présentés ici du logarithme du courant pour $V_g = -20 V$ (a) et $V_g = +20 V$ (b) en fonction de celui du courant pour $V_g = 0 V$ (tous deux pour une tension $V_{ds} = 100 mV$) permettent donc de dénombrer les circuits de types métallique et semiconducteur. Ainsi, les métalliques, ne présentant pas d'effet de champ, sont situés sur la diagonale, tandis que les circuits présentant un effet de champ sont en dehors de cette diagonale et sont d'autant mieux bloqués que la tension de grille est positive.

2 décades). Ici encore, les capacités en jeu dans les mesures induisent une sous-estimation de l'effet de champ. De plus, la présence d'un nanotube métallique en parallèle avec un nanotube semiconducteur pourrait réduire l'amplitude de l'effet de champ.

Des statistiques analogues ont été réalisées sous testeur sous pointes à l'air avec un échantillon présentant une plus forte densité de nanotubes de carbone et sur lequel a été réalisée une grille supérieure avec 100 nm de parylène comme diélectrique. Le protocole de mesure est le même que pour l'échantillon précédent avec des tensions de grille atteignant ± 30 V.

Cette fois, la densité de nanotube plus élevée permet d'obtenir un taux de connection de 86%. La population étudiée sur cet échantillon est de 204 couples d'électrodes, ce qui induit une incertitude de $\frac{1}{\sqrt{204}} = 7\%$. Parmi ces circuits connectés, $31 \pm 8\%$ sont de type métallique contre $69 \pm 8\%$ de type semiconducteur répartis de façon inhomogène sur l'échantillon, ce qui, aux incertitudes près, correspond aux ordres de grandeurs attendus pour les proportions de nanotubes de chaque type dans le cas d'une équirépartition des hélicités. Ceci correspondrait donc à environ 5 100 transistors opérationnels sur l'échantillon. Les transistors ainsi obtenus présentent tous une branche de type p (Fig. 3.8 a) dont le rapport $\frac{I_{on}}{I_{off}}$ peut atteindre plus de 4 décades et est supérieur à 100 pour $42 \pm 8\%$ d'entre eux. L'étude de la partie de type n du cycle montre que 32 % des circuits connectés sont de type ambipolaire, pour 29% de transistors unipolaires de type p . Dans ce cas-ci, il y a autant de transistors de type ambipolaires que d'unipolaires, alors que dans le cas de l'échantillon de la figure 3.7, la quasi-totalité des circuits est unipolaire. Les dépôts de nanotubes ont été réalisés pour ces échantillons pour deux distances filament-substrat différentes,

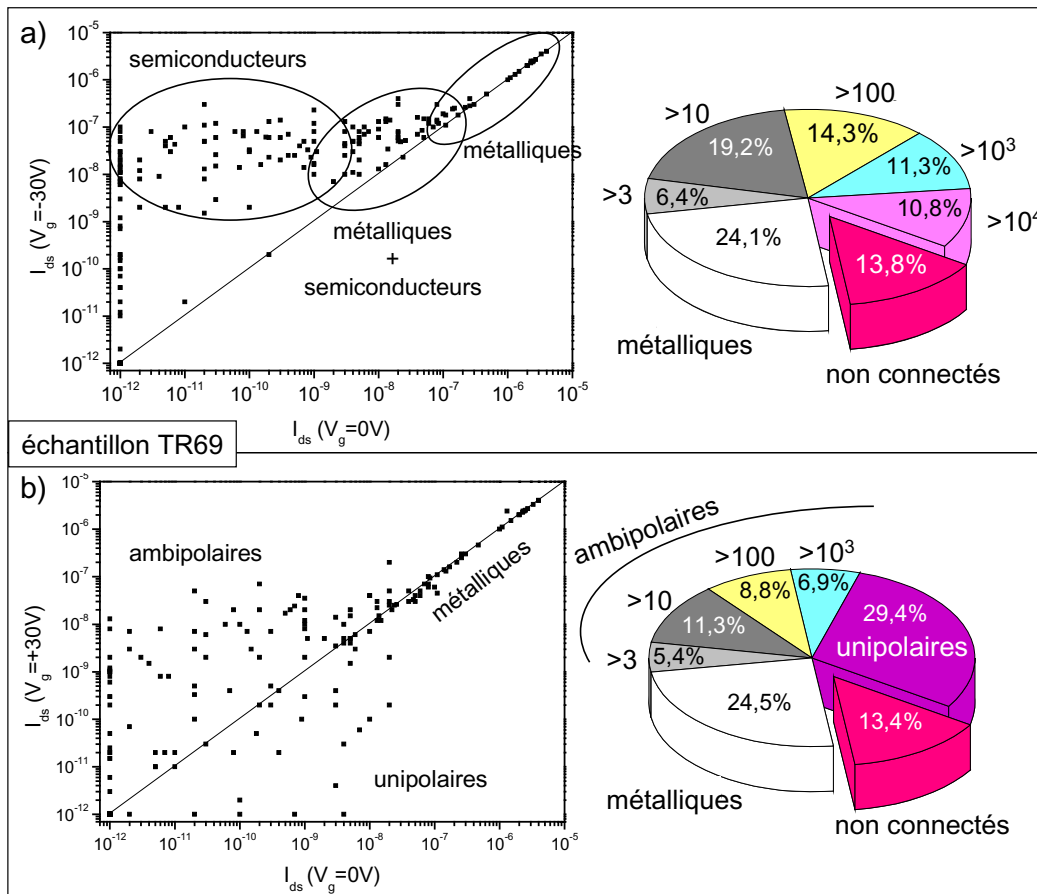


FIG. 3.8: Statistiques d'effet de champ pour un échantillon à fort taux de connection. L'échantillon testé est une plaquette de 2 pouces de diamètres sur laquelle ont été préparés les circuits. Après l'étape HFCVD, une grille supérieure a été réalisée sur 100 nm de parylène utilisé comme diélectrique de grille. 204 couples d'électrodes ont été testés à l'air pour une tension drain-source de 100 mV et pour 3 tensions de grilles $V_g = -30$ V, 0 V et + 30 V respectivement. Ces mesures montrent que 86 % des circuits sont connectés par des nanotubes de carbone.

a) Le logarithme du courant à $V_g = -30$ V est reporté en fonction de celui à 0 V, ce qui correspond à la branche de type p du circuit. Les points sur la première bissectrice correspondent aux circuits sans effet de champ, donc métalliques. On remarque la présence d'un groupe de circuits dont le rapport $\frac{I_{on}}{I_{off}}$ prend des valeurs intermédiaires. Cet effet de champ modéré est attribué à la présence de nanotubes métalliques en parallèles avec les semiconducteurs. Le camembert à droite récapitule les proportions de chaque type de circuit et détaille les valeurs du rapport $\frac{I_{on}}{I_{off}}$ pour la branche p qui peuvent atteindre plus de 10^4 .

b) Mêmes représentation cette fois pour la branche de type n correspondant à $V_g = +30$ V. On retrouve les mêmes proportions de circuits métalliques sur la bissectrice. De part et d'autre de cette droite se trouvent d'un côté les transistors ayant une branche de type n et donc de type ambipolaires et de l'autre ceux étant bloqués à $V_g = +30$ V, et donc unipolaires de type p.

les autres paramètres étant identiques par ailleurs. Il apparaît une différence notable entre les échantillons qui pourrait être due à la synthèse de nanotubes de structures différentes (comme par exemple majoritairement monoparoi ou biparoi). En effet il sera discuté au chapitre 3 de la possibilité d'obtenir de l'ambipolarité pour des nanotubes de type biparoi. Il est donc possible de suivre l'évolution de la proportion de circuits ambipolaires en fonction des paramètres de synthèse des nanotubes de carbone.

Ces études statistiques peuvent permettre de suivre l'évolution du nombre de circuits connectés et leurs caractéristiques, et ainsi d'optimiser le procédé en terme de rendement tout en conservant un faible nombre de nanotubes connectés.

3.3.2 Limite de fonctionnement du circuit

Nous avons poussé le fonctionnement du CNFET à ses limites : en polarisant le circuit avec une rampe de tension, nous avons appliqué jusqu'à 40 V sur le circuit, jusqu'à destruction des nanotubes connectés.

Nous avons observé le circuit en microscopie électronique à balayage avant et après application de la tension élevée aux bornes du transistor (Fig. 3.9). Initialement, les électrodes sont connectées par un grand nombre de nanotubes visibles dans l'espace inter-électrodes. L'application de la tension entraîne une section du nanotube bien visible sur la micrographie de droite. Il est à noter que le nanotube est sectionné en son milieu, ce qui forme un gap de taille nanométrique. De tels interstices pourraient éventuellement être mis à profit pour mesurer des objets nanométriques positionnés dans ces espaces et ainsi connectés par deux portions de nanotubes utilisées comme électrodes. Intuitivement, la présence de barrières de contact conduit à penser que le nanotube est chauffé par effet

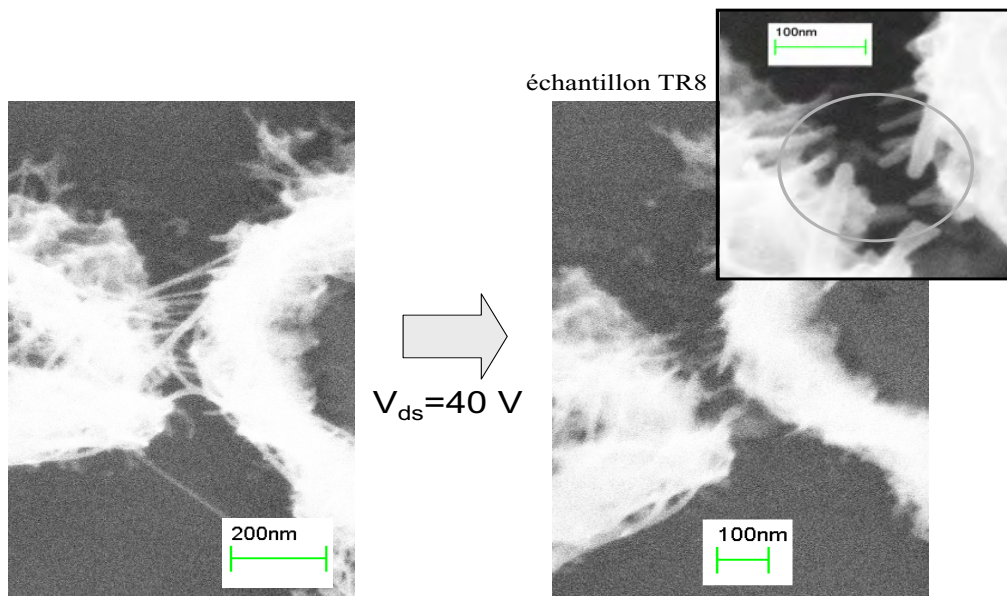


FIG. 3.9: Destruction de nanotubes de carbone par passage d'un courant. Les nanotubes sont portés à leur limite de tenue en courant en appliquant une tension allant jusqu'à 40 V aux bornes du circuit. Les micrographies MEB montrent la zone active du circuit avant et après application de la tension. Plusieurs faisceaux de nanotubes connectent les électrodes entre elles. La tension élevée appliquée entre ces électrodes entraîne la destruction des nanotubes. Ceux-ci cassent en leur milieu (voir encart), ce qui permet de réaliser des gaps nanométriques entre les portions de nanotubes restantes.

Joule en ses extrémités lors du passage d'une forte densité de courant et va donc se briser au niveau de l'interface métal/nanotube. Cependant la formation du nanogap au milieu du nanotube contredit cette vision. Une interprétation possible met en avant le fait que la conductivité thermique des nanotubes étant très élevée, la température est en fait maximale au milieu [3]. Le nanotube serait donc soumis à la plus forte température au milieu du gap interélectrodes et se sectionnerait en ce point.

Les circuits ainsi auto-assemblés se comportent comme des transistors à effet de champ ambipolaires. Cependant leurs caractéristiques d'effet de champ restent à améliorer. La pente sous le seuil notamment reste élevée en raison de la forte épaisseur de silice

employée sur nos substrats. Cette forte épaisseur de silice est nécessaire : aux températures mises en jeu dans la CVD et du fait de réactions entre l'hydrogène atomique et la silice, celle-ci est fragilisée lors du procédé de synthèse et peut induire des fuites à la grille. Afin de pallier à ces faiblesses, nous avons développé des techniques d'optimisation des circuits après synthèse des nanotubes.

3.4 Optimisation des circuits par traitements post-croissance

3.4.1 Optimisation du couplage de la grille

Le gain de nos CNFET reste faible tandis que la pente sous le seuil est de l'ordre du Volt par décade. La pente sous le seuil des CNFET est comparée à la valeur théorique minimale de 60 mV/dec obtenue à 300 K pour un MOSFET par souci d'évaluation des performances du circuit. Cependant, nous verrons au chapitre suivant que cette pente sous le seuil n'obéit pas aux mêmes lois dans les CNFET et peut s'écarter de ce modèle. Ceci est dû à un mauvais couplage de la grille électrostatique. Un meilleur couplage de la grille électrostatique peut être obtenu en réduisant l'épaisseur d'oxyde. Nous avons réalisé dans ce but des grilles par dessus les nanotubes de carbone [4] (réalisation à la plateforme NANOFAB-CNRS Grenoble) en utilisant des diélectriques innovants comme oxyde de grille, tels que l'oxyde d'hafnium et le parylène. Ces matériaux ont des propriétés spécifiques à chacun d'entre eux (Table 3.1). Dans un premier temps, nous avons utilisé le parylène C comme oxyde de grille (coll. J. Chaussy, E. André, CRTBT-CNRS Grenoble). Ce matériau a la propriété de se déposer de façon conforme sur les circuits par un procédé de CVD dans lequel l'échantillon reste à température ambiante, ce qui permet d'encapsuler les nanotubes, même suspendus

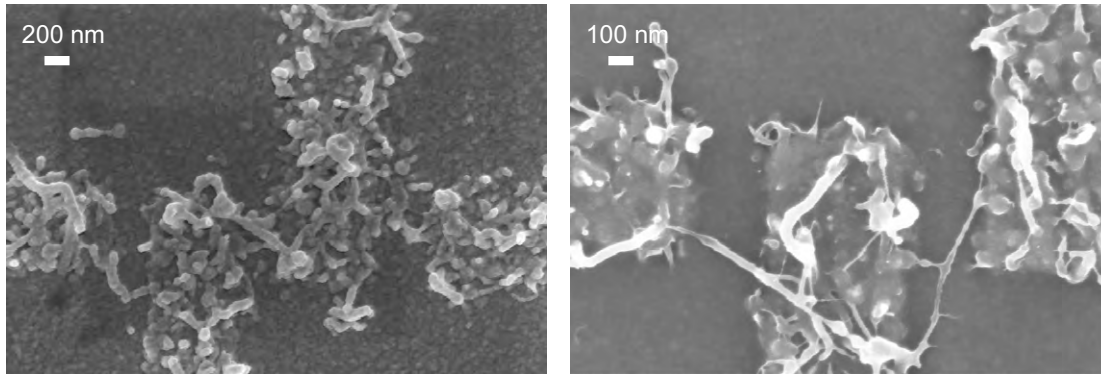


FIG. 3.10: Dépôt conforme de parylène C sur les CNFET.
Une couche d'environ 200 Å de parylène C est déposée sur l'échantillon. Les micrographies MEB montrent la conformité du dépôt : en effet les nanotubes sont recouverts d'une gangue de parylène. De plus, pour les nanotubes suspendus, cette gaine enrobe le nanotube complètement.

oxyde de grille	SiO ₂	HfO ₂	Parylène C
permittivité diélectrique (ϵ_r)	3,9	16,5	3,2
champ de claquage (mV.nm ⁻¹)	25	450	~ 1 000

TAB. 3.1: Caractéristiques électriques des oxydes de grille employés.
Les matériaux employés comme diélectrique de grille sont la silice, l'oxyde d'hafnium et le parylène C. L'oxyde d'hafnium présente une permittivité diélectrique très élevée devant celle de la silice, tandis que le parylène C possède un champ de claquage élevé.

sans fuite à la grille (Fig. 3.10). De plus, il est imperméable aux solvants et aux gaz, ce qui permet de protéger les nanotubes des variations atmosphériques qui modifient sa conductivité (comme cela sera vu au chapitre 4). Les circuits sont donc plus stables et la grille peut être approchée à 100 nm du nanotube (des épaisseurs plus fines encore de parylène sont possibles). Enfin, ce matériau présente une permittivité diélectrique de 3,2, soit de l'ordre de celle de la silice. Le parylène C a été déposé par une technique standard de CVD parylène "froide" [5] qui permet de déposer le polymère sur un échantillon à température proche de l'ambiante.

La figure 3.11 montre l'influence du couplage de la grille électrostatique sur la

penne sous le seuil. L'image en microscopie optique montre la position des grilles supérieures au-dessus de l'espace inter-électrode, obtenue par réalinement du masque optique. La caractéristique de transfert y est tracée pour différentes grilles employées. En configuration grille arrière, la pente sous le seuil vaut 2,0 V/dec. L'utilisation d'une grille supérieure à oxyde de 100 nm de parylène permet d'abaisser cette valeur à 720 mV/dec. Il est également possible de polariser simultanément les deux grilles (supérieure et arrière). On observe alors un meilleur blocage du circuit dont le courant dans l'état bloqué est diminué d'une décade.

Le meilleur couplage de la grille permet de minimiser la pente sous le seuil et d'atteindre des valeurs allant jusqu'à 312 mV/dec (Fig. 3.12). Pour pouvoir affiner encore l'épaisseur d'oxyde de grille, nous avons utilisé l'oxyde d'hafnium (coll. C. Dubourdiou, E. Rauwel, LMGP-INPG). Ce matériau fait partie de la famille des matériaux à forte permittivité diélectrique ("high- κ ") : en effet, sa permittivité diélectriques est $\epsilon = 16,5$. Le matériau a été déposé en une couche de 6 nm d'épaisseur par CVD à injection pulsée. L'emploi de ce matériau permet encore d'améliorer les caractéristiques du circuit [6] et d'atteindre une pente sous le seuil de 150 mV/dec (Fig. 3.13).

La réalisation d'une grille supérieure permet d'améliorer les caractéristiques d'effet de champ des CNFET. Sous vide, la caractéristique ambipolaire du circuit devient symétrique entre les deux branches de type p et n , par désorption des espèces adsorbées sur le nanotube telles que l'oxygène. Ainsi à basse température, la grille supérieure permet d'obtenir des circuits parfaitement ambipolaires avec une pente sous le seuil de 200 mV/dec à 6 K (Fig. 3.14).

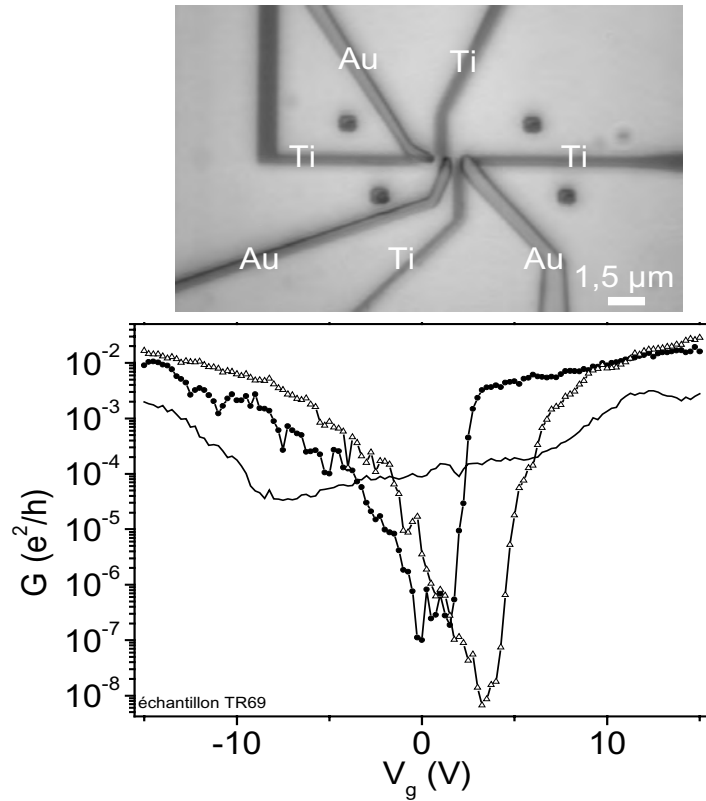


FIG. 3.11: Amélioration du couplage de grille grâce à une grille supérieure.

L'image obtenue par microscopie optique (en haut) montre la configuration de la grille supérieure. Par réalignement du masque de lithographie optique, les grilles supérieures sont positionnées exactement au-dessus des espaces inter-électrodes. Les caractéristiques de transfert (en bas) sont mesurées sous un vide de 10^{-6} mbar à température ambiante. La tension drain-source est de 100 mV et la tension de grille balaye l'intervalle ± 15 V à une vitesse de -150 mV.s $^{-1}$. L'allure de la caractéristique dépend de la grille polarisée : la grille arrière (trait plein), la grille supérieure (\bullet) ou les deux simultanément (Δ). L'amplitude de l'effet de champ est augmentée par l'utilisation de la grille supérieure, mieux couplée au circuit : le rapport $\frac{I_{on}}{I_{off}}$ augmente de 3 décades et le courant dans l'état "off" notamment est divisé par 100. La pente sous le seuil passe de 2,0 V/dec à 720 mV/dec. La polarisation des deux grilles permet de diminuer encore le courant I_{on} d'un facteur 10. La caractéristique est décalée vers les tensions de grilles positives comme il en sera discuté chapitre 4 et la pente sous le seuil devient égale à 1,2 V/dec. Le couplage de la grille est un point déterminant pour l'optimisation des circuits et la réalisation d'une grille supérieure permet d'améliorer ce couplage.

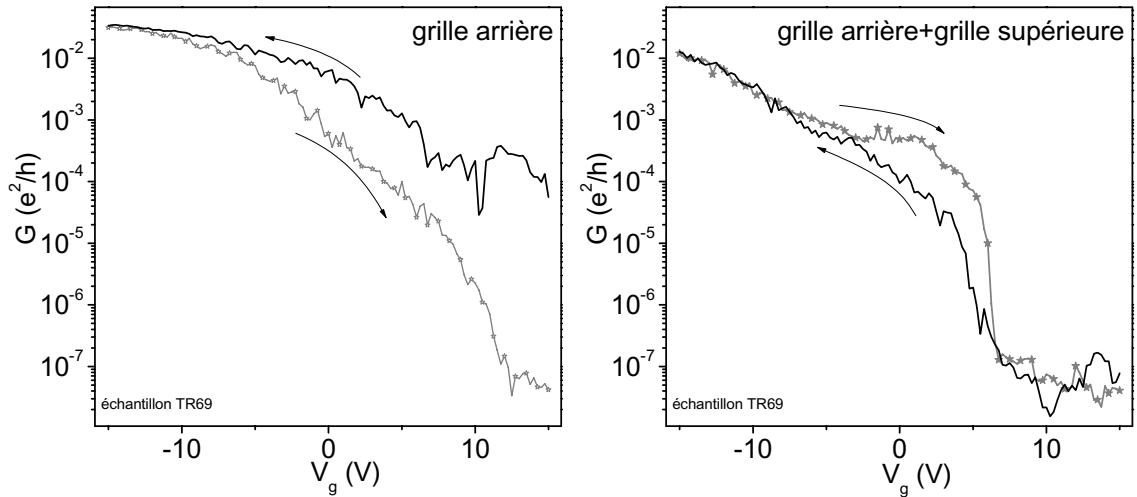


FIG. 3.12: Optimisation de la pente sous le seuil.

Les caractéristiques de transfert du circuit sont mesurées à l'ambiante sous un vide de 10^{-6} mbar et pour une tension drain-source de 100 mV. La tension de grille balaye l'intervalle ± 15 V à une vitesse de -125 mV.s $^{-1}$ (en noir) et de $+125$ mV.s $^{-1}$ (en gris) et est appliquée soit sur la grille arrière, l'autre grille étant mise à la masse, soit sur les grilles supérieure et arrière en même temps. Selon le sens de balayage de la grille (en noir ou en gris) la caractéristique est modifiée et présente un comportement hystérétique. De plus, le cycle d'hystérésis change de sens de rotation selon la grille polarisée, les branches comparables ne correspondent donc pas au même sens de balayage de la grille. L'utilisation d'une grille supérieure permet d'améliorer la valeur de la pente sous le seuil qui de 1,00 V/dec et 1,48 V/dec pour chaque branche devient égale à 312 mV/dec et 1,47 V/dec pour le cycle correspondant à la polarisation des deux grilles simultanément. L'amélioration du couplage de la grille permet d'obtenir des pentes sous le seuil qui s'approchent de la limite théorique de 60 mV/dec.

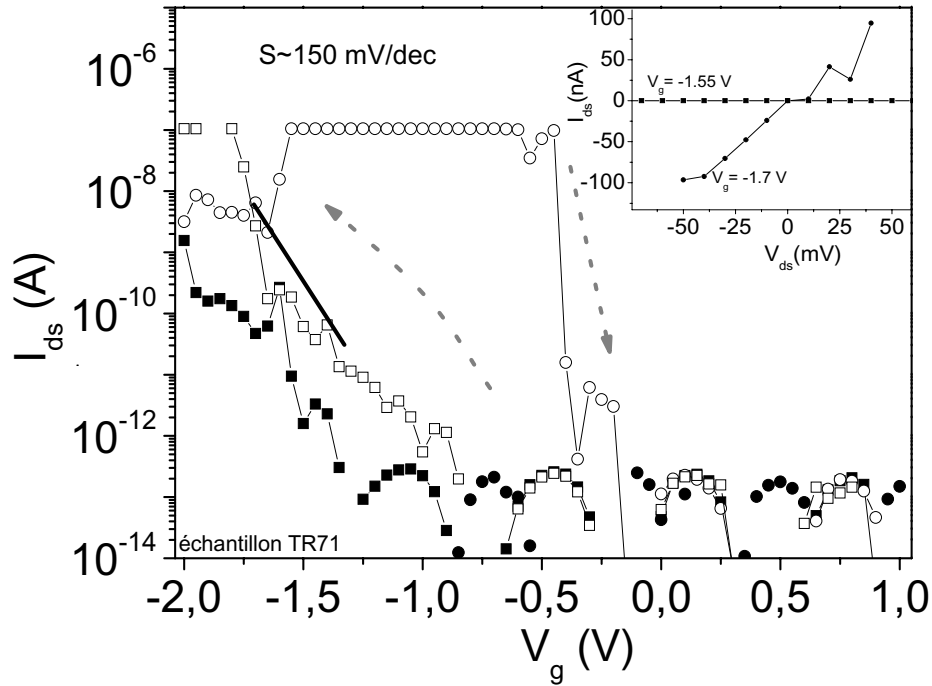


FIG. 3.13: Couplage de la grille supérieure par un matériau high- κ .

Le circuit est recouvert de 6 nm de HfO_2 qui joue le rôle de diélectrique de grille. La caractéristique de transfert est obtenue à l'air en polarisant la grille supérieure, le silicium étant laissé flottant. La courbe en symboles pleins correspond à $V_{ds} = 50$ mV et celle en symboles vides à $V_{ds} = 100$ mV. La tension de grille balaie l'intervalle +1 V/ -2 V à la vitesse de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (en croissant pour les \circ et en décroissant pour les \square). L'emploi d' HfO_2 permet d'obtenir une pente sous le seuil proche de 150 mV/dec. La saturation du courant à $I = 10^{-7}$ A est due à la protection en courant imposée par l'électromètre. L'encart montre les caractéristiques $I_{ds} - V_{ds}$ du même circuit pour deux tensions de grilles différentes. Ces caractéristiques passent par le point (0,0), ce qui montre que l'oxyde ne présente aucune fuite mesurable vers la grille.

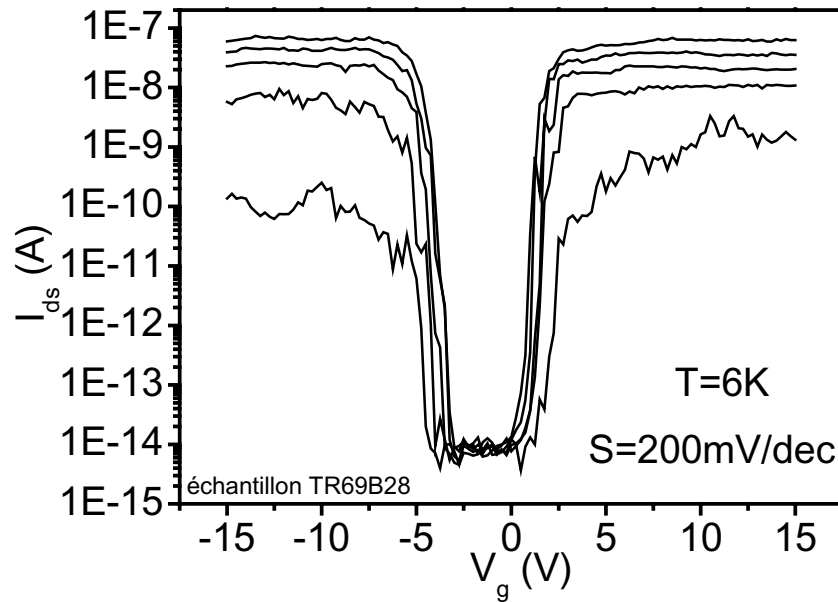


FIG. 3.14: Optimisation de la caractéristique de transfert des CNFET par réalisation d'une grille supérieure (avec 100 nm de parylène comme diélectrique).

Ces caractéristiques de transfert sont obtenues à $T=6$ K, pour des tensions de polarisation de $V_{ds}=500$ mV, 400 mV, 300 mV, 200 mV et 100 mV. Les grilles inférieure et supérieure sont polarisées simultanément et balayent l'intervalle ± 15 V à une vitesse de $-0,1V.s^{-1}$. La caractéristique obtenue est symétrique pour les branches de type n et p, et la saturation est atteinte pour une variation de tension de grille de 3 V par rapport au milieu du gap. Le circuit présente un front de déblocage marqué avec une pente sous le seuil de 200 mV/dec. La géométrie de la grille permet d'exploiter au maximum les possibilités de commutation des nanotubes connectés par auto-assemblage.

Un autre point crucial pour le circuit est la résistance de contact. Celle-ci influence notamment le transport électronique à basse température. Nous avons abordé l'optimisation de cette résistance par plusieurs voies.

3.4.2 Modification de la structure métal-nanotube-métal

La résistance de contact dépend ici principalement de deux paramètres. Tout d'abord celle-ci est directement reliée à la hauteur de la barrière Schottky qui se forme à l'interface métal/nanotube (comme nous le verrons dans le chapitre suivant). Cette hauteur de barrière dépend du matériau utilisé pour réaliser les électrodes. Dans notre cas, nous avons le plus souvent employé des électrodes de titane et nous verrons que lors du procédé HFCVD, il se forme un carbure de titane en surface. D'autres matériaux tels que le palladium sont actuellement en test pour réduire cette barrière aux contacts [7].

Un autre paramètre important pour la qualité du contact est la nature du contact physique entre le nanotube et l'électrode. Afin d'améliorer ce contact, nous avons effectué des tests de recuit thermique par recuit flash (RTA : "Rapid Thermal Annealing") [8]. Ces recuits sous lampe et en atmosphère contrôlée ont été réalisés sous atmosphère d'argon, à pression atmosphérique et à une température de 900 °C (coll. C. Dubourdieu, H. Roussel LMGP-INPG, Grenoble). En fait, ces recuits ont altéré les électrodes des circuits : en effet, le titane à ces températures, diffuse dans la silice pour former un siliciure de titane.

Nous nous sommes donc concentrés sur le recuit qui a lieu pendant la synthèse même des nanotubes. En effet, lors du procédé HFCVD, l'atmosphère du four est réductrice et préserve en partie les électrodes de titane. De plus, comme nous l'avons vu au chapitre 1, les nanotubes peuvent être connectés aux électrodes grâce à des particules liquides de

cobalt qui mouillent le nanotube. Des efforts dans ce sens ont été réalisés, afin d'optimiser le contact pendant croissance. Par exemple, la température filament a été augmentée afin de favoriser la présence de particules liquides. Cependant celle-ci doit être optimisée afin de préserver l'intégrité de la silice avec laquelle réagit l'hydrogène présent dans l'enceinte. Une meilleure connaissance de la nature du contact métal/nanotube suite aux études en cours de microscopie électronique en transmission *in situ* devrait nous permettre de mieux contrôler ce contact.

3.5 Conclusion

L'auto-assemblage de nanotubes de carbone sur des électrodes pré lithographiées permet de fabriquer des transistors à effet de champ ambipolaires sans aucun traitement post-croissance. Cependant ceux-ci présentent certaines caractéristiques d'effet de champ qu'il est possible d'améliorer par une lithographie après fabrication. Ainsi la pente sous le seuil peut atteindre des valeurs compatibles avec les contraintes de la microélectronique en améliorant le couplage de grille. Pour cela, nous avons réalisé des grilles supérieures en utilisant du parylène ou du HfO_2 comme oxyde de grille. D'autre part, les résistances de contact restent à être minimisées. Nous allons voir dans le chapitre suivant que ce contact est caractérisé par la présence d'une barrière Schottky qui joue un rôle de premier ordre dans l'effet de champ des CNFET.

Bibliographie

- [1] Marty, L., Bouchiat, V., Naud, C., Chaumont, M., Fournier, T., and Bonnot, A. M. *Phantoms Newsletter* **9**, 4 (2002).
- [2] Mann, Y. L. D., Rolandi, M., Kim, W., Ural, A., Hung, S., Javey, A., Cao, J., Wang, D., Yenilmez, E., Wang, Q., Gibbons, J. F., Nishi, Y., and Dai, H. *Nano Lett.* **4**, 317 (2004).
- [3] Segal, D. and Nitzan, A. *J. Chem. Phys.* **117**, 3915 (2002).
- [4] Wind, S. J., Appenzeller, J., Martel, R., Derycke, V., and Avouris, P. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3817 (2002).
- [5] Podzorov, V., Pudalov, V. M., and Gershenson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1739 (2003).
- [6] Javey, A., Kim, H., Brink, M., Wang, Q., Ural, A., Guo, J., McIntyre, P., McEuen, P. L., Lundstrom, M., and Dai, H. *Nature Materials* **1**, 241–246 (2002).
- [7] Javey, A., Guo, J., Wang, Q., Lundstrom, M., and Dai, H. *Nature* **424**, 654–657 (2003).
- [8] Lee, J.-O., Kim, J.-J., Kim, J., Park, J. W., and Yoo, K.-H. *J. Phys. D : Appl. Phys.* **33**, 1953 (2000).

Chapitre 4

Influence des barrières Schottky dans les CNFET auto-assemblés

Nous avons vu au chapitre 2 que nos circuits à nanotubes de carbone auto-assemblés se comportent comme des transistors à effet de champ. L'objectif de ce chapitre est de déterminer les mécanismes à l'origine de cet effet de champ. Une approche intuitive consiste à se ramener au modèle du transistor en silicium standard, mais les particularités du transistor à nanotube de carbone (CNFET) nécessitent de faire intervenir des barrières de potentiel à l'interface nanotube-métal. Nous verrons dans quelle mesure nos circuits s'intègrent dans ce modèle, notamment à basse température.

4.1 L'effet de champ dans le transistor silicium (MOSFET)

4.1.1 Principe de ce transistor

Les transistors les plus courants dans la microélectronique à base de silicium sont les transistors à effet de champ métal-oxyde-semiconducteur (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor : MOSFET) [1]. Leur nom traduit la structure à l'origine de l'effet de champ (Fig. 4.1). Un MOSFET est basé sur une jonction entre semiconducteurs *nnp* (ou *pnp*) pour un transistor de type *n* (*p*). Les électrodes sont réalisées avec un matériau de dopage complémentaire à celui constituant le canal de conduction. La concentration de porteurs dans le canal situé entre le drain et la source est contrôlée par une grille électrostatique métallique séparée du semiconducteur par un oxyde de grille. La grille est localisée au-dessus du canal afin de ne pas affecter le drain et la source.

Selon les valeurs de la tension de grille et de la tension drain-source, le transistor peut être dans différentes configurations (Fig. 4.2).

Lorsque toutes les tensions sont nulles (Fig. 4.2 b), le transistor est à l'équilibre. Les bandes d'énergie ne sont pas courbées et la portion *p* oppose une barrière de potentiel au passage des électrons des zones *n*. Si l'on applique une tension de grille positive (Fig. 4.2 c), par effet électrostatique, les électrons libres du semiconducteur *p* s'accumulent à l'interface semiconducteur-oxyde, créant ainsi une zone d'inversion de charge dans le semiconducteur *p* dont les porteurs majoritaires sont des trous. Ceci conduit à une courbure des bandes d'énergie de la portion *p* et à l'ouverture d'un canal de conduction pour les électrons. Dans le cas c) de la figure 4.2, le canal est ouvert, mais la tension drain-source est nulle, donc le circuit est à l'équilibre. Sous l'effet d'une tension drain-source non nulle (Fig. 4.2 d),

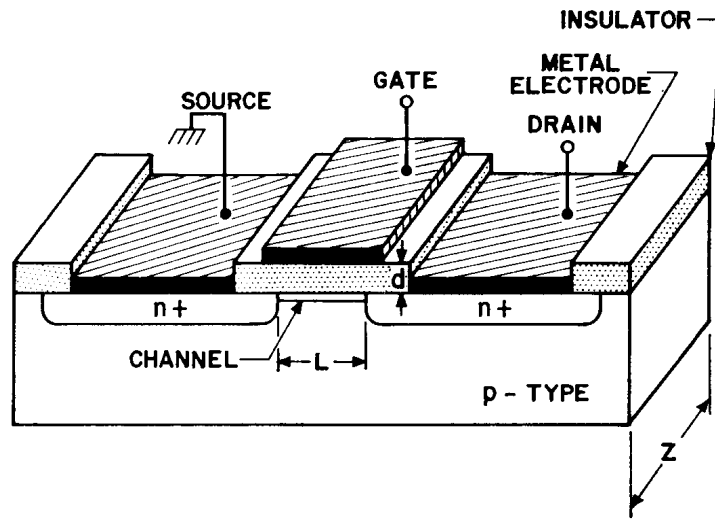


FIG. 4.1: Le transistor à effet de champ Métal-Oxyde-Semiconducteur (MOSFET) [1]. Schéma d'un MOSFET de type n . Source et drain sont réalisés avec un semiconducteur de type n . Le canal se forme dans la portion de type p sous l'effet de la tension de grille. Les paramètres-clefs sont la longueur de canal L , sa largeur Z et l'épaisseur d'oxyde de grille d .

les électrons transistent *via* le canal de la source vers le drain. Le transistor est passant. Pour un transistor de type n , les porteurs de charge majoritaires sont les électrons et le circuit n'est débloqué que pour des tensions de grille positives : on dit que le transistor est unipolaire puisque le transport n'est assuré que par un type de porteurs. En revanche pour d'autres dispositifs que les MOSFET, le courant peut être assuré par des trous ou des électrons selon le signe de la tension de grille, le transistor est, dans ce cas, dit ambipolaire.

Ainsi, la tension de grille contrôle le blocage du circuit en modifiant la répartition des porteurs majoritaires sous l'oxyde de grille. Cet effet de champ sera d'autant plus marqué que l'oxyde de grille sera fin et donc la grille mieux couplée.

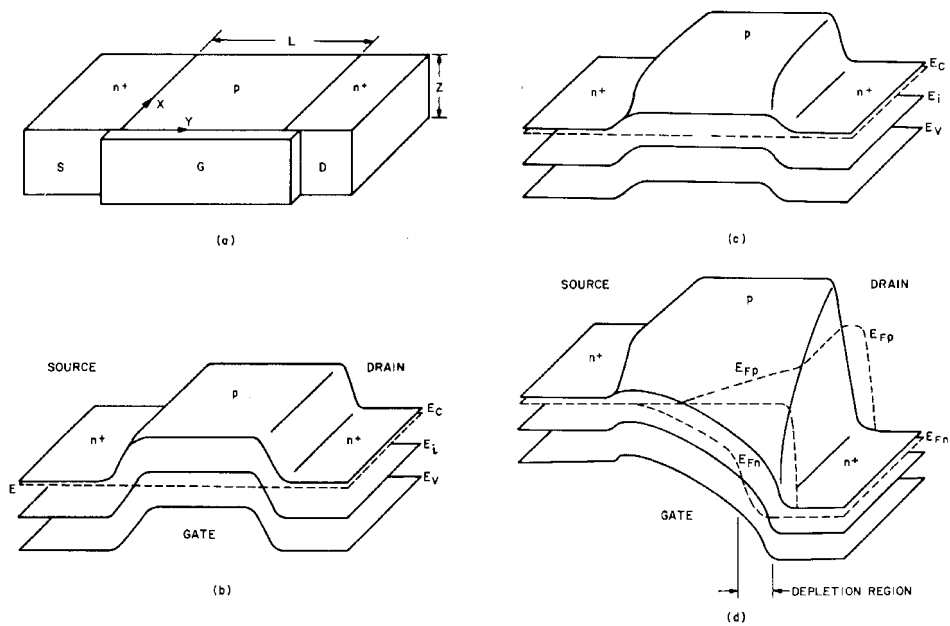


FIG. 4.2: Coubure des bandes d'énergie d'un MOSFET de type n [1].

a) Configuration du MOSFET : Les électrodes de type n sont séparées par un semiconducteur de type p . La grille électrostatique est notée G .

b) Diagramme de bandes 3D représentant les niveaux de conduction E_C , de valence E_V et intrinsèque E_i . Pour $V_g = V_{ds} = 0$ V, le circuit est à l'équilibre et les bandes ne sont pas courbées.

c) Même diagramme dans le cas $V_g > 0$ et $V_{ds} = 0$ V : sous l'effet de la tension de grille, les bandes se courbent et la barrière opposée aux électrons s'abaisse : il y a ouverture d'un canal. Par contre il n'y a aucune différence de potentiel entre les électrodes et le courant ne passe pas.

d) Dans le cas où V_{ds} et $V_g > 0$, le canal est ouvert et les électrons passent de l'électrode de plus fort potentiel à celle de plus bas potentiel : le transistor est passant.

La courbure des bandes d'énergie est au coeur du principe du MOSFET.

4.1.2 Caractéristiques du MOSFET

Un certain nombre de paramètres caractérisent un MOSFET ; pour comparer le comportement des transistors à effet de champ à nanotubes de carbone (CNFET) à celui du MOSFET idéal, nous nous sommes intéressés à certains de ces paramètres.

Le courant drain-source dans les états passant et bloqué

Un transistor a comme caractéristique de pouvoir être bloqué et débloqué par une grille. Dans l'état bloqué (état "off"), le circuit est équivalent à un interrupteur ouvert et le courant mesuré en ses bornes se réduit au courant de fuite appelé I_{off} . Ce courant doit être le plus faible possible pour assurer que le transistor est bloqué. Dans l'état passant (état "on"), le courant sature à une valeur maximale I_{on} .

Le rapport $\frac{I_{on}}{I_{off}}$ traduit l'amplitude de commutation du courant par effet de champ. Réaliser une fonction logique nécessite l'intégration de plusieurs transistors en série et en parallèle. Chaque porte logique interprète l'état passant comme un "1" logique et chaque état bloqué comme un "0" ; de ce fait, plus le rapport $\frac{I_{on}}{I_{off}}$ est élevé et plus il sera possible de réaliser des fonctions logiques complexes induisant des pertes de courant sans risquer de confusion entre les deux états logiques.

La tension seuil

Cette tension seuil V_t traduit la valeur de tension de grille à partir de laquelle le transistor commence à conduire un courant mesurable. On la détermine graphiquement sur la caractéristique de transfert ($I_{ds}(V_g)$) comme le point d'intersection entre les droites $I_{ds} = I_{off}$ et la droite approximant la zone de déblocage du transistor.

La transconductance

A partir de la tension seuil, le transistor commence à conduire et sa réponse est linéaire avec la tension de grille, avant de saturer au courant I_{on} . La vitesse de commutation du circuit est donnée par la transconductance :

$$g_m = \frac{\partial I_{ds}}{\partial V_g} \text{ (en S)}. \quad (4.1)$$

Dans la zone du seuil, la transconductance est constante et est appelée "gain du circuit".

La pente sous le seuil

Les transistors ayant des rapports $\frac{I_{on}}{I_{off}}$ pouvant facilement atteindre des valeurs de 10^6 , il est intéressant de déterminer la variation de tension de grille nécessaire pour que le courant augmente d'une décade. Cette grandeur, la "pente sous le seuil", est l'inverse de la pente dans la zone du seuil de la caractéristique de transfert tracée en échelle semi-logarithmique et est définie par :

$$S = \frac{\partial V_g}{\partial \log(I_{ds})} \text{ (en V/dec)}. \quad (4.2)$$

Dans le cas d'un MOSFET, elle s'exprime en fonction des paramètres du circuit selon la relation [1]

$$S = \frac{k_B T}{e} \ln 10 \left(1 + \frac{C_D}{C_{ox}}\right) \quad (4.3)$$

où e est la charge électrique élémentaire, C_D est la capacité associée à la zone de déplétion de charges et C_{ox} est la capacité de grille (formule pour un MOSFET sans piège d'interface).

Pour un MOSFET à 300 K, $k_B T = 25$ meV et la pente sous le seuil présente donc

un minimum absolu à :

$$S = \frac{k_B T}{e} \ln 10 = 2,3 \times 25 \sim 60 \text{ mV/dec.} \quad (4.4)$$

Cette limite théorique est quasiment atteinte dans les transistors MOSFET silicium standards. Lorsque la température diminue, la pente sous le seuil diminue linéairement et cette caractéristique du circuit s'améliore.

La mobilité des porteurs

Dans un MOSFET, les caractéristiques de commutation dépendent directement de la vitesse à laquelle se forme le canal par dopage électrostatique qui est caractérisée par la mobilité des porteurs μ :

$$\mu = \frac{L}{C_g} \frac{G}{V_g - V_t} \text{ (en cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}. \quad (4.5)$$

Cette grandeur est caractéristique du matériau, mais difficile à calculer puisque d'autres effets tels que les résistances de contact, les effets de surface interviennent. Il est plus facile de déterminer à partir de la caractéristique de transfert une mobilité dite "d'effet de champ" qui n'est pas intrinsèque au matériau mais inclut ces effets :

$$\mu_{FE} = \frac{L}{C_g} \frac{\partial G}{\partial V_g}. \quad (4.6)$$

4.1.3 Les transistors à nanotubes de carbone

Les premiers circuits à nanotubes de carbone monoparois datent de 1998 (Fig. 4.3) [2, 3]. Les nanotubes sont alors dispersés sur des électrodes métalliques et présentent un effet de champ de type p , c'est à dire que le circuit est débloqué pour des tensions de grilles négatives et traversé par un courant de trous : ces circuits se comportent comme des transistors unipolaires car aucun courant n'est mesuré pour des tensions de grille positives. Ils présentent donc des caractéristiques analogues à celles des MOSFET, si bien que la première interprétation proposée pour l'effet de champ dans les nanotubes a été basée sur une modulation des concentrations de porteurs de charges le long du nanotube semi-conducteur. L'accent a ensuite été porté sur l'amélioration du couplage de la grille et sa reproductibilité. L'utilisation d'une grille d'aluminium dont l'oxyde natif ne fait que quelques nanomètres d'épaisseur a permis d'obtenir des CNFET de gain supérieur à 1. Grâce à ces gains supérieurs à 1 ont pu être réalisés des circuits logiques mettant en jeu des CNFET en cascade tels qu'un inverseur, une porte NOR, une unité de mémoire RAM ou un oscillateur annulaire [4].

Ultérieurement, l'observation d'un effet de champ ambipolaire dans les transistors à effet de champ à nanotubes de carbone (CNFET) [5, 4], de même que la modification des caractéristiques des transistors par adsorption de gaz [6, 7] ou encore la possibilité d'induire un effet de champ par une grille localisée au niveau des contacts [8] ont remis en question le modèle du MOSFET pour les CNFET. Le groupe d'IBM New-York a mis en évidence l'influence cruciale des barrières Schottky à l'interface métal-nanotube, comme nous le détaillerons ci-après.

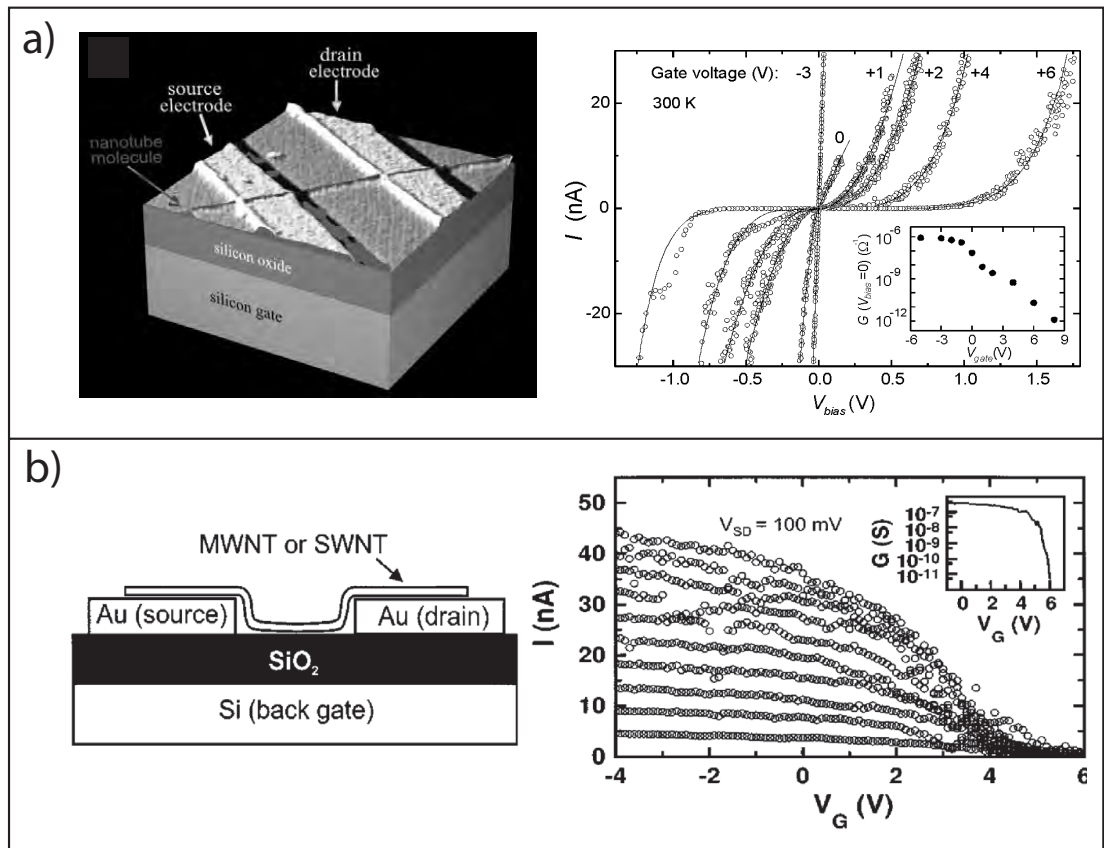


FIG. 4.3: Premiers transistors à effet de champ à base de nanotubes monoparois uniques. *a)* Les SWNTs sont déposés sur des électrodes de platine (groupe de Delft) [2]. *b)* Les SWNTs sont déposés sur des électrodes d'or (groupe d'IBM New-York) [3]. Pour ces deux circuits, les caractéristiques courant-tension et de transfert montrent une amplification du courant pour des tensions de grille positives, signatures de transistors à effet de champ de type *p* avec un rapport $\frac{I_{on}}{I_{off}}$ très élevé (de plus de 5 décades, encart de la figure de droite).

Cependant, certains groupes (Fig. 4.4) mesurent des CNFET pour lesquels le nanotube est très long ($>300 \mu\text{m}$). De par la grande longueur des nanotubes, la modulation des barrières de contact devient faible devant celle du nanotube semiconducteur car la capacité de grille au niveau des zones de contact est très faible devant celle obtenue tout le long du nanotube. Ceci replace ces circuits dans un modèle de type MOSFET et permet de déduire

Référence	Groupe	Longueur NT	Méthode de connexion	Métal électrode	Oxyde de grille	Electrode de grille	Type d'effet de champ	Résistance	Ion/off	S à 300 K	Transparence des contacts (% e ² /h)
Tans <i>et al.</i> , <i>Nature</i> , 393 , 49 (1998)	Deift U.	300 nm	Dispersion	Pt	Arrière SiO ₂	Si	p	1 M	10 ⁶	1,5 V/dec	0,65
Martel <i>et al.</i> , <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 73 , 2447 (1998)	IBM New York	300 nm	Dispersion	Au	Arrière SiO ₂	Si	p	2 M	10 ⁶	250 mV/dec	0,33
Derycke <i>et al.</i> , <i>Nano Lett.</i> , 1 , 455 (2001)	IBM New York	200-800 nm	Dispersion+recuits	Au	Arrière SiO ₂	Si	p ou n	3 M	>10 ³	1,7 V/dec	0,22
Bachtold <i>et al.</i> , <i>Science</i> , 294 , 1317 (2001)	Deift U.	100 nm	Reconnection	Au	Arrière Al ₂ O ₃	Al	ambipolaire	80 k	>10 ⁵	500 mV/dec	8,13
Martel <i>et al.</i> , <i>Phys. Rev. Lett.</i> , 87 , 256805 (2001)	IBM New York	1,5 µm	Reconnection+recuits	Ti	Arrière SiO ₂	Si	ambipolaire	1 M	10 ⁴	500 mV/dec	0,65
Derycke <i>et al.</i> , <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 80 , 2773 (2002)	IBM New York	250 nm	Dispersion+recuits+ddpaga	Au	Arrière SiO ₂	Si	ambipolaire	10 M	10 ⁴	3 V/dec	0,07
Wind <i>et al.</i> , <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 80 , 3817 (2002)	IBM New York	200-300 nm	Reconnection+recuit	Ti	Top gate multiple SiH ₄ +O ₂	Al ou Ti	p ou n	600 k	>10 ⁵	130 mV/dec	1,08
Franklin <i>et al.</i> , <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 81 , 913 (2002)	Stanford U.	3 µm	Auto-assemblage par CVD	Mo	Arrière SiO ₂	Si	p	100 k à 1 M	10 ⁶	170 mV/dec	0,65-6,50
Appenzeller <i>et al.</i> , <i>Phys. Rev. Lett.</i> , 89 , 126801 (2002)	IBM New York	100 nm à 1 µm	Reconnection	Ti	Top gate HfO ₂ ou arrière SiO ₂	Si	p	2,5 M	10 ⁵	1 500 mV/dec	0,26
Rosenblatt <i>et al.</i> , <i>Nano Lett.</i> , 2 , 869 (2002)	Cornell U.	1-3 µm	Reconnection	Cr/Au	Solution de NaCl	Ag	ambipolaire	50 k	10 ⁴	80 mV/dec	13,00
Cui <i>et al.</i> , <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 81 , 3260 (2002)	M. Planck I., Stuttgart	150 nm	Reconnection	Pd/Au	Arrière SiO ₂	Si	p	10 M	10 ⁴	500 mV/dec	0,07
Javey <i>et al.</i> , <i>Nat. Materials</i> , 1 , 241 (2002)	Stanford U.	3 µm	Auto-assemblage par CVD	Mo	Top gate ZnO ₂	Ti/Au	p	80 k	10 ⁵	70-100 mV/dec	8,13
Choi <i>et al.</i> , <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 82 , 275 (2003)	SAIT	1 µm	Reconnection	Ti/Au	Top gate ONO	Ti/Au	p	7 M	10 ⁵	100 mV/dec	0,09
Babić <i>et al.</i> , <i>Nanotechnology</i> , 14 , 327 (2003)	Bâle U.	1 µm	Reconnection	Ti/Au	Arrière SiO ₂	Si	ambipolaire	1-100 M	-	-	0,01-0,65
Durkop <i>et al.</i> , <i>Molecular nanostructures-AIP Conf. Proc.</i> , 524 (2003)	Maryland U.	5 à 325 µm	Reconnection	Cr/Au	Arrière SiO ₂	Si	p	170 k à 25 M	10 ³	250 mV/dec (200 K)	0,03-3,82
Kim <i>et al.</i> , <i>Nano Lett.</i> , 3 , 193 (2003)	Stanford U.	4 µm	Auto-assemblage par CVD+reconnection	Ti/Au	Arrière SiO ₂	Si	p	2 M	-	-	0,33
Ohno <i>et al.</i> , <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> , 42 , 4116 (2003)	Nagoya U.	5 µm	Auto-assemblage par CVD	Pt	Arrière SiO ₂	Si	p	800 k	-	-	0,81
Marty <i>et al.</i> , <i>Nano Lett.</i> , 3 , 1115 (2003)	CNRS Grenoble	300 nm	Auto-assemblage par HFCVD	Ti	Arrière SiO ₂	Si	ambipolaire	10-500 k	10 ⁴	20 V/dec	1,30-65,00
Javey <i>et al.</i> , <i>Nature</i> , 424 , 654 (2003)	Stanford U.	3 µm	Reconnection	Pd	Arrière SiO ₂	Si	p	13-60 k	10 ³	170 mV/dec	10,83-50
Bradley <i>et al.</i> , <i>Nano Lett.</i> , 3 , 635 (2003)	Nanomix	750 nm	Reconnection	Ti/Au	Arrière SiO ₂	Si	p	17 k	2	-	38,24
Wind <i>et al.</i> , <i>Phys. Rev. Lett.</i> , 91 , 055301 (2003)	IBM New York	1 µm	Reconnection+recuit	Ti	Top gate multiple SiH ₄ +O ₂	Al ou Ti	p	40 M	10 ³	180 mV/dec	0,02
Marty <i>et al.</i> , <i>IEEE Proc.</i> (2003)	CNRS Grenoble	300 nm	Auto-assemblage par HFCVD	Ti	Arrière SiO ₂	Si	ambipolaire	2k -1M	10 ⁴	3,5 V/dec	>0,65
Radosavljević <i>et al.</i> , <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 83 , 2435 (2003)	IBM New York	60-300 nm	Reconnection	-	Arrière Si ₃ N ₄	Si	ambipolaire	500 k	10 ⁴	700 mV/dec	1,30
Durkop <i>et al.</i> , <i>Nano Lett.</i> , 4 , 35 (2004)	Maryland U.	>300µm	Reconnection	Cr/Au	Arrière SiO ₂	Si	p	3 M	60	800 mV/dec	0,22
Javey <i>et al.</i> , <i>Nano Lett.</i> , 4 , 447 (2004)	Stanford U.	2 µm	Auto-assemblage par CVD	Pd	Top gate HfO ₂	Al	ambipolaire	30 k	>10 ⁴	80 mV/dec	21,67
Auvray <i>et al.</i> , <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 84 , 5106 (2004)	CEA Saclay	-	Reconnection	Cr/Au	Arrière SiO ₂	Si	p	5 M	10 ³	360 mV/dec	0,13
échantillon parylène	CNRS Grenoble	300 nm	Auto-assemblage par HFCVD	Ti	Top gate parylène C	Ti/Au	ambipolaire	4 M	5 · 10 ⁴	190 mV/dec	0,16
échantillon HfO ₂	CNRS Grenoble	300 nm	Auto-assemblage par HFCVD	Ti	Top gate HfO ₂	Ti/Au	p	30 M	10 ⁵	130 mV/dec	0,02

FIG. 4.4: Tableau récapitulatif des caractéristiques des CNFET présentés dans la littérature.

une mobilité de porteurs dans un nanotube (grandeur qui n'a plus de sens dans un SBFET) [9]. La mobilité ainsi obtenue dépasse $10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui est supérieur aux valeurs obtenues pour n'importe quel semiconducteur. Cette mobilité très élevée est attribuée au caractère balistique des nanotubes de carbone.

Parallèlement à une meilleure compréhension du fonctionnement des CNFET, des avancées technologiques ont permis d'améliorer les caractéristiques des CNFET. Ainsi, la reconnection des nanotubes conduit à de plus faibles résistances de contact, et dans le cas d'électrodes de palladium permet d'obtenir des contacts ohmiques et d'avoir ainsi accès au transport balistique le long du nanotube [10]. De plus, un meilleur couplage de grille avec des matériaux innovants à haute permittivité tels que les high- κ (ZrO_2 [11], HfO_2 [12]) permet d'obtenir des performances de commutations proches de celles des transistors silicium [11]. Les performances des CNFET s'approchent de celles des transistors silicium, d'autant que leur fonctionnement à des fréquences du gigaHertz vient d'être validé [13].

La compréhension des mécanismes de transport en jeu dans les CNFET permet d'optimiser les structures des CNFET pour améliorer leurs performances. Aussi, le rôle des barrières Schottky aux interfaces est crucial.

4.1.4 Présence de barrières Schottky à l'interface nanotube-métal

Ecarts au modèle du MOSFET

Selon le dopage du semiconducteur où se forme le canal, un MOSFET est de type p ou n , et donc unipolaire. L'observation, après recuit [5] (et dans notre cas sans recuit comme nous le verrons plus loin) d'un effet de champ ambipolaire dans les CNFET indique

que le transport peut être assuré aussi bien par les électrons que par les trous, signe du caractère intrinsèque des nanotubes semiconducteurs [5, 4]. Le caractère p de la plupart

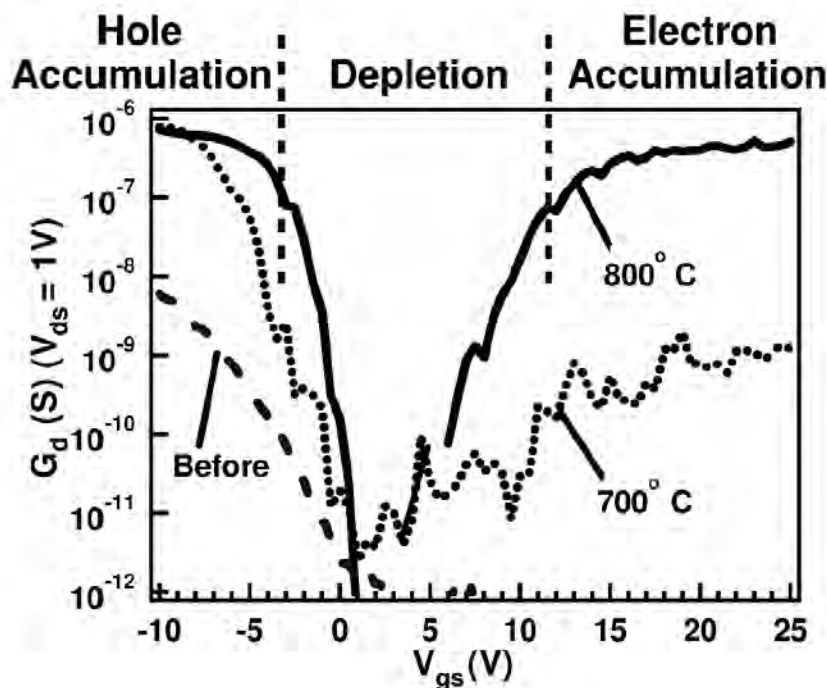


FIG. 4.5: Contrôle du dopage des CNFET [5].

La conductance en fonction de la tension de grille est tracée à différentes étapes de recuits thermiques ($T=700$ et 800 °C) sous hélium. Avant tout traitement (tirets), le CNFET ne débloque que pour $V_g < 0$, il est de type p . Après recuits (points et trait plein), le transistor débloque pour V_g négatif et positif, il est ambipolaire.

Le dopage p n'est donc pas intrinsèque au CNFET qui peut présenter un effet de champ ambipolaire après recuit.

des CNFET a alors été attribué à un dopage des nanotubes par des adsorbats tels que l'oxygène atmosphérique. En effet, l'effet de champ des CNFET est extrêmement sensible à l'environnement gazeux [14] et redevient ambipolaire après recuit sous vide [5, 6].

Or, une étude fine des caractéristiques de transfert des CNFET a mis en évidence des écarts au modèle du MOSFET. Tout d'abord, le courant dans l'état passant I_{on} met en

évidence deux régimes de conduction en fonction de la température (Fig. 4.6). Au-dessous de $T = 20$ K, I_{on} reste constant, ce qui indique que les électrons entrent dans le nanotube par effet tunnel au travers de barrières. Pour des températures plus élevées, I_{on} suit une loi d'Arrhenius ce qui traduit un transport thermiquement activé *via* des barrières de potentiel.

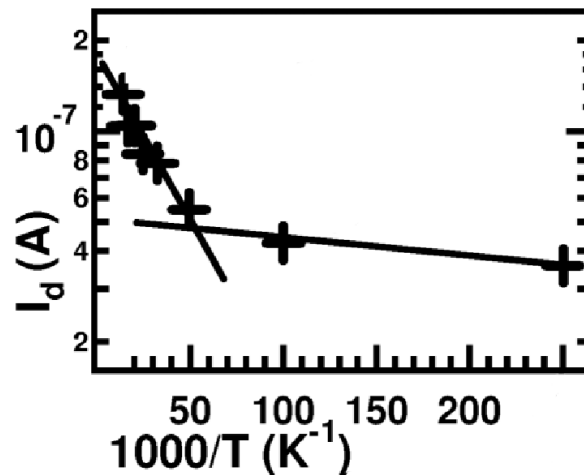


FIG. 4.6: Deux régimes de conduction dans les CNFET [5].

Deux domaines distincts apparaissent dans ce diagramme d'Arrhenius (montrant le courant dans l'état passant en fonction de l'inverse de la température) : au-dessous de 20 K, I_D ne dépend plus de la température, signe caractéristique du passage des électrons par effet tunnel. Au-dessus de 20 K, I_D suit une loi d'Arrhenius correspondant à une hauteur effective de barrière de 16 meV. Ce comportement est attribué au transport thermiquement activé à travers des barrières de potentiel par effet tunnel.

La nature de ces barrières de potentiel est précisée par l'évolution en température de la pente sous le seuil S (Fig. 4.7). En effet, pour un MOSFET idéal, $S \propto \frac{k_B T}{e}$ et donc diminue linéairement lorsque la température baisse. Or, dans le cas du CNFET, S dévie de ce comportement puisqu'elle sature au-dessous de $T = 200$ K. Ce comportement n'est pas cohérent avec un modèle MOSFET pour lequel S évolue linéairement avec la température

selon :

$$S \propto \frac{k_B T}{e} \ln 10, \quad (4.7)$$

par contre, il s'inscrit parfaitement dans un modèle de transistor à barrières Schottky.

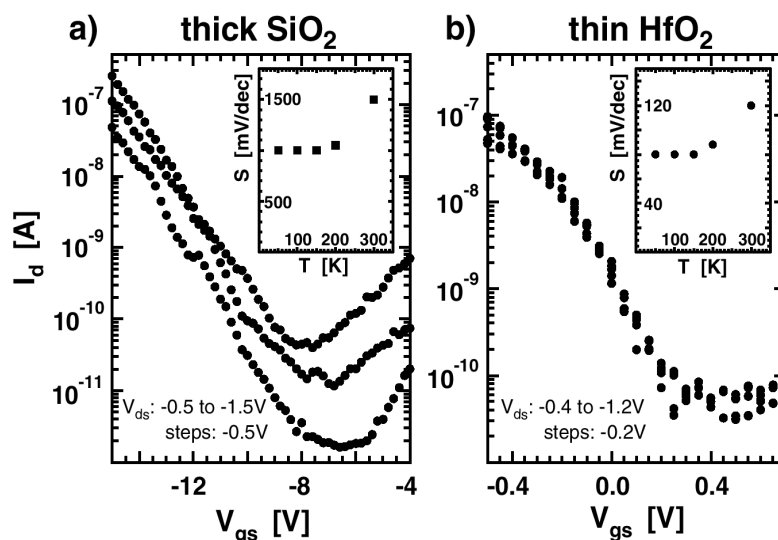


FIG. 4.7: Saturation de la pente sous le seuil dans un CNFET [15].

Le courant drain-source à 300 K est tracé en fonction de la tension de grille pour différentes tensions drain-source. Deux configurations de circuits sont présentées : a) avec SiO_2 comme oxyde de grille (épaisseur 120 nm) et b) avec HfO_2 (épaisseur 20 nm). Il est à noter que l'emploi de HfO_2 comme oxyde de grille permet de diminuer la valeur de S d'un facteur 13 et d'atteindre une pente sous le seuil de 120 mV/dec. Pour chaque circuit l'encart représente la variation de la pente sous le seuil S en fonction de la température. Contrairement au cas du MOSFET, S sature au-dessous de 150 K. Le CNFET dévie du modèle MOSFET.

Les barrières Schottky

Lorsque deux matériaux dont les niveaux de Fermi sont différents sont mis en contacts, les électrons au sein de ces matériaux vont se redistribuer de manière à égaliser les potentiels chimiques de part et d'autre de l'interface. Cette redistribution sera d'autant plus importante que la différence entre niveaux de Fermi, caractérisée par les travaux de

sortie respectifs de chaque matériau, sera grande. Le travail de sortie d'un métal $e\Phi_m$ est défini comme l'énergie minimale qui doit être apportée à un électron du niveau de Fermi pour qu'il puisse atteindre le continuum du vide [1]. Lorsque deux métaux sont mis en contact, il apparaît une différence de potentiel de contact externe $e\varphi_c = e(\Phi_{m2} - \Phi_{m1})$ sous l'effet de laquelle les électrons se redistribuent de part et d'autre de l'interface. Du fait des concentrations électroniques du même ordre pour chaque métal, φ_c se répartit sur les deux matériaux et le potentiel de chaque métal est constant. En revanche, si un métal et un semiconducteur sont mis en contact (Fig. 4.8), la situation est toute différente [16, 1]. Pour un semiconducteur, on définit l'affinité électronique $e\chi$ comme l'énergie à apporter à un électron de la bande de conduction pour qu'il atteigne le continuum du vide. Le travail de sortie du semiconducteur est alors $e\Phi_m = e(\chi + V_n)$, où eV_n est l'écart en énergie entre le niveau de Fermi et la bande de conduction. La différence de potentiel de contact $e\varphi_c = e(\Phi_s - \Phi_m)$ s'établit principalement dans la couche de contact du semiconducteur et y induit une courbure des bandes d'énergie.

Si $\Phi_s < \Phi_m$ (Fig. 4.8 b), la concentration de trous augmente au niveau de l'interface et les bandes d'énergie s'incurvent vers le haut. Si $\Phi_s > \Phi_m$ (Fig. 4.8 c), la concentration en électrons augmente au niveau de l'interface et les bandes d'énergie s'incurvent vers le bas. Il apparaît alors une barrière de potentiel appelée barrière Schottky à l'interface métal-semiconducteur. Cette barrière existe au niveau des bandes de conduction et de valence et sa hauteur est donnée par :

$$\begin{cases} e\Phi_{B_n} = e(\Phi_m - \chi) \text{ pour les électrons,} \\ e\Phi_{B_p} = E_g - e(\Phi_m - \chi) \text{ pour les trous,} \end{cases} \quad (4.8)$$

où E_g est l'énergie du gap semiconducteur. Ainsi, la somme des barrières pour chaque type

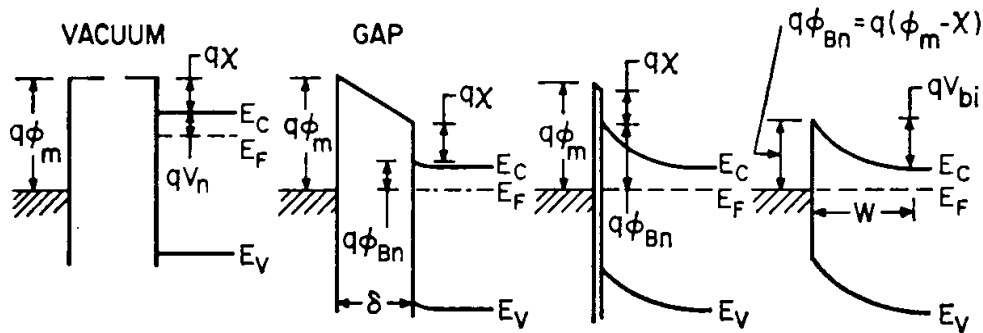


FIG. 4.8: Formation de barrières Schottky à l'interface métal-semiconducteur [1].
 Les diagrammes de bandes d'énergie sont représentées pour différentes distances (de gauche à droite) séparant le métal à gauche du semiconducteur de type n à droite. Avant le contact, les niveaux de Fermi sont différents dans chaque matériau. Au fur et à mesure que la distance entre les matériaux diminue, les bandes d'énergie du semiconducteur se courbent de manière à aligner les niveaux de Fermi. Il apparaît une barrière de potentiel de largeur W au niveau de l'interface dont la hauteur dépend de la différence entre le travail de sortie $e\Phi_m$ du métal et de l'affinité électronique $e\chi$ du semiconducteur.

de porteurs est égale à la largeur du gap.

Dans le cas où les travaux de sortie des deux matériaux s'ajustent, il n'y a pas de courbure de bandes et le contact est alors dit ohmique. Cela correspond au cas idéal où les barrières Schottky disparaissent.

Ces relations sont valables dans le cas d'un contact idéal sans état de surface. En fait, la présence du continuum d'états électroniques du métal au voisinage du semiconducteur induit des états électroniques accessibles dans le gap semiconducteur appelés "Metal Induced Gap States" (MIGS) (Fig. 4.9) [17]. Ces états sont localisés à l'interface et leur extension dans le semiconducteur décroît exponentiellement.

Si la densité de ces états est suffisante pour que la redistribution des charges au contact ne modifie pas de façon notable le niveau de Fermi du semiconducteur, alors la

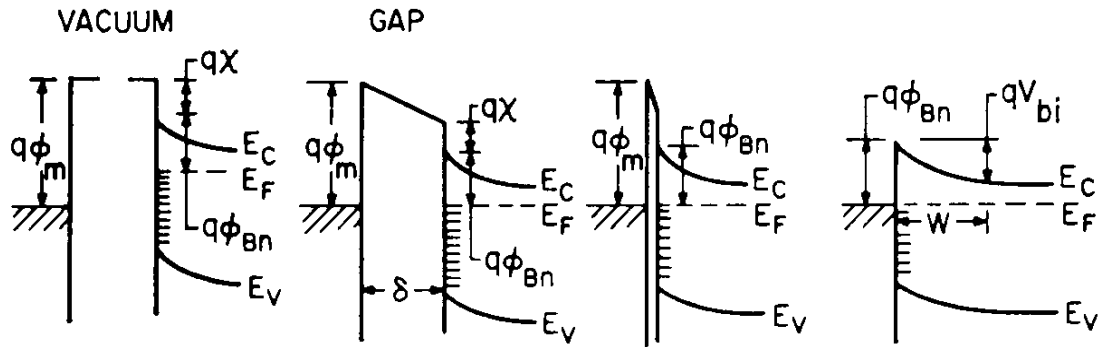


FIG. 4.9: Formation de barrières Schottky à l'interface métal-semiconducteur en présence d'états de surface [1].

Dans le cas où il existe des états induits par le métal (MIGS) dans le gap semiconducteur, le niveau de Fermi du semiconducteur est déterminé par ces états. La hauteur de la barrière Schottky ne dépend plus du travail de sortie du métal, mais uniquement des propriétés de surface du semiconducteur.

courbure de bandes de celui-ci ne sera pas modifiée. Dans ce cas, la hauteur des barrières au contact ne dépend plus du travail de sortie du métal, mais uniquement de la surface du semiconducteur et le niveau de Fermi est ancré à une position indépendante de la nature du métal de la jonction.

Cas particulier de la jonction métal-nanotube

A l'interface métal-nanotube semiconducteur se forment de telles barrières de potentiel. De manière générale, le transport électronique en présence de barrières Schottky a lieu par émission thermionique au-dessus de la barrière. Cette émission est thermiquement activée et le courant s'exprime comme [1] :

$$I \propto T^2 e^{-\frac{e\Phi_B}{k_B T}} e^{-\frac{eV}{k_B T}}. \quad (4.9)$$

La hauteur de cette barrière peut donc être déterminée à partir du diagramme d'Arrhenius du courant I_{on} : la pente de la courbe $\log(I_{on}(\frac{1000}{T}))$ est proportionnelle à cette barrière. Cependant, la hauteur effective de barrière déduite du graphe d'Arrhenius (Fig. 4.6) est de 16 meV, ce qui ne correspond pas à la différence de travaux de sortie du métal et du nanotube (qui devrait être de l'ordre du gap semiconducteur ~ 300 meV pour un niveau de Fermi au milieu du gap).

Dans le cas des nanotubes apparaissent des spécificités de ces barrières propres au caractère unidimensionnel des nanotubes. En effet le profil de la barrière Schottky est dans ce cas différent du cas tridimensionnel et présente deux longueurs caractéristiques : la largeur de la zone de déplétion de charges W et la longueur de décroissance logarithmique λ [18]. Pour des nanotubes dopés, la zone de déplétion de charge est sensible à la moindre modification du dopage puisque sa largeur W varie exponentiellement avec celui-ci. Ainsi, le dopage électrostatique réalisé en appliquant une tension de grille est très efficace pour modifier la largeur de barrière (de quelques nanomètres) et donc sa transparence au passage tunnel des électrons [19]. De plus, les effets de charge ne se produisent pas uniquement à

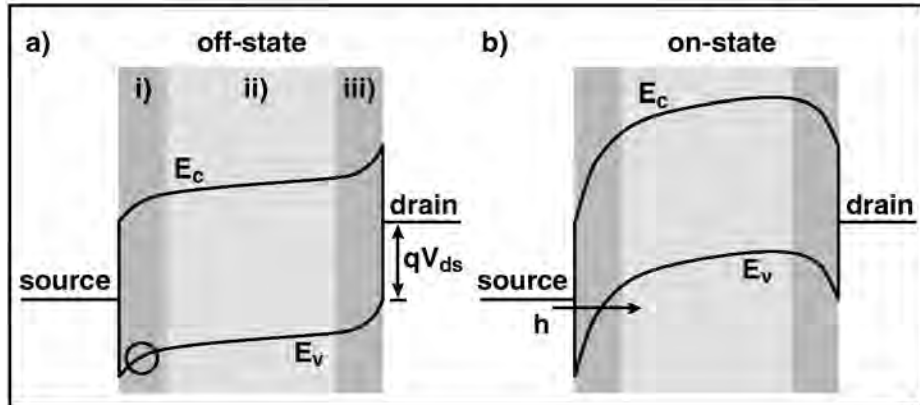


FIG. 4.10: Principe du FET à barrières Schottky (SBFET) [15].

a) Diagramme de bandes du SBFET dans le cas où V_g est inférieure à la tension seuil : les barrières aux contacts empêchent le passage des électrons, le circuit est bloqué.

b) Diagramme de bandes du SBFET dans le cas où V_g est supérieure à la tension seuil : sous l'effet électrostatique de la tension de grille, la barrière est suffisamment affaiblie pour que les trous traversent par effet tunnel. Le circuit est passant.

L'effet de champ se joue au niveau des contacts pour un SBFET.

l'interface avec le métal comme dans le cas tridimensionnel, mais s'étendent le long du nanotube : la densité de charge présente une extension spatiale qui décroît très lentement en suivant une loi logarithmique du type $\frac{1}{\ln(\frac{z}{\lambda})}$, où λ est de l'ordre du rayon du nanotube [18]. Ainsi les nanotubes sont très sensibles au transfert de charge.

Plus la température est élevée, plus la distribution de Fermi des électrons sera large autour du niveau de Fermi des électrodes. Du fait du profil de la barrière Schottky, les électrons les plus chauds verront donc une barrière effective plus fine et pourront la traverser par effet tunnel. Cet effet des fluctuations thermiques de l'énergie des électrons conduit à un effet tunnel thermiquement activé au travers des barrières Schottky. Les électrons n'entrent pas dans le nanotube par émission thermoionique, mais bien par effet tunnel et l'activation thermique induit une hauteur de barrière effective inférieure à la hauteur réelle

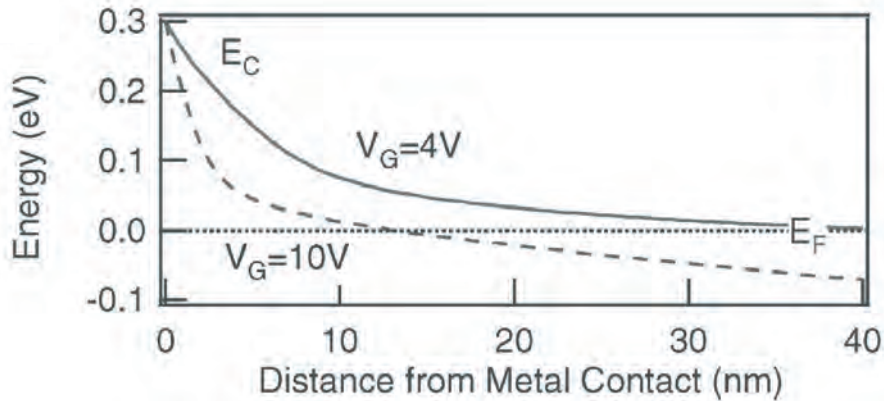


FIG. 4.11: Spécificité de la barrière Schottky entre un métal et un nanotube de carbone [20]. Le profil en énergie d'une barrière Schottky entre un métal et un nanotube est tracé pour deux tensions de grilles (+4 V et -10 V). Ce profil présente une extension logarithmique spécifique aux barrières Schottky entre un métal et un semiconducteur unidimensionnel. En appliquant une tension de grille suffisante, la barrière s'affine par effet électrostatique, si bien qu'elle devient suffisamment fine pour permettre aux électrons de la traverser par effet tunnel.

des barrières Schottky. Ceci permet de comprendre pourquoi le graphe d'Arrhenius fournit des hauteurs de barrière si faibles. A basse température, les porteurs traversent les barrières Schottky par effet tunnel, phénomène indépendant de la température, ce qui induit une saturation de I_{on} et de S . De plus, à température ambiante, l'effet tunnel thermiquement activé induit un comportement ohmique des CNFET, contrairement aux FET à barrières Schottky tridimensionnels qui présentent une non linéarité.

La présence de barrières Schottky permet également d'expliquer l'ambipolarité des CNFET (Fig. 4.12). Pour une tension de grille négative, la barrière Schottky est affinée au niveau de la bande de conduction permettant ainsi le passage des trous. A l'inverse, pour des tensions de grille positives, c'est le passage des électrons qui est favorisé.

Ainsi le comportement du CNFET s'explique dans le cadre de la théorie du FET

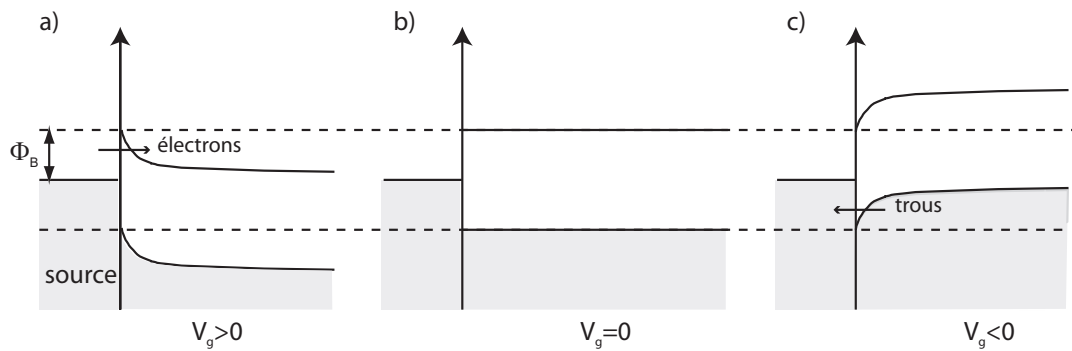


FIG. 4.12: Ambipolarité du FET à barrières Schottky.

Les diagrammes de bandes de l'interface métal-semiconducteur sont présentés pour différentes valeurs de tension de grille.

a) Pour $V_g > 0$, les niveaux d'énergie sont abaissés et la barrière au niveau de la bande de conduction s'affine. Les électrons entrent dans la bande de conduction par effet tunnel à travers la barrière.

b) Pour $V_g = 0$, aucune bande n'est accessible, le transistor est bloqué.

c) Pour $V_g < 0$, les trous peuvent traverser la barrière par effet tunnel depuis la bande de valence vers l'électrode.

Le FET à barrières Schottky peut être traversé par un courant de trous ou d'électrons selon la tension de grille, il est ambipolaire. En effet, l'effet de champ provient de la modification électrostatique des barrières Schottky et non pas d'un déplacement de porteurs majoritaires.

à barrières Schottky. Cela signifie que l'effet de champ provient non pas de la courbure des bandes d'énergie du nanotube comme c'est le cas pour un MOSFET (Fig. 4.13 a), mais de la modification électrostatique des barrières Schottky à l'interface métal-nanotube (Fig. 4.13 b).

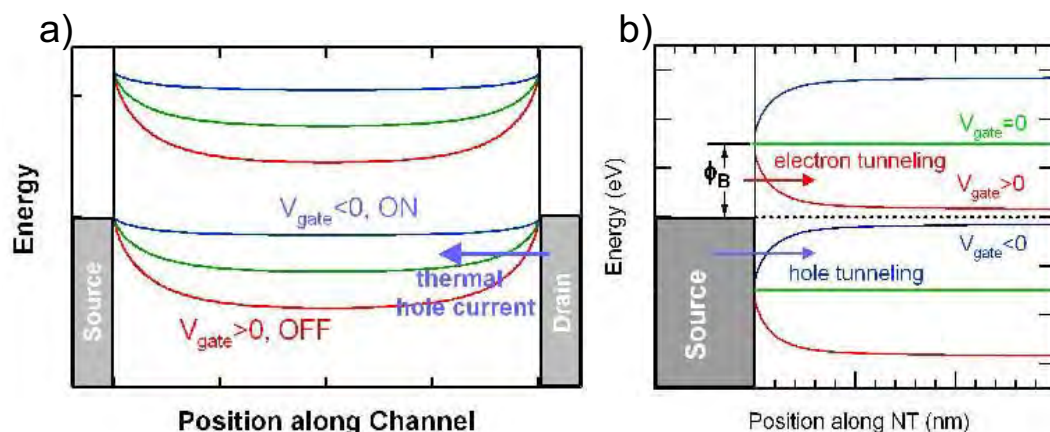


FIG. 4.13: Diagrammes de bandes comparés du MOSFET et du SBFET [21].

a) Pour un MOSFET de type p , les bandes d'énergie se courbent sous l'effet électrostatique d'une tension de grille. La barrière de potentiel s'opposant au passage des trous s'abaisse pour $V_g < 0$ et le transistor est débloqué.

b) Pour un FET à barrières Schottky, l'effet de champ provient du contact où la tension de grille induit un amincissement de la barrière Schottky de la bande de conduction pour $V_g > 0$ et de la bande de valence pour $V_g < 0$. Les charges peuvent alors entrer dans le nanotube par effet tunnel thermiquement activé et le circuit est ambipolaire.

Ainsi il est possible de commuter le transistor en localisant la grille électrostatique au niveau des contacts ("local gating"). Cet effet de champ localisé aux contacts a permis de mettre en évidence la présence des barrières Schottky, en utilisant la pointe métallisée d'un microscope à force atomique (AFM) comme grille locale [8]. De plus, le contrôle de l'effet de champ au niveau des contacts par des grilles multiples permet d'annuler les barrières Schottky tout en induisant une courbure des bandes du nanotube par effet MOSFET et ainsi d'avoir accès au transport balistique le long du nanotube [22, 12].

Une autre spécificité de la jonction nanotube-métal est liée à l’ancrage du niveau de Fermi dans le semiconducteur [19]. En effet, le caractère unidimensionnel des nanotubes entraîne un écrantage des charges totalement différent du cas à 3 dimensions. De ce fait, les MIGS décroissent toujours exponentiellement au sein du semiconducteur, mais chacun avec une longueur caractéristique propre, si bien que la décroissance n’est plus globalement exponentielle. Ces états n’ont plus d’influence au-delà d’une profondeur de 2 nm et finalement, la jonction se comporte comme s’il n’y avait pas de niveaux de surface. Tout se passe alors comme si le niveau de Fermi n’était pas ancré par les états MIGS. Dans ce cas, la hauteur de barrière redevient :

$$e\Phi_{Bn} = e(\Phi_m - \chi) \text{ pour les électrons,} \quad (4.10)$$

et la nature du métal constituant l’électrode devient primordiale. Il est alors possible de modifier complètement la hauteur de barrière en changeant de métal, voire de la supprimer en adaptant les travaux de sortie. Ainsi, la réalisation de contacts en palladium a permis d’ajuster le travail de sortie de façon à obtenir des contacts ohmiques permettant d’avoir accès au caractère balistique des nanotubes [10, 12].

Dans le cas de nos circuits auto-assemblés, la jonction nanotube-métal se forme par auto-assemblage pendant la croissance des nanotubes par HFCVD. De ce fait, la jonction entre le nanotube et l’électrode est à cette heure encore mal connue. La plupart des circuits ayant permis d’établir le comportement SBFET des transistors à nanotubes sont réalisés par des techniques ”top down”. Nous allons voir dans quelle mesure nos circuits auto-assemblés s’intègrent dans ce modèle.

4.2 Mécanismes de l'effet de champ dans les CNFET auto-assemblés

4.2.1 Signature du transport au travers de barrières

Les premiers circuits auto-assemblés mesurés au cours de cette thèse sont constitués de deux électrodes catalytiques interdigitées connectées par une forte densité de nanotubes de carbone connectés en parallèle (Fig. 4.14 a). La résistance de ce circuit à l'ambiante est de $4 \text{ k}\Omega$ ($G = 250 \text{ }\mu\text{S}$), ce qui est très faible pour un circuit à base de nanotubes sans reconnection. Il se peut que seuls quelques nanotubes soient connectés aux électrodes avec de très faibles résistances de contact. Cependant, d'autres circuits ayant une faible densité de nanotubes ont des résistances élevées (de l'ordre du $\text{M}\Omega$), ce qui conduit à penser que le contact auto-assemblé est résistif. Ces échantillons ont été fabriqués au début de cette thèse, soit avant l'optimisation du procédé qui a permis d'obtenir des résistances de contact plus faibles. Ainsi, nous attribuons plus volontiers cette faible résistance à un nombre statistique de nanotubes connectés en parallèle et dans ce cas, la conductance s'écrit $G = \sum_i G_i$ (somme sur tous les nanotubes connectés). Cette hypothèse est cohérente avec la forte densité de nanotubes observée au MEB et avec le fait qu'aucun effet de champ n'a été observé sur ce circuit (en raison de la forte probabilité d'avoir des court-circuits par des nanotubes métalliques). La figure (Fig. 4.14 b) montre l'évolution en fonction de la température de la conductance du circuit entre 300 K et 4,2 K : la conductance diminue linéairement lorsque la température baisse.

Cette linéarité de la conductance s'explique si l'on fait intervenir des barrières

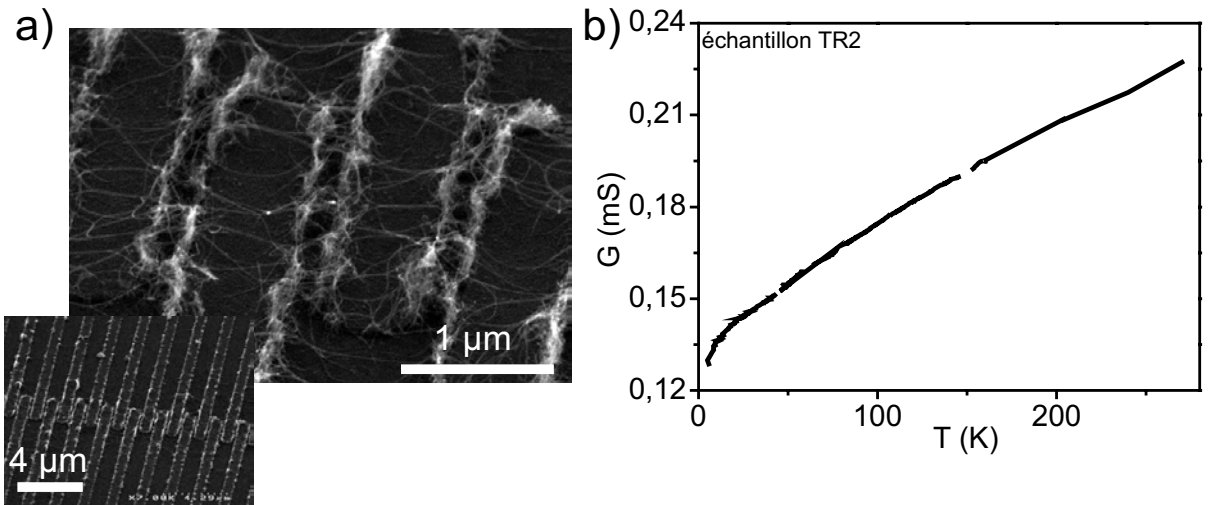


FIG. 4.14: Distribution statistique de barrières au niveau des contacts.

a) L'échantillon mesuré ici est constitué de deux électrodes de titane interdigitées (quelques dizaines de ramifications en regard distantes de 250 nm) et connectées par une forte densité de nanotubes par le procédé HFCVD.

b) En réponse linéaire, la conductance G varie linéairement en fonction de la température entre 4,2 et 300 K. Cette linéarité est induite par une distribution continue de barrières de potentiel au niveau des contacts.

de potentiel au niveau des contacts [23]. Nous pouvons raisonnablement supposer que les nanotubes sont connectés avec des résistances de contact variables d'un nanotube à l'autre, puisque ce contact est établi pendant croissance et doit dépendre de la configuration locale nanotube/métal. La conductance s'écrit alors comme la somme des conductances des nanotubes connectés en parallèle :

$$G = \sum_i G_i = \sum_i G_0 e^{-\frac{\Delta_i}{k_B T}}, \quad (4.11)$$

où Δ représente la hauteur de la barrière de contact du nanotube i . Pour le grand nombre de nanotubes connectés, il existe alors une répartition continue de barrières de potentiel

aux contacts et la somme devient continue :

$$G = G_0 \frac{\int_0^{+\infty} e^{-\frac{\Delta_i}{k_B T}} d\Delta}{\int_0^{+\infty} d\Delta}. \quad (4.12)$$

On en déduit :

$$G \propto \int_0^{+\infty} e^{-\frac{\Delta_i}{k_B T}} d\Delta = k_B T. \quad (4.13)$$

Cette linéarité de la conductance en fonction de la température traduit l'existence de barrières au niveau des contacts et met en évidence la dispersion des résistances de contact métal/nanotube.

A l'opposé, les circuits n'ayant que quelques nanotubes connectés, quant à eux, présentent un effet de champ et leurs caractéristiques courant-tension évoluent différemment en fonction de la tension de grille et de la température (Fig. 4.15) [24]. Au fur et à mesure que la température diminue, on observe l'ouverture progressive d'une zone de conductance nulle ("gap") centrée sur $V_{ds} = 0$ V. Le transport est donc thermiquement activé. De plus, on observe un comportement tout à fait analogue lorsque l'on fait varier la tension de grille à $T = 4,2$ K. En effet, pour des tensions de grille très positives, la caractéristique présente un gap large qui se réduit à mesure que la tension de grille diminue et devient d'autant plus négative. L'influence de la température et l'influence électrostatique de la grille ont des effets analogues à tension finie. Par contre, elles diffèrent en réponse linéaire : le courant dans l'état bloqué I_{off} augmente avec la température, tandis qu'il est indépendant de la tension de grille.

Cet effet est une signature d'un transport au travers de barrières de potentiel. En effet, la barrière peut être outrepassée par les porteurs soit par activation thermique du transport, soit par modification électrostatique des barrières.

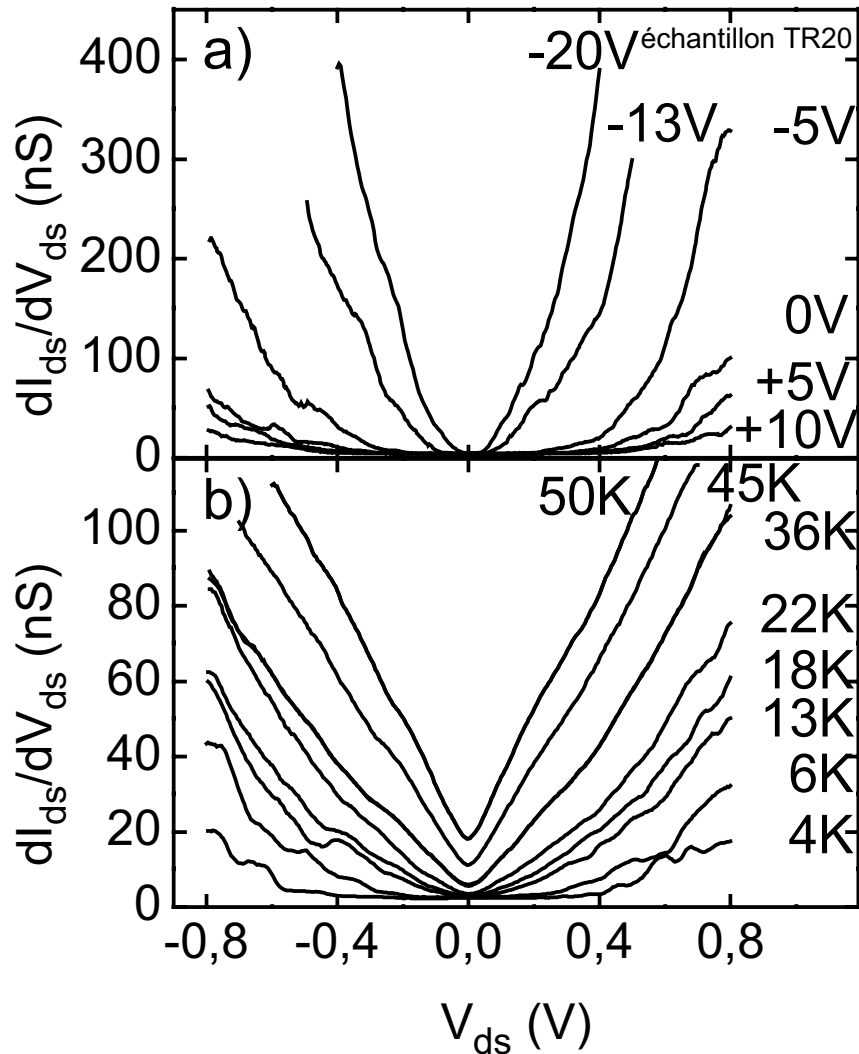


FIG. 4.15: Effet comparés de la température et de la tension de grille dans un CNFET en configuration grille arrière.

La conductance différentielle est tracée en fonction de la tension drain-source

a) pour différentes tensions de grille entre +10 V et -20V à 4,2 K : le gap est modifié par la tension de grille et est d'autant plus large que V_g est positive.

La température et la tension de grille ont des influences analogues sur le gap, signature d'un transport électronique au travers de barrières de potentiel.

b) à différentes températures entre 150 K et 4,2 K : à $T=50$ K, la conductance différentielle est linéaire avec la tension drain-source, ce qui correspond à une dépendance quadratique du courant en fonction de V_{ds} . Au fur et à mesure que la température diminue, un gap s'ouvre progressivement.

L'étude en température des CNFET auto-assemblés met ainsi en évidence un transport dominé par des barrières de potentiel.

4.2.2 Mise en évidence des barrières Schottky

Pour déterminer la nature de ces barrières, nous avons suivi l'évolution en fonction de la température de la caractéristique de transfert ($I_{ds}(V_g)$) de nos circuits (Fig. 4.16 a), et notamment de deux paramètres : le courant dans l'état passant I_{on} et la pente sous le seuil S (Fig. 4.16 b) [23]. Le courant dans l'état passant sature à basse température, signe d'un transport dominé par l'effet tunnel au travers des barrières.

Au-dessus de 30 K, ce courant suit une loi d'Arrhenius correspondant à un transport thermiquement activé au-dessus d'une barrière effective de 8 meV. Cette hauteur de barrière est plus d'un ordre de grandeur plus faible que celle prédite à l'interface nanotube/métal pour un niveau de Fermi situé au milieu du gap semiconducteur [5]. De plus, la pente sous le seuil, égale à 3,5 V/dec à 300 K, diminue lorsque la température baisse, mais sature au-dessous de 190 K. Ces observations sont cohérentes avec le modèle du SBFET proposé par le groupe d'IBM New York. En effet, La loi d'Arrhenius suivi par I_{on} ainsi que la faible barrière effective vue par les trous traduisent un effet tunnel thermiquement activé au travers des barrières Schottky. Ceci justifie également le caractère ohmique de nos échantillons à l'ambiante.

De plus, les valeurs de S attendues pour un SBFET évoluent différemment en fonction de la capacité de grille de celles pour un MOSFET. Sur la figure 4.17 [15] sont reportées les valeurs de S obtenues par différents groupes par rapport aux valeurs théoriques escomptées pour un MOSFET et pour un SBFET. Les CNFET suivent assez bien le modèle

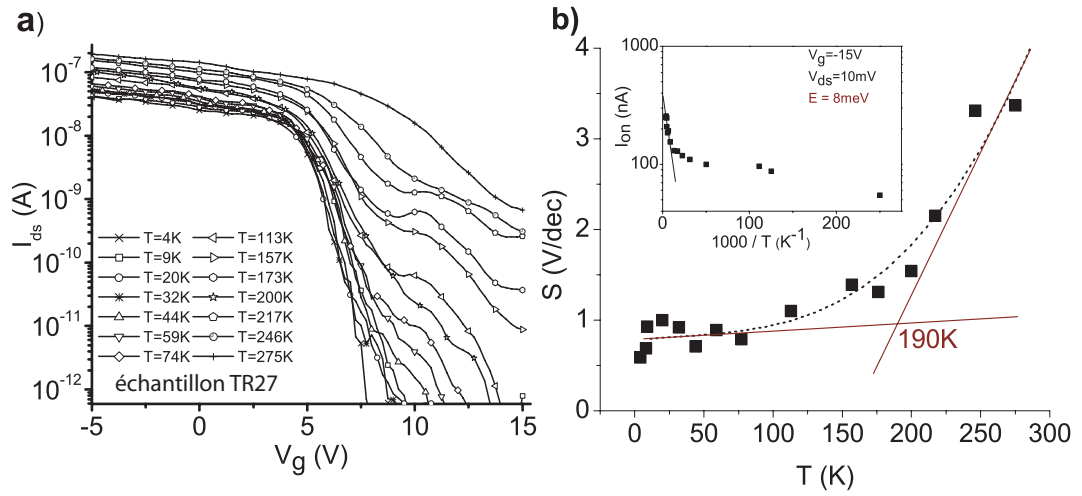


FIG. 4.16: Saturation de la pente sous le seuil dans un CNFET à basse température.

a) Dépendance en grille du courant drain-source à différentes températures et pour $V_{ds}=500$ mV (la tension de grille varie toujours des valeurs positives vers les négatives à une vitesse de $-0,06$ V.s⁻¹). Pour $V_g \leq +5$ V, le courant sature dans l'état "on", tandis qu'à basse température, le courant dans l'état "off" est inférieur à 10^{-12} A.

b) Dépendance en température de la pente sous le seuil S calculée à partir de a) entre 300 K et 4,2 K. On observe la saturation de S prévue par la présence de barrières Schottky au niveau des contacts [5] (montrée à 190 K par les ajustements linéaires sur le graphe). Encart : I_{on} suit une loi d'Arrhenius entre 300 K et 4,2 K dont on déduit une hauteur de barrière de 8 meV (sans tenir compte de l'effet tunnel assisté thermiquement au travers des barrières Schottky unidimensionnelles).

du SBFET avec des S supérieurs au cas du MOSFET.

La pente sous le seuil de nos échantillons (cercles blancs) atteint également des valeurs supérieures à celles attendues pour un MOSFET, ce qui confirme l'influence des barrières Schottky aux contacts (Fig. 4.17).

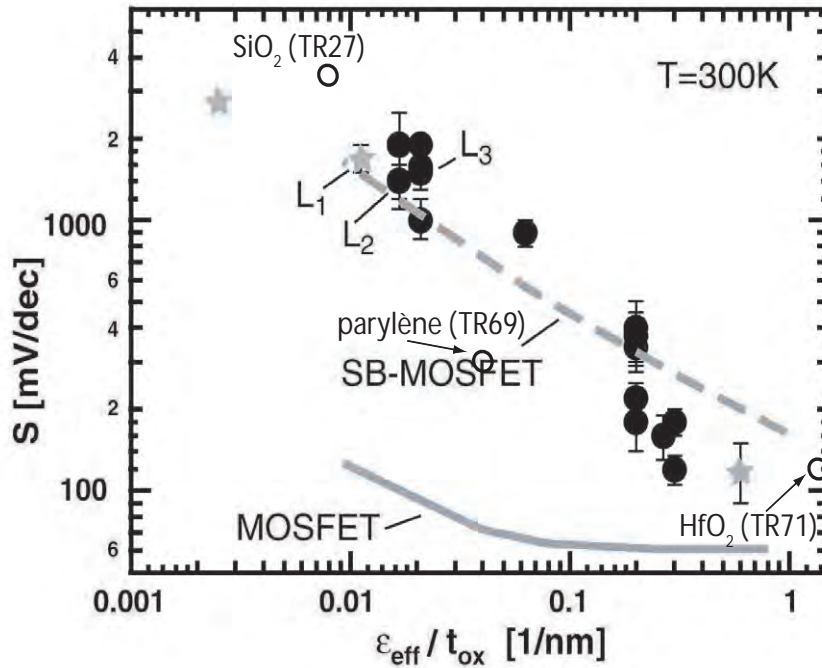


FIG. 4.17: Critère de la pente sous le seuil [15].

La pente sous le seuil $S = \frac{dV_g}{d \ln I}$ est tracée en fonction de la capacité de grille en configuration planaire. En ★ sont reportées les valeurs pour les circuits de Bachtold et al., Radosavljević et al. et Bockrath et al., les autres correspondent au groupe d'IBM New York. Les cercles représentent les valeurs obtenues pour nos échantillons pour 3 types d'oxyde de grille : SiO_2 , HfO_2 et parylène. Les points se superposent avec une bonne correspondance à la ligne en pointillés qui modélise la valeur de S pour un SBFET. L'autre ligne correspondant au MOSFET prend des valeurs près de une décade au-dessous de celles obtenues sur les CNFET, corroborant ainsi la présence de barrières Schottky.

Nous avons comparé l'influence de chaque contact aux extrémités du nanotube connecté. Pour cela, nous avons mesuré la caractéristique de transfert d'un circuit dans deux configurations où les électrodes de drain et de source sont échangées, les autres paramètres restant identiques (Fig. 4.18). Il est frappant de constater que l'inversion du drain et de la source n'induit aucun changement dans la caractéristique. Ceci traduit une parfaite symétrie des contacts métal-nanotube. Ce résultat n'a rien d'intuitif : en effet, si

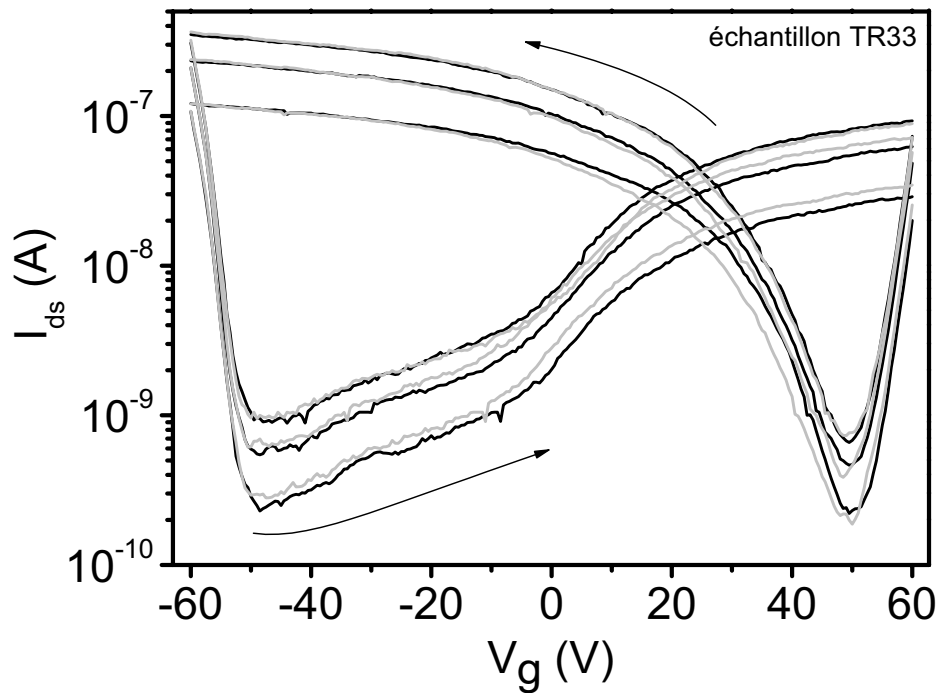


FIG. 4.18: Symétrie des contacts des CNFET auto-assemblés.

Les jeux de courbes en noir et en gris correspondent au même circuit pour lequel le drain et la source ont été inversés (c'est à dire que l'une des électrodes est connectée à la masse pour l'un des jeux de courbes et inversement pour l'autre). Les caractéristiques de transfert ont été obtenues à 300 K, sous un vide de 3.10^{-6} mbar, pour des tensions drain-source de 100, 200 et 300 mV (de bas en haut) et pour un balayage en tension de grille de 70 mV.s^{-1} . Ces caractéristiques présentent un hystérésis marqué dont il sera question dans le chapitre suivant. Aucune différence notable n'est observée du fait de l'inversion du drain et de la source, signe d'une parfaite symétrie entre les contacts à chaque extrémité du nanotube connecté.

L'on imagine que le nanotube croît à partir d'une électrode pour en connecter une autre, rien ne garantit que la nature du contact métal/nanotube soit la même d'un côté et de l'autre du nanotube. Ainsi, les observations en MEB (*cf* chapitre 1) montrent que les nanotubes peuvent être ancrés sur le substrat ou bien juste reposer dessus, ce qui induit des résistances de contact différentes [19]. Pour expliquer une telle symétrie des contacts, nous proposons une hypothèse selon laquelle aux températures mises en jeu dans le procédé

HFCVD, des matériaux en fusion à la surface des l'électrodes permettent un contact intime entre le nanotube et l'électrode et assurent ainsi la fiabilité de la connection.

D'autre part, les caractéristiques de la figure 4.18 présentent un effet de champ ambipolaire, compatible comme nous l'avons vu avec la présence de barrières Schottky, mais plus marqué pour le transport par les trous que pour celui par les électrons.

Lors du contact entre un métal et un semiconducteur, les niveaux de Fermi vont s'aligner, ce qui induit une courbure des bandes d'énergie du semiconducteur à l'origine des barrières Schottky (Fig. 4.8). Dans le cas où le travail de sortie du métal est supérieur à celui du semiconducteur, les bandes d'énergie de ce dernier vont s'incurver vers le haut (Fig. 4.12). Au niveau de l'interface, le niveau de Fermi (pour un semiconducteur intrinsèque) est alors plus proche de la bande de valence du semiconducteur, et la hauteur de la barrière Schottky est alors plus faible pour les trous. Le transport de type p est ainsi favorisé (dans le cas inverse, c'est le transport par les trous qui est favorisé). Ainsi, la dissymétrie entre le transport par les électrons et les trous provient des barrières Schottky.

Ces barrières peuvent être déterminées à partir des caractéristiques de transfert des CNFET. Du fait du transport par effet tunnel thermiquement activé à travers les barrières Schottky, la barrière effective vue par les porteurs de charges est réduite. La détermination de la hauteur de barrière par l'évolution en température du courant I_{on} sous-estime la hauteur réelle de la barrière. Le groupe d'IBM New York propose une méthode de détermination de la hauteur de barrières [25] basée sur l'évolution de la barrière effective calculée pour des courants drain-source correspondant à différentes tensions de grille. Cette méthode permet de mettre en évidence deux régimes de conduction en concurrence : le régime par effet

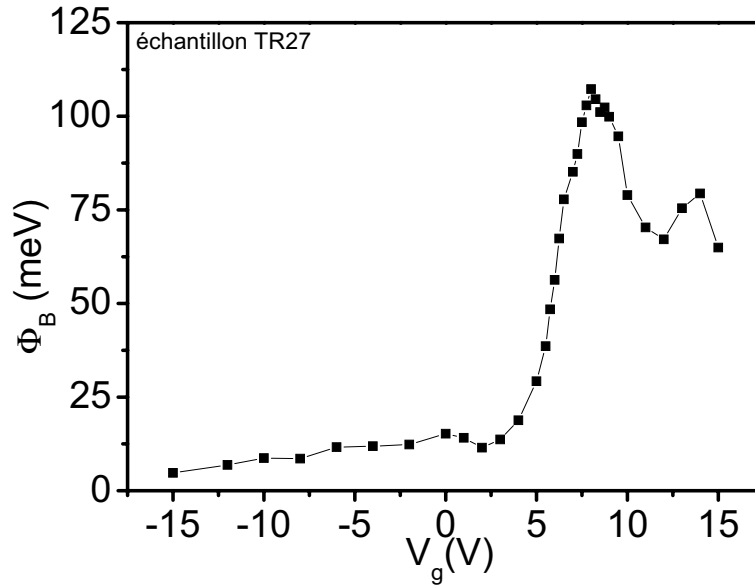


FIG. 4.19: Détermination de la hauteur des barrières Schottky aux contacts.

La hauteur effective des barrières vue par les porteurs de charges est tracée en fonction de la tension de grille. Ces barrières sont déduites du graphe 4.16 à partir d'une analyse proposée dans [25].

Pour $V_g < 8$ V, la hauteur de barrière diminue et tend vers 0, signe de l'amincissement de la barrière par effet électrostatique. Le passage des trous a lieu par effet tunnel et le circuit dans ce domaine est dominé par l'effet tunnel thermoactivé. Vers $V_g = 8$ V, la barrière atteint un maximum de 107 meV, puis rediminue à nouveau. La pente $\frac{\partial \Phi_B}{\partial V_g}$ n'a pas atteint la limite de 1 traduisant le régime d'émission thermionique. Nous en déduisons que notre circuit est pour toute tension de grille dans un régime de transport par effet tunnel thermiquement activé. De plus, la barrière Schottky ne peut pas être déterminée de cette manière, mais seulement minorée par 107 meV. La rechute de Φ_B est alors attribuée à un nouvel amincissement de la barrière au niveau de la bande de conduction cette fois, phénomène associé au caractère ambipolaire de ces CNFET.

tunnel thermiquement activé lié aux spécificités de la barrière Schottky entre un nanotube et un métal, et le régime d'émission thermo-ionique qui permet de calculer la hauteur réelle des barrières. Dans ce dernier régime, le courant suit une loi d'Arrhenius, quelle que soit la tension de grille appliquée. Nous avons appliqué ce traitement aux données de la figure 4.16 (Fig. 4.19). Le comportement de notre circuit dans le régime dominé par

effet tunnel coïncide avec la théorie : pour V_g négatif, la barrière Schottky est suffisamment affinée de manière électrostatique pour que les trous la traversent par effet tunnel. De ce fait, sa hauteur est sous-estimée. Plus V_g augmente, et plus la barrière s'épaissit et la probabilité de passage par effet tunnel chute. Le circuit passe progressivement d'un régime de conduction tunnel à un régime thermionique. Cependant, la pente de la courbe $\Phi_B(V_g)$ n'atteint pas la valeur unité qui délimite les deux régimes. Notre circuit est donc toujours dominé par l'effet tunnel. De plus, la hauteur de barrière diminue à nouveau au-delà de $V_g = 8V$. Nous attribuons ce comportement à un nouvel affinement électrostatique de la barrière Schottky, mais cette fois au niveau de la bande de conduction du nanotube. En effet, nos circuits présentent un caractère ambipolaire et cette diminution de Φ_B peut correspondre à l'apparition de l'effet de champ de type n .

Nos circuits sont en régime de conduction par effet tunnel thermoactivé, si bien que la hauteur de la barrière Schottky ne peut être déterminée. Elle peut juste être minorée par le maximum atteint par Φ_B et qui est de 107 meV. La hauteur de barrière est déterminée par la différence des travaux de sortie du nanotube et du métal de l'électrode [19]. Nous nous sommes donc intéressés à la nature du métal à l'interface nanotube-métal.

4.2.3 Analyse de la nature de l'interface métal-nanotube par spectroscopie XPS

Nous avons vu que dans le cas des nanotubes de carbone, la nature du métal établissant la connexion électrique est primordiale. Dans notre cas, la formation du contact électrique est assurée par auto-assemblage pendant croissance des nanotubes. Du fait des

températures et des gaz mis en jeu dans le procédé HFCVD, ainsi que de la connection par croissance des nanotubes, la formation du contact est moins bien contrôlée que pour des reconnections par évaporation de métal et sa nature n'est pas triviale. Aussi, nous sommes nous intéressés à la détermination de l'interface métal-nanotube afin de mieux comprendre le mécanisme de formation des barrières Schottky.

Pour cela, nous avons étudié la composition de la couche métallique d'interface par spectroscopie de photoélectrons (XPS) sous ultra-vide.

Cette technique de spectroscopie permet d'analyser la composition chimique d'une surface (jusqu'à une profondeur de quelques nanomètres, 10 nm par exemple pour SiO₂).

Le principe de cette technique consiste à irradier la surface avec des rayons X mous qui excitent les électrons de coeur du matériau. Par effet photoélectrique, des électrons de coeur sont émis et la mesure de leur énergie cinétique permet de connaître l'énergie de liaison du niveau d'où provient l'électron, d'après la relation :

$$h\nu = E_{liaison} + E_{cinétique} + \Phi_s, \quad (4.14)$$

où $h\nu$ est l'énergie des photons X incidents, $E_{liaison}$ l'énergie de liaison d'un niveau de coeur d'un élément donné, $E_{cinétique}$ l'énergie cinétique du photoélectron et Φ_s la différence des travaux de sortie entre la surface de l'échantillon et l'analyseur (énergie constante).

L'énergie de liaison est caractéristique d'un élément chimique et permet de déterminer les éléments en présence. De plus, l'énergie de niveau varie avec la valence de l'élément (c'est le "déplacement chimique"). Au premier ordre, le déplacement du niveau est proportionnel au transfert de charge mis en jeu dans la liaison chimique. Il est ainsi possible de discriminer des états de liaison avec des matériaux plus ou moins électronégatifs (Fig. 4.20).

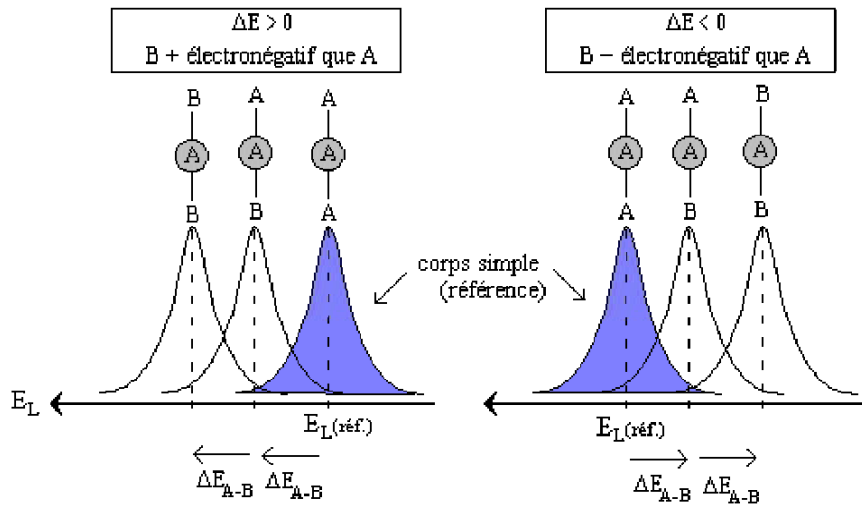


FIG. 4.20: Déplacement chimique du pic de photoélectrons.

La position en énergie du pic de photoélectrons dépend de la valence et de la liaison chimique que l'élément réalise avec les espèces voisines. Pour une liaison réalisée avec un corps plus électronégatif, le pic est déplacé vers les plus fortes énergies de liaison (à gauche). En revanche dans le cas d'une liaison avec un corps moins électronégatif, le pic est déplacé vers les plus basses énergies de liaison.

Les spectres ont été réalisés au LEPES avec H. Guyot, sur un appareillage ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) sous ultra-vide (10^{-10} mbar). La source de rayons X est une anode de magnésium dont la raie $K_{\alpha 12}$ est excitée, ce qui correspond à une énergie des photons de 1,253 keV et à une largeur de raie de 0,7 eV. La surface analysée fait 6 mm de diamètre. Cette surface peut être traitée dans une chambre de préparation où peuvent être réalisés des recuits sous ultra-vide et des décapages par bombardement ionique à l'argon.

Compte-tenu de la surface analysée par le faisceau de rayons X, le signal obtenu sur les électrodes de titane de 300 nm de large des CNFET aurait été trop faible. Nous avons donc analysé une structure analogue constituée par un échantillon de silicium oxydé ($1 \mu\text{m}$

de SiO₂) de 1 cm² sur lequel a été déposée une couche pleine de titane de 300 Å recouverte de 20 Å de cobalt et ayant subi un procédé complet de synthèse de nanotubes par HFCVD (10% CH₄, $T_{filament} = 2\,000\text{ °C}$, $T_{substrat} = 815\text{ °C}$). Nous avons suivi l'évolution au cours de traitements de surface des niveaux de coeur les plus intenses : niveaux 2*p* du titane, 1*s* du carbone, 1*s* de l'oxygène, 2*p* du silicium et 2*p* du cobalt (Fig. 4.21). Les niveaux 2*p* donnent lieu à des doublets du fait de la levée de dégénérescence de spin due au couplage spin-orbite. Le spectre du cobalt n'est pas présenté ici car aucun signal visible n'a été détecté.

Tout échantillon mis à l'air se recouvre d'une couche de contamination de 1 à 2 nm d'épaisseur (hydroxyls, hydrocarbures, chaînes carbonées...) qui occulte le signal recherché. Nous avons donc dans un premier temps effectué des recuits successifs à 478, 512 et 600 °C afin de s'affranchir du carbone de pollution. Ces recuits n'excèdent pas 600 °C, puisqu'au-delà de 700 °C, le titane commence à réagir avec le carbone, ce qui viendrait fausser l'analyse [5].

Après ces recuits, le spectre du carbone est inchangé et correspond à du carbone sous forme de graphite ou de pollution. Le spectre du silicium n'évolue pas non plus et correspond à un oxyde de silicium à 102,0 eV. Cet oxyde n'est ni du SiO₂ (situé à 103,3 eV), ni du SiO (à 99,8 eV [26]), mais un oxyde intermédiaire. La composante Ti_{2*p*^{3/2}}, initialement à 459,3 eV se décale vers les plus faibles énergies. Au départ, le titane est donc sous forme de TiO₂ [27], puis, sous l'effet du chauffage, se modifie et change de niveau d'oxydation. Le spectre de l'oxygène quant à lui n'est pas modifié.

Le spectre du carbone indique donc que ces recuits ne suffisent pas à enlever la couche de pollution, nous avons donc effectué des bombardements à l'argon pour décaper

la surface. La surface est bombardée par des ions Ar^+ accélérés par une tension de 1 kV. Le premier bombardement a été réalisé pendant 10 minutes, avec un courant ionique de 32 μA ; le second pendant 14 minutes pour un courant ionique de 34 μA . Chacun est suivi d'un recuit à 600 °C.

Le pic correspondant à l'oxygène n'évolue pas suite aux différents traitements de surface. Ceci signifie qu'il est présent dans toute l'épaisseur de titane et lié à la formation d'un oxyde de titane, ce dernier étant très réactif vis-à-vis de l'oxygène.

Le pic correspondant au carbone de pollution est situé à 284,4 eV. Ce pic disparaît au profit d'un pic situé à une énergie de 282,1 eV, énergie proche de celle des atomes de carbone liés sous forme d'un carbure (donnée à 281,6 eV par [28] et 281,3 par [29]). Les carbures susceptibles de se former sont des carbures de titane ou de silicium. Or, le pic de silicium reste stable au fur et à mesure des traitements et reste à une valeur correspondant à un oxyde et non à un carbure (situé à 100,9 eV pour SiC [30]). Seul le spectre obtenu après le second bombardement ionique présente un pic de silicium décalé à 99,0 eV, ce qui est proche de la valeur obtenue pour du siliciure de titane (à 99,5 eV pour TiSi_2 [31]). Après recuit, ce décalage disparaît, signe que ce composé a pu se produire sous l'effet du bombardement ionique.

Le doublet du titane évolue beaucoup au cours des traitements. La composante $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$, initialement à une énergie de 459,3 eV se décale et atteint finalement une énergie de 455,2 eV après décapage. De plus, il apparaît un épaulement dans ce pic à une énergie de 457,4 eV. Ainsi, en profondeur, le titane existe sous deux formes et non plus sous la forme TiO_2 . Sur le spectre du Ti_{2p} , l'épaulement peut être associé à l'oxyde de titane TiO (à 456

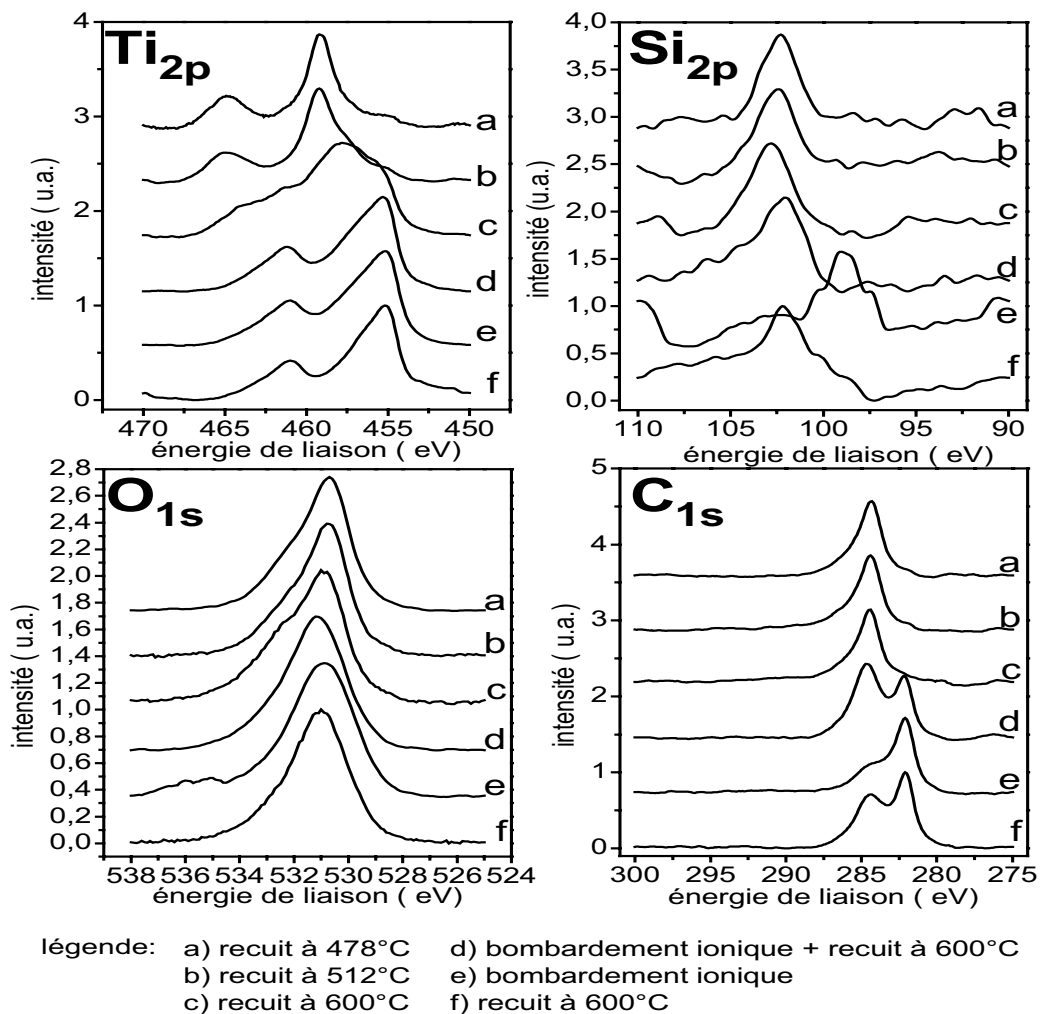


FIG. 4.21: Spectroscopie XPS de l'interface nanotube-métal.

La surface du titane d'un échantillon a été analysée après synthèse HFCVD de nanotubes, par la technique de spectroscopie de photoélectrons X (réalisée avec H. Guyot, LEPES). Les 4 graphes présentés correspondent aux spectres des niveaux 2p du titane, 1s du carbone, 1s de l'oxygène et 2p du silicium. Le spectre du cobalt n'est pas présenté ici puisqu'aucun signal visible n'a pu être détecté. Chaque courbe a été obtenue à des étapes successives de traitement de la surface : recuits sous ultra-vide à 478 (a), 512 (b) puis 600 °C (c), bombardements ioniques à l'argon avec (d) ou sans recuit à 600 °C (e) et enfin un recuit final à 600 °C (f).

Le spectre d'oxygène traduit sa présence dans l'épaisseur du titane, certainement liée à la formation de TiO₂. L'évolution du pic de carbone met en évidence la formation d'un carbure pendant le procédé HFCVD. Le pic de silicium étant fixé à la valeur du silicium oxydé, il n'y a pas formation de carbure de silicium. En revanche, le pic de titane évolue et présente un pic proche de la valeur obtenue pour du TiC ainsi qu'un épaulement associé à du TiO. Le pic le plus intense est décalé par rapport à l'énergie du carbure de titane, de même que le pic du carbone est décalé par rapport à l'énergie du carbure. Ainsi, le carbure formé est en partie oxydé et donc de la forme TiC_xO_y.

eV [27]), et le maximum au carbure de titane (donné à 454,5 eV pour TiC par [28] et à 454,7 eV par [32]). Cependant, le maximum reste décalé par rapport au pic de carbure TiC pur. De même, le pic de carbone à 282,1 eV est décalé par rapport au pic carbone dans du TiC pur (à 281,3 [29]). Ainsi, le carbure présent dans la couche est partiellement oxydé et le composé obtenu est du type TiC_xO_y .

Ainsi, après le procédé HFCVD, un carbure s'est formé au niveau de la surface du titane si bien que le contact nanotube-électrode doit avoir lieu entre ce carbure et le nanotube. La présence d'un carbure de titane au niveau du contact a démontré la capacité de ce matériau à réaliser des contacts fiables [5, 33]. Si l'on étudie la hauteur de barrière obtenue, on constate que le travail de sortie du TiC étant de 3,96 eV et celui des nanotubes de l'ordre de 5 eV [34], la barrière créée a une hauteur de l'ordre de 1 eV. Ainsi, cette barrière est conséquente et ses effets ne seront pas négligeables, contrairement au cas de contacts en palladium, lequel ayant un travail de sortie de 4,8 eV permet de réaliser des contacts ohmiques par ajustement avec le travail de sortie des nanotubes.

Nos caractéristiques d'effet de champ sont ambipolaires, même à l'air (avec toutefois une branche de type n moins marquée). La plupart des CNFET actuels sont de type p à l'air et deviennent ambipolaire après traitement et encapsulation [5, 7]. Quelques groupes seulement obtiennent des circuits ambipolaires stables à l'air [35, 36, 37, 38]. Il a été montré [5] que pour un nanotube connecté à des électrodes de titane, un recuit sous hélium suivi d'une encapsulation du circuit permet d'obtenir un circuit ambipolaire. Le recuit permet non seulement de désorber l'oxygène, mais surtout de former un carbure de titane à l'interface métal/nanotube. Le travail de sortie de ce carbure permet d'obtenir un contact avec le

niveau de Fermi positionné près du milieu du gap semiconducteur.

Le recuit qui a lieu pendant la synthèse HFCVD permet donc d'assurer l'ambipolarité des circuits.

4.2.4 Compétition de l'effet de champ avec le blocage de Coulomb

Au-dessous de 10 K, les CNFET auto-assemblés présentent une structure additionnelle dans leur caractéristique de transfert (Fig. 4.22). L'effet de champ est toujours présent dans le circuit (souligné par l'enveloppe en pointillés), mais le courant drain-source présente des pics quasi-périodiques. Ainsi, la caractéristique de transfert au niveau du seuil se présente sous forme de pics de courant dont l'amplitude augmente sous l'effet de champ qui améliore la transparence des contacts. Cette récurrence de pics de courant est caractéristique d'un transport dominé par le blocage de Coulomb (*cf.* chapitre 6) qui apparaît à basse température.

Deux modes de conduction coexistent : l'un est lié à la modulation des barrières Schottky aux contacts par la grille électrostatique, l'autre fait intervenir la répulsion électrostatique entre les électrons au sein d'îlots quantiques formés le long du nanotube qui induit un régime de blocage de Coulomb (qui sera détaillé dans le dernier chapitre). Selon le domaine de fonctionnement du circuit, l'un ou l'autre de ces régimes dominera le transport électronique [24].

La figure 4.23 montre l'évolution en température du courant I_{on} , du rapport $\frac{I_{on}}{I_{off}}$ et de la pente sous le seuil d'un CNFET dans différents régimes.

Le courant dans l'état passant sature à basse température, signe d'un transport par effet tunnel qui reste cohérent avec le modèle des barrières Schottky. Le rapport $\frac{I_{on}}{I_{off}}$

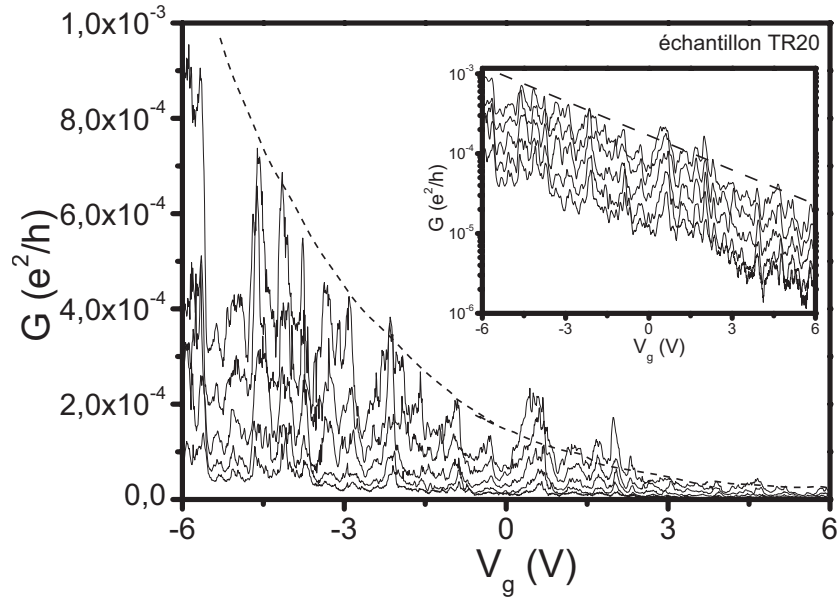


FIG. 4.22: Compétition entre le blocage de Coulomb et l'effet de champ. Conductance en fonction de la tension de grille à $4,2$ K et pour des tensions de polarisations de -10 à -2 mV par pas de 1 mV. Des pics de conductance quasi-périodiques caractéristiques du blocage de Coulomb sont visibles. L'amplitude de ces pics augmente lorsque la tension de grille devient négative. Dans ce domaine de tension, le transistor se débloque peu à peu par effet de champ, visualisé par l'enveloppe en pointillés. Il y a donc superposition du blocage de Coulomb et de l'effet de champ.

mesuré pour une large rampe en tension de grille sature également, ce qui signifie qu'au-dessous de 30 K, l'amplitude de commutation est inchangée. En revanche, si on définit des rapports de courant analogues mais mesurés pour des rampes de tension de grille plus faibles (c'est à dire que le transistor n'atteint pas la saturation), alors ces rapports diminuent au-dessous de 30 K. Ainsi, l'amplitude de commutation du transistor reste inchangée, mais la rapidité (en terme de tension de grille) de commutation diminue. Le paramètre qui permet de suivre cette efficacité de commutation est la pente sous le seuil (Fig. 4.23 b-c). On remarque que pour une faible tension de polarisation, la pente sous le seuil évolue en

température comme pour un SBFET. Cependant, au-dessous de 30 K, au lieu de saturer, elle réaugmente, signe d'une perte d'efficacité de la grille pour commuter le transistor. Par contre, pour une forte tension drain-source, S sature comme le prévoit le modèle du SBFET (représenté par l'étoile dans la figure).

A faible tension de polarisation, le circuit est extrêmement sensible à la présence de barrières de potentiel le long du nanotube qui le sectionnent en îlots par lesquels les électrons transitent un par un selon la théorie du blocage de Coulomb. Le principal obstacle au passage du courant est le blocage de Coulomb intra-tube et ce mécanisme domine le transport dans le transistor (*cf.* chapitre 6).

Pour de fortes tensions drain-source, Les électrons incidents sont suffisamment énergétiques pour ne pas être stoppés par les fluctuations de potentiel le long du nanotube. Le blocage de Coulomb est alors masqué et dominé par le comportement SBFET du circuit.

Deux régimes de transport sont donc coexistants à basse température. Selon la tension drain-source appliquée le blocage de Coulomb ou l'effet de champ domine le transport dans le circuit.

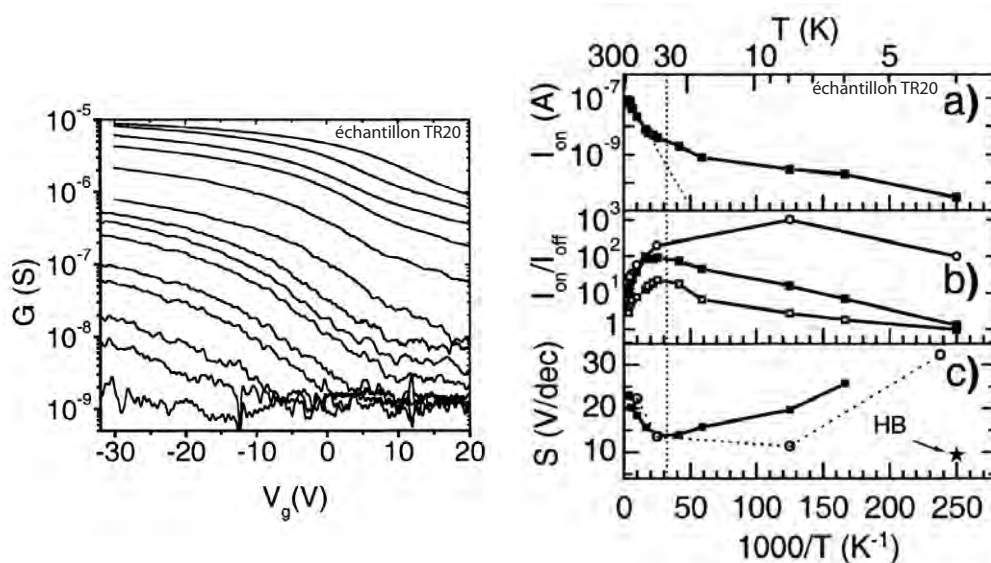


FIG. 4.23: Le CNFET à froid comme FET à barrières Schottky limité par le blocage de Coulomb.

Gauche : Dépendance en grille de la conductance G pour $V_{ds} = 5$ mV et à différentes températures (de haut en bas : 275; 245; 200; 155; 100; 60; 54; 45; 39; 24; 17; 8; 6; 4,2 K). La grille est balayée à raison de $-0,1$ V.s⁻¹. À mesure que la température diminue, l'effet de champ s'amenuise et laisse place au blocage de Coulomb.

Droite : Evolution en température des caractéristiques du CNFET :

-a : Le courant I_{on} (mesuré à $V_g = -32$ V) suit une loi d'Arrhenius au dessus de 50 K avec une hauteur de barrière effective de 16 meV, en accord avec un transport thermiquement activé.

-b : Le rapport $\frac{I_{on}}{I_{off}}$ est calculé pour différentes rampes en grille ((\square) $V_{ds} = 5$ mV, $I_{on(off)}$ mesuré en -32 (+20) V; (\blacksquare) $V_{ds} = 5$ mV, $I_{on(off)}$ mesuré en -32 (+20) V; (\circ) $V_{ds} = 100$ mV, $I_{on(off)}$ mesuré en -80 (+70) V. Ces différents rapports traduisent l'effet de champ et la vitesse de déblocage du circuit. À basse température, tous diminuent, mettant en évidence la disparition progressive de l'effet de champ.

-c : Evolution de S pour différentes tensions drain-source : (\blacksquare) 5 mV, (\circ) 100 mV, (\star) 400 mV. S diminue lorsque la température baisse jusqu'à 30 K. En revanche il ne sature pas à plus basse température, mais réaugmente du fait du blocage de Coulomb, sauf pour des valeurs de tension drain-source situées au-delà du gap de Coulomb (étoile HB pour "High Bias"). Pour une forte tension de polarisation, le blocage de Coulomb est peu visible et S sature à basse température.

Le transport dans le SBFET est modifié à basse température en raison du blocage de Coulomb qui domine l'effet de champ.

4.3 Conclusion

Les transistors à effet de champ à nanotubes de carbone sont les premiers circuits d'électronique moléculaire à avoir été étudiés en profondeur par de nombreuses équipes. Ces circuits ne suivent pas le comportement du MOSFET, mais se comportent comme des transistors à barrière Schottky dominés par un transport par effet tunnel thermiquement activé. Ces barrières Schottky sont déterminées par la nature du métal de l'électrode.

Nos CNFET suivent ce comportement et la formation de barrières Schottky à l'interface métal-nanotube est réalisée pendant croissance des nanotubes. Le procédé HFCVD assure une bonne connection des nanotubes et la réalisation de contacts symétriques sur nos circuits. De plus, la modification des métaux lors de la synthèse assure la formation d'un carbure qui permet de réduire la résistance des contacts.

A basse température, nos circuits évoluent progressivement d'un régime dominé par l'effet de champ vers un régime de blocage de Coulomb dont il sera discuté en détail au chapitre 6.

De plus, l'effet de champ observé dans nos CNFET s'est révélé être très sensible à la configuration du voisinage des nanotubes pouvant induire des effets de transfert de charge dont il est question dans le chapitre suivant.

Bibliographie

- [1] Sze, S. M. *Physics of semiconductor devices*. Wiley, New York, (1981).
- [2] Tans, S. J., Verschueren, A. R. M., and Dekker, C. *Nature* **393**, 49–52 (1998).
- [3] Martel, R., Schmidt, T., Shea, H. R., Hertel, T., and Avouris, P. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2447–2449 (1998).
- [4] Bachtold, A., Hadley, P., Nakanishi, T., and Dekker, C. *Science* **294**, 1317–1320 (2001).
- [5] Martel, R., Derycke, V., Lavoie, C., Appenzeller, J., Chan, K. K., Tersoff, J., and Avouris, P. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 256805 (2001).
- [6] Derycke, V., Martel, R., Appenzeller, J., and Avouris, P. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2773–2775 (2002).
- [7] Derycke, V., Martel, R., Appenzeller, J., and Avouris, P. *Nano Lett.* **1**, 453 (2001).
- [8] Freitag, M., Radosavljević, M., Zhou, Y., and Johnson, A. T. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3326 (2001).
- [9] Dürkop, T., Getty, S. A., Cobas, E., and Fuhrer, M. S. *Nano Lett.* **4**, 35 (2004).
- [10] Javey, A., Guo, J., Wang, Q., Lundstrom, M., and Dai, H. *Nature* **424**, 654–657 (2003).

- [11] Javey, A., Kim, H., Brink, M., Wang, Q., Ural, A., Guo, J., McIntyre, P., McEuen, P. L., Lundstrom, M., and Dai, H. *Nature Materials* **1**, 241–246 (2002).
- [12] Javey, A., Guo, J., Farmer, D. B., and D. Wang, Q. W., Gordon, R. G., Lundstrom, M., and Dai, H. *Nano Lett.* **4**, 447 (2004).
- [13] Li, S., Yu, Z., Yen, S.-F., Tang, W. C., and Burke, P. J. *Nano Lett.* **4**, 753 (2004).
- [14] Collins, P. G., Bradley, K., Ishigami, M., and Zettl, A. *Science* **287**, 1801–1804 (2000).
- [15] Appenzeller, J., Knoch, J., Derycke, V., Martel, R., Wind, S., and Avouris, P. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 126801 (2002).
- [16] Kinéev, P. *La physique des semiconducteurs*. MIR, Moscou, (1975).
- [17] Tersoff, J. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 465 (1984).
- [18] Léonard, F. and Tersoff, J. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5174 (1999).
- [19] Léonard, F. and Tersoff, J. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4693 (2000).
- [20] Heinze, S., Tersoff, J., Martel, R., Derycke, V., Appenzeller, J., and Avouris, P. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 106801 (2002).
- [21] Heinze, S., Tersoff, J., and Avouris, P. Onassis foundation science lectures : The nanotechnology revolution, (2004).
- [22] Wind, S. J., Appenzeller, J., and Avouris, P. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 058301 (2003).
- [23] Marty, L., Naud, C., Chaumont, M., Bonnot, A. M., Fournier, T., and Bouchiat, V. In *2003 Third IEEE conference on nanotechnology : IEEE NANO 2003*, volume 2, 240, (2003).
- [24] Marty, L., Bouchiat, V., Naud, C., Chaumont, M., Fournier, T., and Bonnot, A. M. *Nano Lett.* **3**, 1115–1118 (2003).

- [25] Appenzeller, J., Radosavljević, M., Knoch, J., and Avouris, P. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 048301 (2004).
- [26] García-Méndez, M., Castellón, F. F., Hirata, G. A., Farías, M. H., and Beamson, G. *Appl. Surf. Sc.* **161**, 61 (2000).
- [27] Wee, A. T. S., Huan, A. C. H., Osipowicz, T., Lee, K. K., Thian, W. H., Tan, K. L., and Hogan, R. *Thin Solid Films* **283**, 130 (1996).
- [28] Phase, D. M. and Sathe, V. *J. Phys. D : Appl. Phys.* **37**, 1696 (2004).
- [29] Kim, H. I., Frantz, P., and Didziulis, S. V. *Surf. Sc.* **543**, 103 (2003).
- [30] Chen, W., Loh, K. P., Xu, H., and Wee, A. T. S. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 281 (2004).
- [31] Fouad, O. A., Yamazato, M., Era, M., Nagano, M., Hirai, T., and I.Usui. *J. Cryst. Growth* **234**, 440 (2002).
- [32] Baek, S. H., Mihec, D. F., and Metson, J. B. *Int. J. Mod. Phys. B* **17**, 1127 (2003).
- [33] Zhang, Y., Ichihashi, T., Landree, E., Nihey, F., and Iijima, S. *Science* **285**, 1719 (1999).
- [34] Zhao, J., Han, J., and Lu, J. P. *Phys. Rev. B* **65**, 193401 (2002).
- [35] Park, J. and McEuen, P. L. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1363 (2001).
- [36] Radosavljevic, M., Freitag, M., Thadani, K. V., and Johnson, A. T. *Nano Lett.* **2**, 761 (2002).
- [37] Babić, B., Iqbal, M., and Schönenberger, C. *Nanotechnology* **14**, 327 (2003).
- [38] Shimada, T., Sugai, T., Ohno, Y., Kishimoto, S., Mizutani, T., Yoshida, H., Okazaki, T., and Shinohara, H. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2412–2414 (2004).

Chapitre 5

Transfert et détection de charges dans les CNFET

L'analyse développée dans le chapitre précédent nous a permis de déterminer que les transistors à nanotubes de carbone auto-assemblés se comportent comme des transistors à barrières Schottky. L'effet de champ observé provient alors de la modification de la barrière au contact métal/nanotube sous l'effet de l'application d'un champ électrique. Au-delà d'un champ électrique critique correspondant à la tension seuil appliquée sur la grille, cette barrière devient suffisamment étroite pour que les électrons puissent la traverser par effet tunnel.

Cependant la tension seuil appliquée sur la grille est une grandeur globale qui ne traduit qu'indirectement la valeur du champ local nécessaire pour débloquer la barrière Schottky. Des effets de décalage et d'écrantage créés par des transferts de charges dans le diélectrique entre l'électrode de grille et le nanotube entrent en jeu. L'adsorption d'espèces

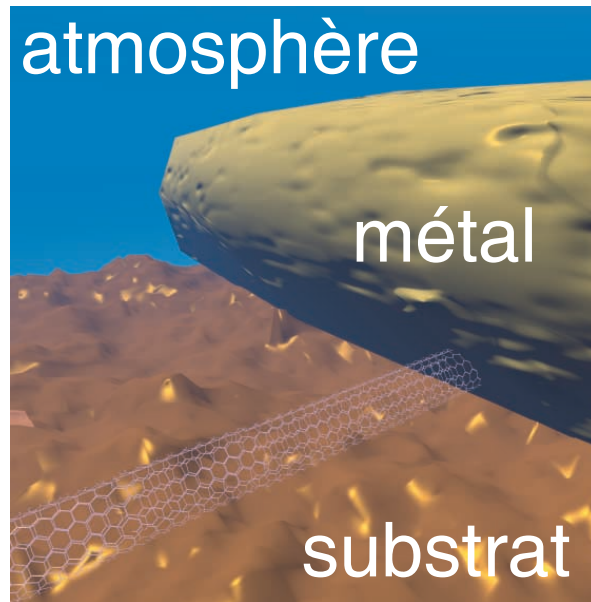


FIG. 5.1: Zone active du transistor à nanotube de carbone.

Les caractéristiques d'effet de champ des CNFET proviennent de la nature de l'interface métal/nanotube : la hauteur de la barrière Schottky au contact détermine les propriétés de commutation du dispositif. Cependant celle-ci peut être modifiée du fait de la présence d'espèces gazeuses adsorbées sur le nanotube au niveau du contact. D'autre par, les caractéristiques d'effet de champ sont également dépendantes d'effets de transfert de charges entre le nanotube et le substrat.

chimiques au voisinage du contact métal/nanotube est également déterminante. Nous allons voir dans ce chapitre que cette tension seuil ainsi que les propriétés d'effet de champ de nos dispositifs dépendent grandement de l'environnement local du nanotube. Si l'effet de champ dans les CNFET est déterminé par la nature du contact métal/nanotube, celui-ci est modifié par les interactions entre le nanotube de carbone et le substrat ou encore les espèces adsorbées (Fig. 5.1). La zone active du transistor est le contact métal/nanotube qui est de taille nanométrique. La modification contrôlée de cette zone va permettre de mieux cerner les phénomènes mis en jeu et de réaliser des circuits de type mémoire.

5.1 Sensibilité des CNFET à l'environnement local

5.1.1 Influence de l'atmosphère

Nous avons suivi l'évolution de la conductance du circuit en fonction de la composition de l'atmosphère environnante. Nous avons soumis nos CNFET à une variation du taux d'oxygène et d'humidité (Fig. 5.2). Après avoir été stocké plusieurs jours sous une atmosphère d'azote pur, une remise à l'air progressive entraîne une augmentation de la conductivité du circuit de 50% sous l'effet de l'adsorption d'eau et d'oxygène.

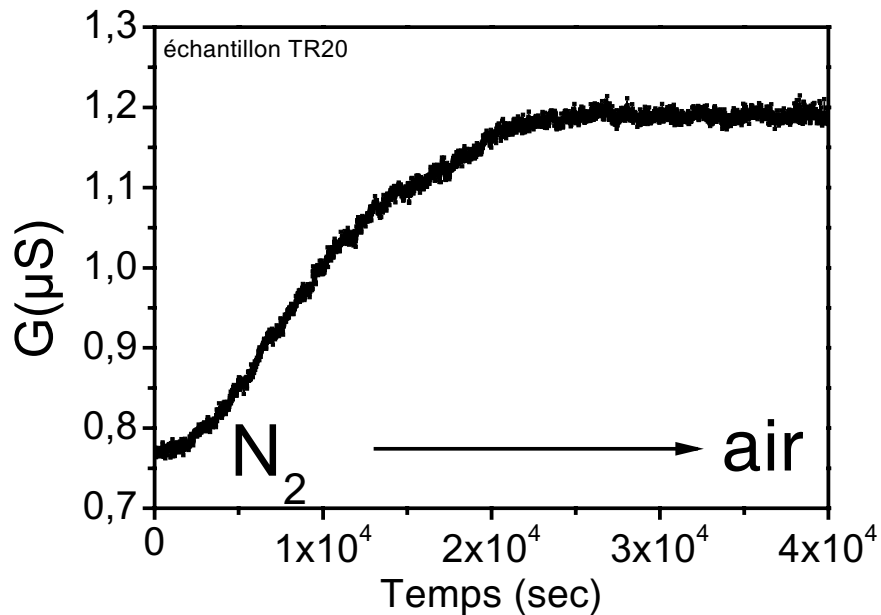


FIG. 5.2: Modification de la conductance par l'environnement gazeux. L'influence de la composition de l'atmosphère est mesurée à pression ambiante. La conductance est tracée en fonction du temps pour une entrée d'air à flux constant dans une enceinte initialement remplie d'azote pur depuis plusieurs jours. La conductance augmente de 50% sous l'effet de l'oxygène et de l'eau qui s'adsorbent sur le nanotube. Ces adsorbats modifient l'effet de champ et décalent la tension seuil vers des valeurs plus positives.

Dans un premier temps, le caractère majoritairement p des CNFET a été attribué au dopage induit par l'oxygène [1]. Il a en fait été mis en évidence que les adsorbats ne se comportent pas comme des dopants pour les nanotubes [2, 3]. En effet, il apparaît que ces espèces modifient non pas la structure de bandes le long du nanotube, mais la jonction métal/nanotube. La concentration en oxygène décale le niveau de Fermi au niveau du contact, ce qui entraîne une modification de la hauteur de la barrière Schottky.

Nous avons vu au chapitre 2 que les caractéristiques de transfert de nos CNFET sont souvent de type ambipolaire, et au chapitre 3 que le procédé HFCVD entraîne la formation de carbure de titane au niveau des électrodes. La présence de ce carbure pourrait justifier la nature ambipolaire de nos circuits. En revanche, cette ambipolarité disparaît usuellement à l'air sous l'influence des adsorbats accepteurs qui modifient les barrières Schottky [3].

Dans notre cas, l'effet de champ à l'air n'est plus tout à fait symétrique, mais la branche de type n persiste. Nous avons vu au chapitre 1 qu'il se peut que le nanotube connecté aux électrodes soit à double parois. Si cela est le cas, une hypothèse justifiant l'ambipolarité à l'air serait que les adsorbats modifient la jonction entre le métal et le tube extérieur, mais que le nanotube central soit suffisamment éloigné des adsorbats pour que leur influence soit réduite et que le tube central conserve son niveau de Fermi au milieu du gap. Ainsi le transport électronique à travers ce tube serait moins affecté par l'environnement gazeux.

5.1.2 Dopage par fonctionnalisation physico-chimique

L'influence de charges en surface de la silice est mis en évidence par un traitement chimique de la surface de l'oxyde de grille (Fig. 5.3). Le circuit est plongé pendant une heure dans une solution d'AminoPropylTriethoxySilane (APTS) à 1% dans H₂O. Ce composé réagit avec la silice pour former une couche d'aminosilanes chargée positivement [4]. Suite à ce traitement, deux effets sont visibles : un décalage de la tension seuil vers les valeurs positives et une augmentation de I_{on} pour la branche n qui s'accompagne d'une baisse de I_{on} pour la branche p . Le circuit présente ainsi un effet de champ dont la branche de type n est plus marquée qu'auparavant (contrairement à la branche de type p). La tension de grille effective vue par le circuit est donc décalée vers les valeurs positives du fait de la présence de ces charges positives en surface. L'effet de la densité de charges en surface de la silice est donc analogue à celui d'un dopage de type n du circuit.

Ainsi, la composition de l'atmosphère influence l'effet de champ dans les CNFET. La présence d'espèces adsorbées modifie les barrières de contact et donc les caractéristiques de l'effet de champ. De plus, la présence de charges au voisinage du nanotube suffit à modifier sa caractéristique de transfert. Ainsi, le comportement des CNFET dépend essentiellement de la nature de l'interface métal/nanotube. Cette propriété fait des CNFET des candidats possibles pour la réalisation de capteurs. Cependant, l'hystérésis doit pour ce type d'application être bien comprise et maîtrisée.

La zone de contact, de dimensions nanométriques, régit les propriétés des CNFET. De plus, nous allons voir dans la suite que l'effet de champ est également modifié par des effets de transfert de charges entre le nanotube et le substrat.

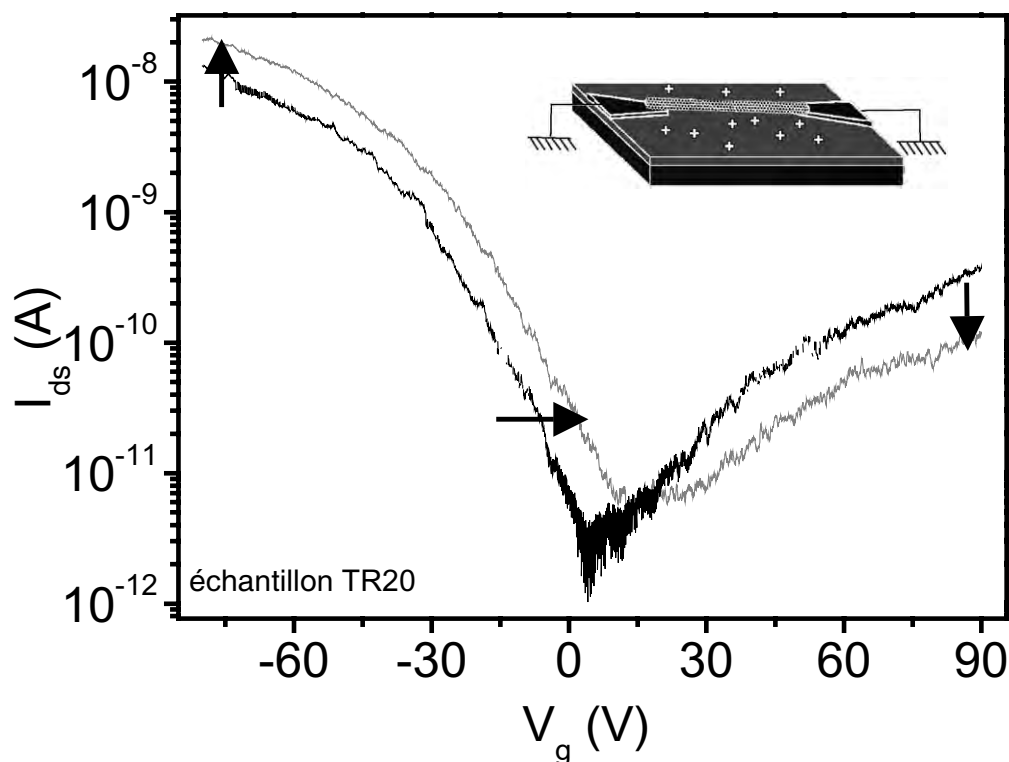


FIG. 5.3: Influence du traitement à l'APTS (AminoPropylTriethoxySilane) sur l'effet de champ.

La caractéristique de transfert a été mesurée à 4,2 K pour $V_{ds} = 2$ V et V_g balayant des tensions entre +90V et -80 V (comme l'indiquent les flèches) à une vitesse de -15 mV.s⁻¹. La caractéristique après traitement (en gris) est obtenue après une heure d'immersion dans une solution d'APTS dilué à 1% dans l'eau. Ce traitement induit une modification de l'effet de champ mais pas de l'hystérésis. Le courant I_{on} augmente pour la branche p et diminue pour la branche n, de plus, la tension seuil est décalée vers les valeurs positives. L'APTS induit une densité de charge positive en surface de la silice (voir encart) qui entraîne un décalage du champ effectif vu par le nanotube. Ce traitement induit donc un dopage de type p plus marqué sur le circuit. Le même effet est obtenu à température ambiante mais, le rapport $\frac{I_{on}}{I_{off}}$ étant plus faible, le décalage des courbes est de plus faible amplitude.

5.2 Transfert de charges entre le nanotube et son environnement

5.2.1 Hystérésis de la transconductance

L'effet de champ dans les CNFET repose sur un principe électrostatique. L'application d'une tension sur l'électrode de grille entraîne une distribution de charges à l'interface grille-oxyde de grille et sa distribution image à l'interface oxyde de grille-nanotube, le diélectrique de grille se trouve donc polarisé électriquement. Ainsi, pour une tension de grille négative, une densité de charge positive est créée sous le nanotube, et notamment au niveau des contacts nanotube-métal. Cette charge décale les niveaux d'énergie et modifie le profil de la barrière métal/nanotube. Dans ces conditions, la tension seuil à partir de laquelle le transistor est débloqué dépend du profil de la barrière de contact et de la capacité de grille.

Cependant, pour un circuit donné, la figure 5.4 montre que les caractéristiques de l'effet de champ dépendent d'autres paramètres encore. En effet, la conductance d'un CNFET dépend du sens de balayage de la tension de grille. Il apparaît un décalage entre les tensions seuil obtenues en appliquant des tensions de grille croissante et décroissante. Il en résulte un cycle d'hystérésis de la transconductance pour chaque branche de la caractéristique de transfert. Cette hystérésis peut être caractérisée par sa largeur ΔV_{th} définie pour chaque branche comme la largeur à mi-hauteur du cycle dans une représentation semi-logarithmique, donc correspondant aux deux points :

$$\log I = \frac{1}{2} (\log I_{on} - \log I_{off}). \quad (5.1)$$

Par convention, ΔV_{th} prend une valeur positive lorsque le cycle d'hystérésis "tourne" dans le

sens horaire et négative sinon. Cette hystérésis est présente pour tous les échantillons bruts que nous avons testés et dépend entre autres de l'amplitude et de la vitesse de balayage de la tension de grille.

Deux types de cycles d'hystérésis sont observés. Dans le premier cas, la transconductance $g_m = \frac{\partial I_{ds}}{\partial V_g}$ présente une discontinuité au point de changement de sens de balayage de la tension de grille V_g (Fig. 5.4 et 5.7). Le courant I_{ds} chute alors brutalement de plusieurs décades après inversion du sens de balayage. Dans l'autre configuration, la pente de la transconductance est continue et les variations de courant sont progressives (Fig. 5.3, 5.10 et 5.5 c). Ces comportements différents peuvent également apparaître sur un même échantillon selon la température ou la configuration de la grille (Fig. 5.9, 5.5 a et b). Nous allons voir que ces deux configurations correspondent à des mécanismes de transfert de charges différents.

5.2.2 Effets d'écrantage de la grille

Ce phénomène d'hystérésis est lié à un effet d'écrantage des charges induites par la tension de grille par des charges présentes entre le nanotube et la grille [5]. En effet, lorsque la tension de grille est balayée en décroissant (resp. croissant), tout se passe comme si la tension effective appliquée était inférieure (resp. supérieure) à la tension réelle : ainsi la saturation de la branche p a lieu à une tension de grille supérieure à celle obtenue pour V_g croissant. Pour une tension de grille décroissante et négative, une densité de charges négatives est transférée et s'accumule au niveau du nanotube. Ceci conduit à un champ électrique effectif plus faible que celui correspondant à la tension de grille appliquée et donc à un déblocage plus progressif du circuit. Le transfert de charges dépend du sens de balayage

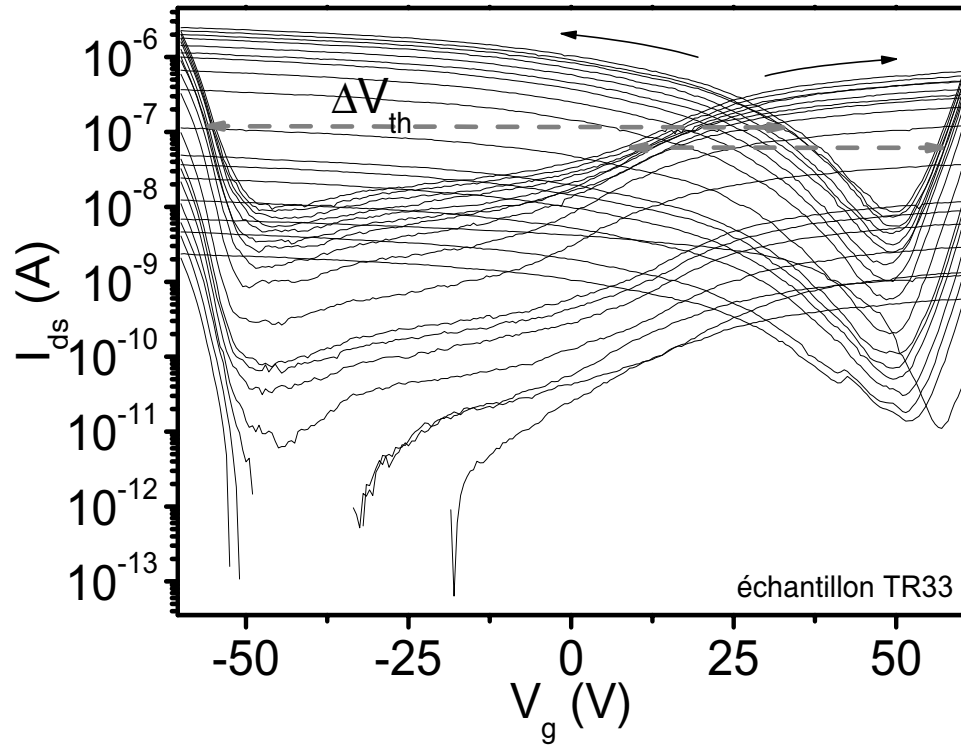


FIG. 5.4: Comportement hystérique des CNFET auto-assemblés.

Les caractéristiques de transfert ont été mesurées à $T = 300$ K, sous un vide de 10^{-6} mbar et pour des tensions drain-source allant de 1 mV à 5 mV par pas de 2 mV, puis de 10 mV à 40 mV par pas de 10 mV et de 100 mV à 1,9 V par pas de 200 mV. La tension de grille en configuration de grille arrière balaye des tensions de +60 V à -60 V, ou l'inverse comme le montrent les flèches, à une vitesse de 55 mV.s^{-1} . On retrouve le caractère ambipolaire du circuit avec une tendance p plus marquée. Le courant I_{off} augmente avec V_{ds} . Ces caractéristiques sont liées à la présence de barrières Schottky au niveau des contacts. De plus, les caractéristiques dépendent du sens de balayage de la tension de grille : les tensions seuil sont décalées entre un aller et le retour. La largeur de l'hystérésis est reportée par les flèches (en pointillés) sur le graphe et vaut $\Delta V_{thp} = -87,8$ V pour la branche de type p et $\Delta V_{thn} = +48,0$ V pour la branche de type n. Il apparaît une hystérésis très reproductible d'une tension de polarisation à l'autre : ΔV_{th} est sensiblement le même pour toutes les courbes et ne dépend donc pas de V_{ds} .

de la grille et induit la présence d'un cycle d'hystérésis dans la caractéristique de transfert.

Dans les dispositifs électroniques, de tels effets d'écrantage peuvent avoir plusieurs origines :

- des pièges de charges à l'interface nanotube-SiO₂
- des pièges de charges dans l'oxyde de grille
- des ions mobiles
- des adsorbats.

Ces différents défauts dans le circuit peuvent induire localement :

- des dipôles : ils s'orientent instantanément le long des lignes du champ appliqué et viennent induire un champ local qui s'oppose au champ de la grille,

- des charges mobiles : sous l'effet du champ appliqué, elle se déplacent et s'accumulent aux interfaces, induisant une densité locale de charges écrantant l'effet de grille,

- des charges statiques : ce sont des charges retenues dans des pièges de surface ou de volume de l'oxyde. Le transfert de ces charges vers ou hors des pièges n'a lieu qu'au delà d'un certain champ seuil. La charge et la décharge des pièges ne sont pas réversibles et induisent une hystérésis dans l'écrantage du champ.

Selon le signe et la nature des charges en jeu, l'écrantage sera différent. Ainsi, le sens de rotation de l'hystérésis nous donne accès au mécanisme mis en jeu [6, 7, 8, 9]. Dans notre cas (Fig. 5.4), la branche de type *p* est en avance pour V_g décroissant (la branche

de type p "tourne" dans le sens trigonométrique), ce qui signifie qu'après avoir balayé des tensions de grille négatives, la tension seuil est décalée vers les valeurs négatives. Ceci est caractéristique d'une injection de charges positives dans les pièges [6].

Détaillons le mécanisme en jeu pour la branche de type p : au fur et à mesure que V_g balaye des tensions négatives, des trous sont extraits du nanotube par le champ électrique ainsi créé, et sont injectés dans les pièges de charge. Ces trous induisent une densité de charge positive qui écranterait partiellement le champ électrique, ralentissant la saturation du circuit et décalant la tension seuil de l'effet de champ vers les valeurs négatives. Ainsi, la transconductance dans la zone de déblocage est réduite.

Lorsque V_g change de sens de balayage, la distribution de trous précédente écranterait toujours le champ, si bien que la tension de grille effective est supérieure à sa valeur réelle. Il en résulte que la tension seuil est décalée vers les valeurs négatives de tension de grille : le blocage du circuit apparaîtra à une tension plus faible que n'était apparu le déblocage. De plus, au fur et à mesure que V_g augmente, les pièges se vident, les charges mobiles se réorganisent et l'écrantage par les trous s'amenuise, si bien que la pente au niveau du seuil paraît plus forte. Ceci permet de visualiser le mécanisme d'hystérésis dans la configuration où la transconductance est continue.

En revanche, lorsque la transconductance présente un point de rebroussement lors du changement du sens de balayage de la grille, le blocage du circuit est très brutal (Fig. 5.4). Tout se passe comme si la tension seuil effective était encore inférieure aux tensions de grille atteintes en extrémité de courbe : le circuit transite vers son état bloqué très rapidement. Ces phénomènes restent encore mal compris et semblent être sensibles à la

dérivée temporelle du champ électrique (comme cela sera vu lors de l'étude de phénomènes transitoires).

Pour la branche de type n , le principe est le même, seuls les signes des tensions et des porteurs de charges changent. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons étudié l'effet de champ dans diverses conditions atmosphériques et de température.

5.2.3 Inversion du cycle par effet électrostatique

L'hystérésis est donc un phénomène d'origine électrostatique lié à des extractions de charge par un champ électrique. Il est donc possible de modifier cette hystérésis en adaptant la géométrie de la grille. Ainsi, les circuits ont été encapsulés dans du parylène pour réaliser une grille supérieure (*cf* chapitre 2). Un avantage de cette encapsulation est que le parylène est un matériau imperméable aux gaz, ce qui permet de supprimer la variabilité du circuit en fonction des modifications atmosphériques. De plus, la présence d'une seconde grille permet de modifier le cycle d'hystérésis (Fig. 5.5).

Selon la grille employée, le cycle d'hystérésis n'a pas le même sens de rotation. En effet, inverser la polarisation des grilles revient à inverser le sens du champ électrique et donc le signe des charges au voisinage du nanotube. De plus, la densité de charges à l'interface nanotube/parylène est inférieure à celle à l'interface nanotube/silice [10] : l'utilisation du parylène comme oxyde de grille induit une asymétrie entre les deux grilles (Fig. 5.6) et donc un comportement différent selon la polarisation de celles-ci. Il en résulte une inversion du sens du cycle d'hystérésis. La répartition locale des charges en fonction de la polarisation reste encore à étudier en détail. Si maintenant les deux grilles sont polarisées avec la même tension (Fig. 5.5 c), on observe une meilleure saturation du circuit et une diminution de

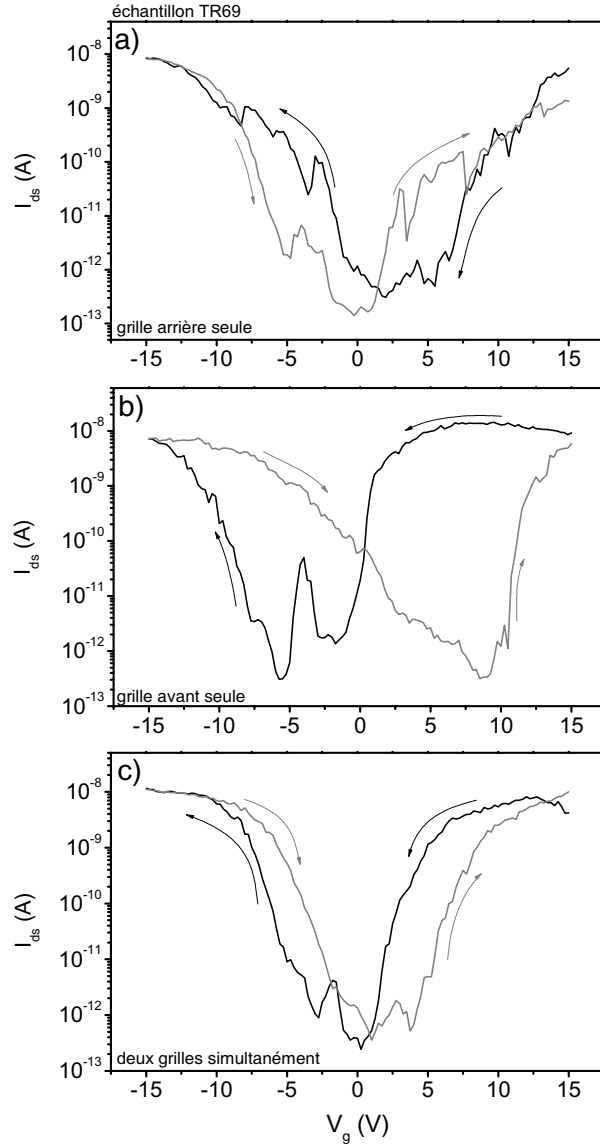


FIG. 5.5: Contrôle électrostatique de l'hystérésis.

L'hystérésis a été mesurée à $T = 300\text{ K}$, pour $P=10^{-6}\text{ mbar}$ et dans différentes configurations de grille.

a) en configuration grille arrière : la branche de type p tourne dans le sens trigonométrique avec une largeur $\Delta V_{thp} = -4,6\text{ V}$, et celle de type n dans le sens horaire avec une largeur $\Delta V_{thn} = +3,5\text{ V}$.

b) en configuration grille supérieure : cette fois les sens de rotation sont inversés et la largeur de l'hystérésis est $\Delta V_{thp} = +9,8\text{ V}$ et $\Delta V_{thn} = -8,5\text{ V}$. Nous attribuons cette grande largeur aux traitements de surface qui induisent des impuretés à l'interface nanotube-parylène.

c) en polarisant simultanément les deux grilles : le sens de rotation est analogue au cas b, avec une largeur $\Delta V_{thp} = +3\text{ V}$ et $\Delta V_{thn} = -3\text{ V}$. On remarque que les plateaux de saturation sont mieux marqués et l'hystérésis moins large.

Le sens de rotation dépend du signe des charges injectées dans l'oxyde et peut donc être inversé en inversant le sens du champ électrique appliqué. Il est de plus possible en polarisant les deux grilles de réduire la charge totale piégée au voisinage du nanotube et donc de réduire l'hystérésis.

la largeur de l'hystérésis. Ainsi la géométrie et l'adressage des grilles permet de modifier l'hystérésis et pourrait permettre de le réduire.

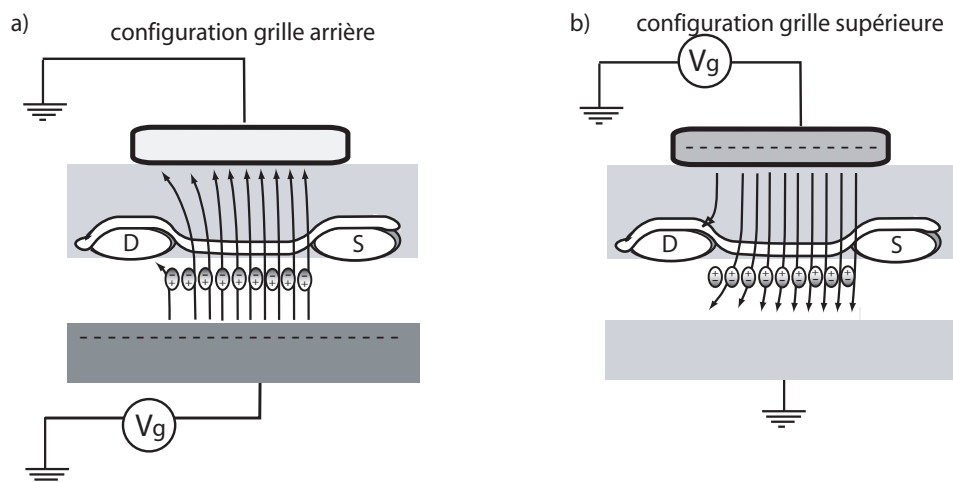


FIG. 5.6: Asymétrie des charges à l'interface nanotube-silice selon la configuration de grille.
 a) La grille est polarisée par une tension négative et la grille supérieure est à la masse. Les dipôles et charges piégées dans la silice s'organisent de sorte qu'il apparaît une densité de charges négatives au voisinage du nanotube. Sont représentés sur le schéma les dipôles présents à l'interface qui s'orientent selon les lignes de champ.
 b) Cette fois c'est la grille supérieure qui est polarisée par une tension négative. Du fait de la faible densité de charges dans le parylène, il apparaît une dissymétrie du système, si bien que cette fois la densité de charges à l'interface est positive. L'effet électrostatique sur le nanotube est donc inverse du cas précédent.

5.2.4 Nature des charges en jeu

Influence des adsorbats

Nous avons vu que le nanotube est sensible à la présence d'adsorbats gazeux au niveau des contacts. De même, les molécules d'eau qui se fixent en surface semblent participer au phénomène d'hystérésis [11].

Nous avons étudié la modification des caractéristiques des circuits lorsque l'on désorbe ces espèces par pompage (Fig. 5.7). On constate, au fur et à mesure de la désorption

que le circuit présente une caractéristique de transfert de plus en plus symétrique en n et p correspondant à un effet de champ ambipolaire. L'effet du pompage est donc de

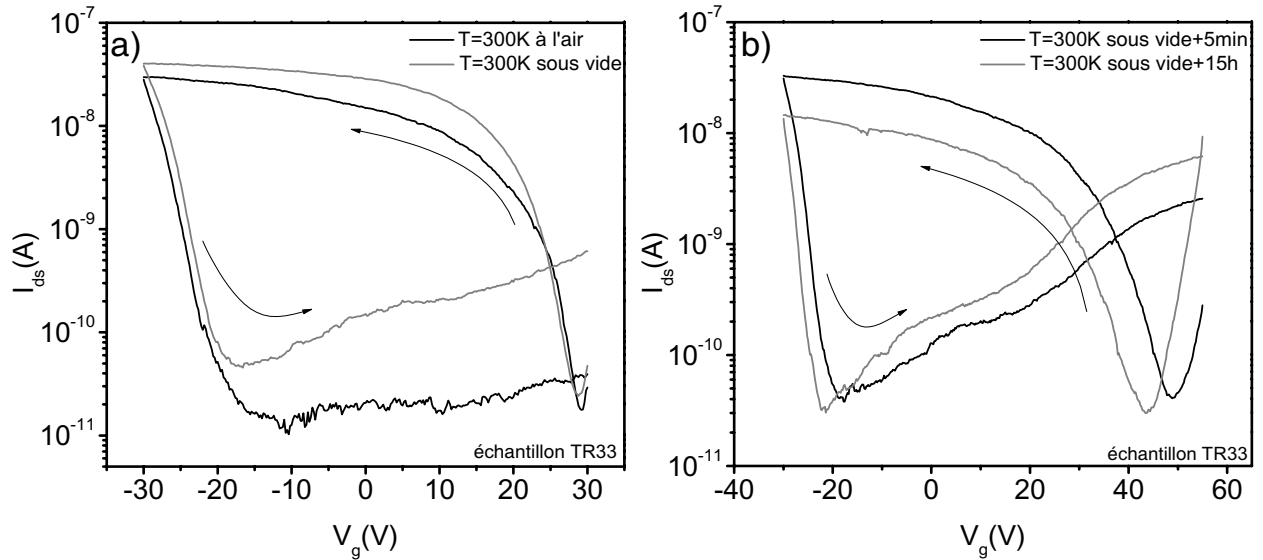


FIG. 5.7: Influence de la pression sur l'hystérésis.

L'hystérésis est tracée pour un même échantillon à température ambiante, pour $V_{ds} = 25$ mV.

a) pour une pression de 1 bar (noir) et de 10^{-6} mbar (gris), la grille variant entre ± 30 V à ± 100 mV.s $^{-1}$. La largeur de l'hystérésis passe de -48,5 V à -47,1 V.

b) pour une pression de 10^{-6} mbar, la grille variant entre +55 et -30 V à ± 110 mV.s $^{-1}$. La mesure a été réalisée quelques minutes après avoir atteint le vide limite (noir) et après 15h de pompage (gris). La largeur de l'hystérésis passe de -62,0 V à -48,5 V.

Après pompage, la branche de type n devient plus visible et la tension seuil est décalée vers les valeurs négatives. Au bout de 15 heures de pompage, le courant I_{on} est abaissé côté p et augmenté côté n . Globalement, la caractéristique évolue vers une ambipolarité plus marquée. Ceci est lié à la désorption d'espèces telles que l'eau et l'oxygène dont le pouvoir de dopage de type p sur les nanotubes est connu ([1]). De plus, l'hystérésis diminue lentement [11], mais sature à une valeur finie. En revanche, l'hystérésis évolue peu, signe qu'elle n'est pas due majoritairement à la présence d'espèces adsorbées.

supprimer le dopage induit par les adsorbats (si tant est que le pompage permet de les faire désorber) et de tendre vers un effet de champ ambipolaire. D'autre part, l'hystérésis n'est pas annulée par ce traitement, signe que dans notre cas les espèces adsorbées ne sont

pas l'origine principale de l'hystérésis.

Effets transitoires

D'autre part, il est frappant de constater sur ces courbes d'hystérésis le fort angle formé aux points de changement du sens de balayage de la tension de grille (représenté par les flèches sur la figure 5.9). Ces points de rupture de pente traduisent une redistribution très rapide des charges qui écrantent la grille. Ces effets transitoires traduisent des effets d'écrantages dynamiques encore mal compris et visibles sur les mesures en fonction du temps (Fig. 5.8).

A chaque changement de la tension de grille, le point de fonctionnement se déplace le long du cycle d'hystérésis (comme le montrent les flèches sur la figure) et le courant présente un régime transitoire de temps caractéristique d'environ 260 ms. Cet effet est lié à la réorganisation

des charges au voisinage du nanotube. Ces effets de charges participent au phénomène d'hystérésis. Ces effets transitoires, visibles sur la figure 5.8 pour des tensions de grille positives, peuvent aussi avoir lieu lorsque l'on applique une tension de grille positive (Fig. 5.13). Cependant, on observe que la stabilisation du système est atteinte pour des valeurs de courant différentes selon la tension de grille appliquée. Ceci montre que les effets de charges transitoires ne sont pas les seuls mécanismes à l'origine de l'hystérésis.

Hystérésis à basse température

Si l'on refroidit le circuit, on constate plusieurs modifications de la caractéristique de transfert (Fig. 5.9). Au niveau de l'hystérésis, on remarque que celle-ci est toujours

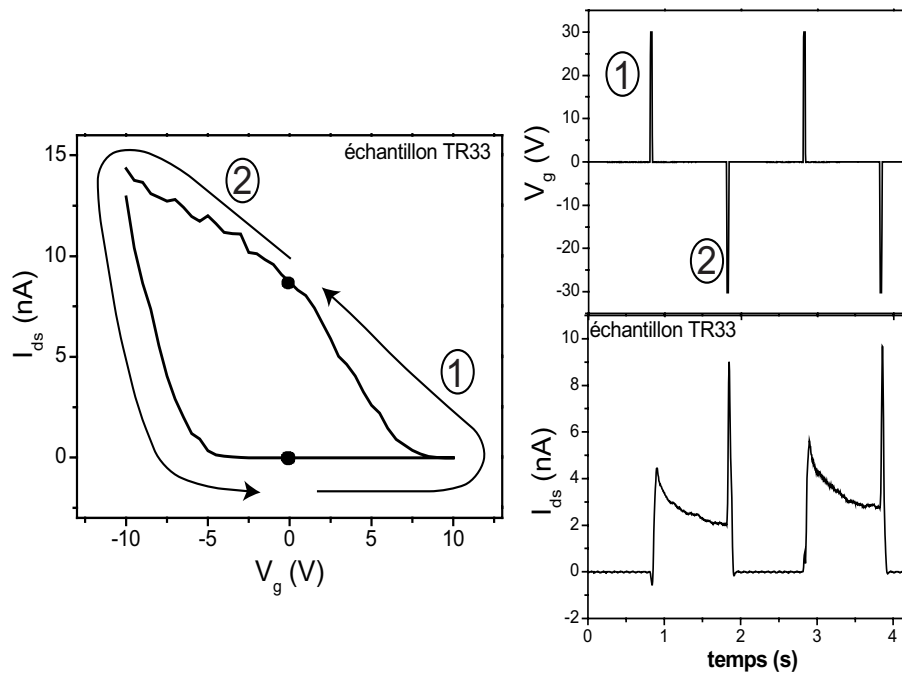


FIG. 5.8: Effets de charges transitoires.

L'effet de grille est étudié de manière dynamique : des impulsions de tensions de grilles alternativement de ± 25 V, de 25 ms de long et espacés d'une seconde sont appliqués sur la grille arrière à l'air. Le CNFET, qui présente une caractéristique de transfert de type p (représentée à gauche pour $V_{ds} = 50$ mV) est soumis à une tension drain-source de 100 mV. Le courant mesuré présente des paliers à chaque impulsion : par effet de champ, l'impulsion de grille fait transiter le circuit d'une branche du cycle d'hystérésis à l'autre (comme indiqué par les flèches). On remarque qu'à chaque nouveau point de fonctionnement, le courant présente un régime transitoire avant de se stabiliser. Le temps caractéristique moyen de cette stabilisation est $\tau = 261 \pm 9$ ms. Ce régime transitoire est lié à la réorganisation de charges mobiles au voisinage du nanotube.

visible à basse température et est fortement réduite : la largeur de l'hystérésis, de $\Delta V_{thp} = -144$ V à 300 K, devient égale à -28 V à 1 K. Cette persistance exclut une interprétation uniquement en terme de redistribution d'ions mobiles [12, 13], puisque leur mouvement est gelé à cette température [7]. Ceci se traduit par une diminution visible de la rupture de pente au changement du sens de balayage, signe d'une diminution de la contribution d'effets transitoires de mouvements de charges. Ainsi, cette hystérésis à basse température s'explique à partir d'un mécanisme de piégeage de charges par des pièges fixes tels que des défauts dans la silice ou des pièges d'interface [14].

Si l'on refroidit encore le circuit jusqu'à atteindre de très basses températures (ici, 32 mK) (Fig. 5.10), on constate alors que l'hystérésis est toujours présent, mais change de sens de rotation entre $T = 4,2$ K et 32 mK. Ceci traduit la domination du mécanisme de piégeage par injection de charges dans l'oxyde par un autre mécanisme qui reste encore incompris. La puissance dissipée dans le circuit est au plus de :

$$P = V_{ds} I_{ds} = 1,5 \times 10^{-7} \text{ W.} \quad (5.2)$$

Cette puissance est bien trop faible pour induire des effets de chauffage du circuit. L'inversion du sens du cycle d'hystérésis peut alors être dû à d'autres mécanismes de piégeage de charges [15, 16]. Le courant dans l'état bloqué présente des oscillations à basse température, d'autant plus marquées que la température est faible. A ces températures et au voisinage du seuil, le transport est dominé par des phénomènes de blocage de Coulomb qui induisent de telles oscillations (qui seront étudiées dans le chapitre suivant).

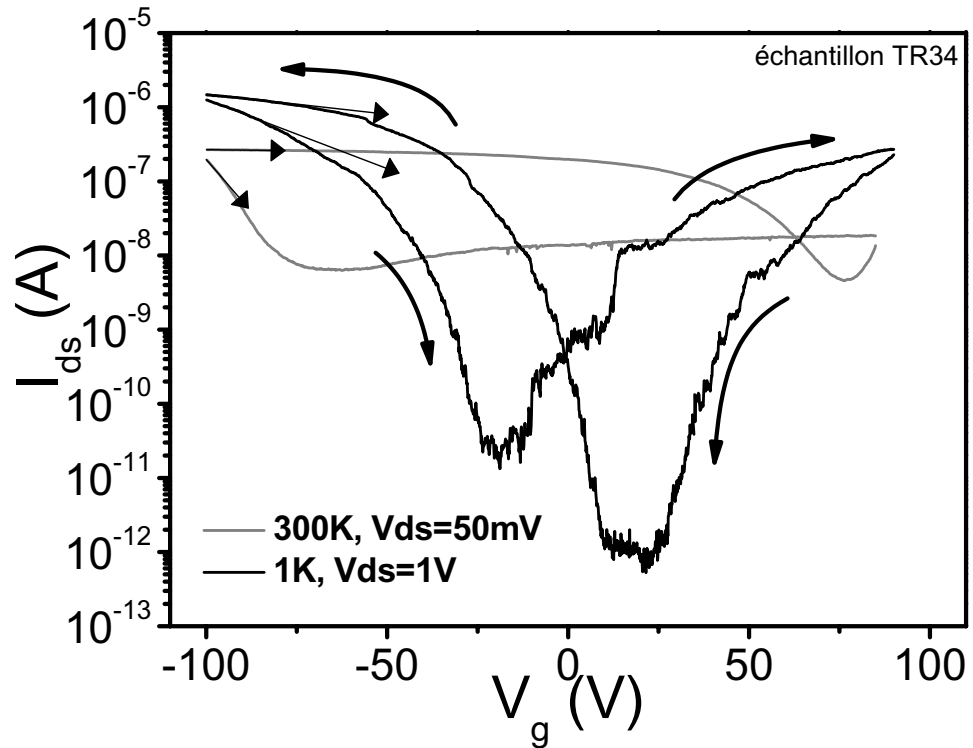


FIG. 5.9: Persistance de l'hystérésis à toute température.

Tracé de l'hystérésis pour $T=300\text{ K}$ et $V_{ds} = 50\text{ mV}$ à l'air (gris), et pour $T=1\text{ K}$ et $V_{ds} = 1\text{ V}$ sous un vide de 10^{-6} mbar (noir). La tension de grille arrière est balayée à la vitesse de 50 mV.s^{-1} . L'échantillon devient plus résistif à basse température, d'où la nécessité d'augmenter V_{ds} . De plus, l'effet de champ est plus marqué à froid : le rapport $\frac{I_{on}}{I_{off}}$ augmente et S diminue comme le prédit la théorie des barrières Schottky. Enfin la branche de type n devient plus visible en raison de la désorption sous vide des espèces adsorbées. L'hystérésis est présent à toute température, même à 1 K où les mécanismes de redistribution de charges mobiles sont gelés. Toutefois la largeur de l'hystérésis diminue et passe de $\Delta V_{thp} = -144\text{ V}$ à -28 V . De plus, la rupture de pente aux extrémités (indiquée par les flèches) s'amenuise à basse température. Ainsi, les effets transitoires n'entrent plus en jeu dans ces circuits et l'hystérésis à basse température est attribué à des pièges de charges fixes dans l'oxyde de grille.

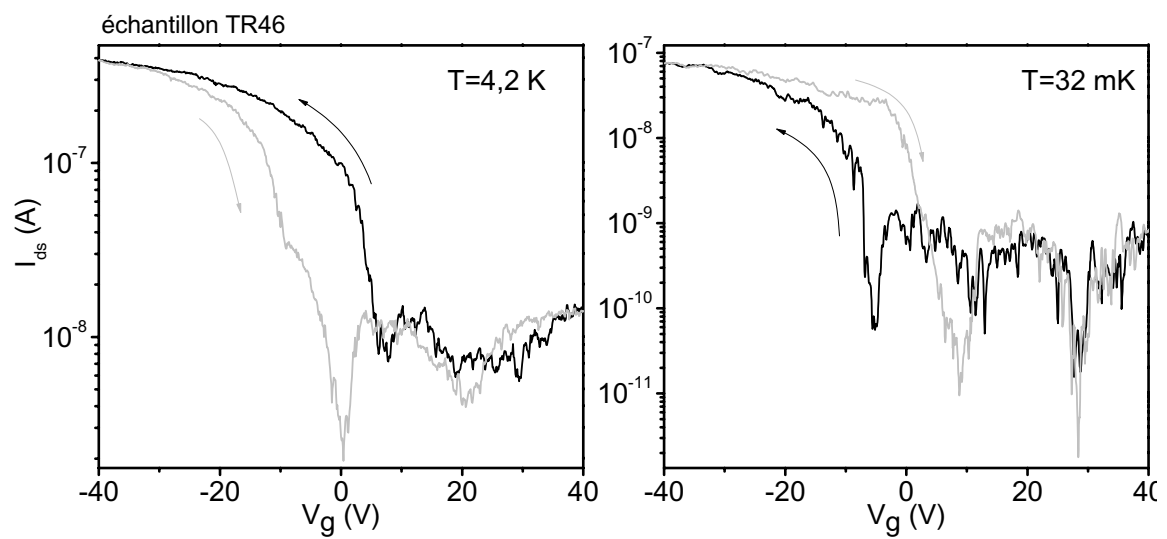


FIG. 5.10: Inversion du sens de rotation de l'hystérésis à très basse température.
 Les caractéristiques de transfert sont tracées pour V_g balayant des tensions de grilles entre $+40$ V et -40 V (noir) et inversement (gris) à une vitesse de 15 mV.s^{-1} .
 a) Pour $T=4,2$ K et $V_{ds} = 500$ mV, l'hystérésis tourne dans le sens trigonométrique.
 b) Pour $T=32$ mK et $V_{ds} = 210$ mV, cette fois l'hystérésis tourne dans le sens horaire.

Piégeage de charges

L'hystérésis est donc principalement due au piégeage de charges dans des pièges en surface ou au sein de la silice. Le sens de rotation de l'hystérésis indique que pour la branche p , ce sont des trous qui sont extraits du nanotube et injectés dans les pièges, alors qu'il s'agit d'électrons dans le cas de la branche n [6, 7].

D'autre part, la largeur de l'hystérésis varie avec la largeur de l'intervalle en tension de grille (Fig. 5.11). Plus l'intervalle en tension de grille est large et plus l'hystérésis est marqué : la largeur de l'hystérésis varie comme le carré de l'intervalle en tension de grille, ce qui indique un comportement capacitif. Ceci est caractéristique d'un effet d'injection de charges dans l'oxyde [6]. Contrairement aux charges mobiles qui se déplacent dès qu'une tension de grille est appliquée, les pièges de charge sont actifs pour des champs électriques supérieurs au champ d'extraction de la silice qui est de 3.10^5 V.cm^{-1} . Dans le cas des nanotubes, les lignes de champ électrique sont concentrées au voisinage du nanotube, et plus précisément de la zone source métal/nanotube [17, 8], si bien que le champ est de l'ordre de 1 V.nm^{-1} [18].

Ainsi, l'hystérésis provient de l'injection de charges depuis le nanotube vers des pièges au sein ou en surface de la silice. Le nombre de charges ainsi piégées est donné par la largeur de l'hystérésis ΔV_{th} par la relation :

$$ne = C_{\Sigma} \Delta V_{th}, \quad (5.3)$$

où C_{Σ} est la capacité totale du nanotube par rapport à la grille. Elle peut être calculée dans

l'approximation cylindre-plan par la formule :

$$C_{\Sigma} = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_r L}{\ln\left(\frac{h+\sqrt{h^2-a^2}}{a}\right)}, \quad (5.4)$$

avec a le rayon du nanotube (environ 1,4 nm pour nous), L la longueur du nanotube (300nm) et h la distance entre l'axe du nanotube et la grille de silicium (1 μm de SiO_2 dans notre cas). La capacité du nanotube vaut alors 9 aF, ce qui signifie que pour l'hystérésis de la figure 5.4, environ 5000 charges élémentaires sont piégées dans la silice.

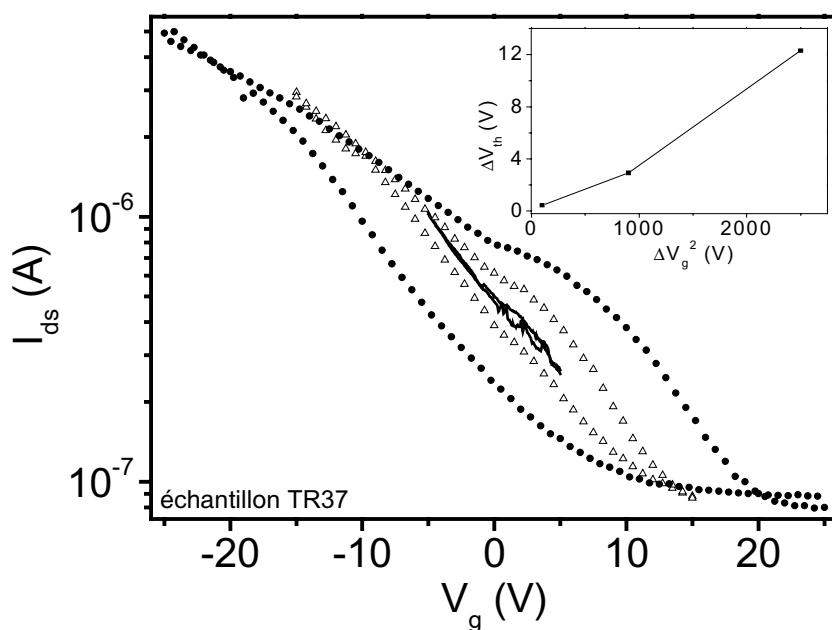


FIG. 5.11: Modification de l'hystérésis en fonction de l'amplitude de tension de grille. Le circuit est mesuré à l'air pour une tension drain-source de 100 mV et une vitesse de balayage de grille de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. L'amplitude de tension de grille est successivement de $\pm 5 \text{ V}$, $\pm 15 \text{ V}$ et $\pm 25 \text{ V}$. La largeur de l'hystérésis varie comme le carré de l'intervalle de tension de grille comme le montre l'encart, ce qui correspond à un effet capacitif. Ceci caractérise une injection de charges dans les pièges d'oxyde.

A partir du nombre de charges piégées, on peut calculer la densité approximative de pièges présents à l'interface nanotube-silice. La surface d'oxyde dans laquelle sont piégées les charges est approximativement $S = 2rL$, en prenant $r \sim 1,4 \text{ nm}$. La densité de pièges

est donc

$$\rho_{\text{pièges}} = \frac{n}{2rL} = 6.10^{14} \text{ cm}^{-2}. \quad (5.5)$$

Cette densité bien supérieure à celle obtenue de façon standard pour de la silice (qui est de l'ordre de $10^{10} \cdot \text{cm}^{-2}$ [19]).

Les caractéristiques d'effet de champ sont sensibles aux modifications locales de l'interface métal/nanotube. La présence d'eau ou d'adsorbat peut modifier les barrières de contact et le comportement du CNFET. Celui-ci peut de plus échanger des charges avec son environnement local et notamment avec les pièges de charges dans la silice. Ces transferts de charges induisent un cycle d'hystérésis de la conductance qui persiste à basse température. Ce phénomène de transfert de charges est à la base du fonctionnement de points mémoires (de type "flash" ou à un électron) que nous avons développé à partir de nos CNFET.

5.3 Mémoire à un électron à nanotube de carbone par double auto-assemblage

Nous avons vu que le transfert de charge est conditionné par la nature de l'environnement local au voisinage du nanotube. Nous montrons dans la suite qu'il est possible de contrôler ce transfert en introduisant des objets imposant des règles de sélection sur ce transfert.

5.3.1 Effet mémoire

Les phénomènes de transfert de charges que nous venons de voir mettent en jeu des échanges de charges entre le nanotube et des pièges de son environnement local. Ce

mécanisme est à la base du fonctionnement des mémoires non volatiles appelées mémoires "flash" (Fig. 5.12).

Ces mémoires sont constituées d'un transistor dont le canal fournit les charges qui seront piégées et détecte simultanément la charge portée par le point mémoire (par effet de champ pour un FET ou par blocage de Coulomb dans le cas d'un transistor à un électron (cf chapitre 5)). Le point mémoire est réalisé par un îlot flottant capable de piéger une charge Q et dont la charge et la décharge sont pilotées par une grille électrostatique

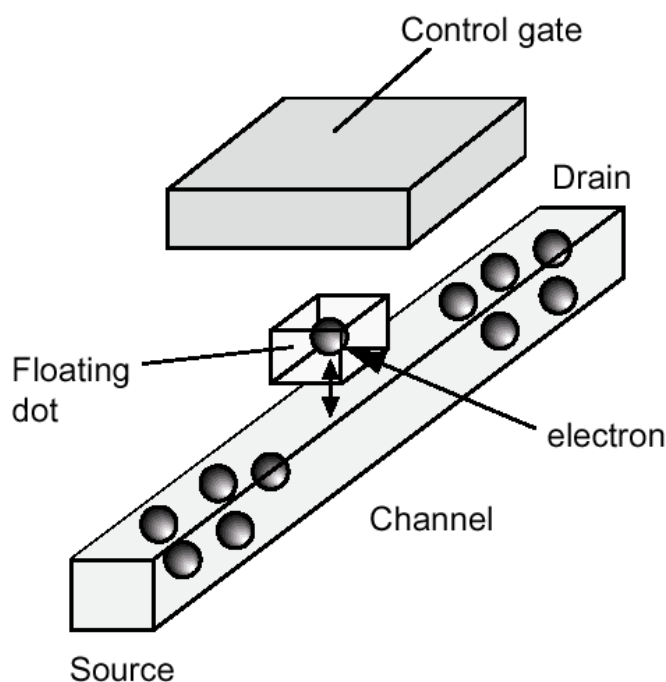


FIG. 5.12: Principe de fonctionnement d'une mémoire "flash".

Au voisinage du canal de conduction d'un transistor se trouve un îlot métallique flottant servant de point mémoire. L'injection de charges dans cet îlot est contrôlée par une grille électrostatique locale. Le champ électrique induit par cette grille entraîne un transfert d'électrons entre le canal et le point mémoire où la présence de charges est associée à un "1" logique, ce qui permet de stocker des informations dans cette cellule mémoire.

Dans le cas d'une mémoire à un électron, l'information est codée par le transfert d'un seul électron dans l'îlot flottant dont la faible capacité induit une sélectivité sur la charge portée en excès par phénomène de blocage de Coulomb.

locale. L'application d'une tension sur la grille permet d'extraire des charges du canal par le champ électrique et de les injecter dans le "piège artificiel". La charge Q portée par le piège correspond à un "1" logique. De même, la décharge du piège est contrôlée par la grille. La présence de cette charge piégée au voisinage du canal entraîne une modification par effet électrostatique du courant dans le canal qui détecte ainsi la présence d'un 1 ou d'un 0 sur le point mémoire.

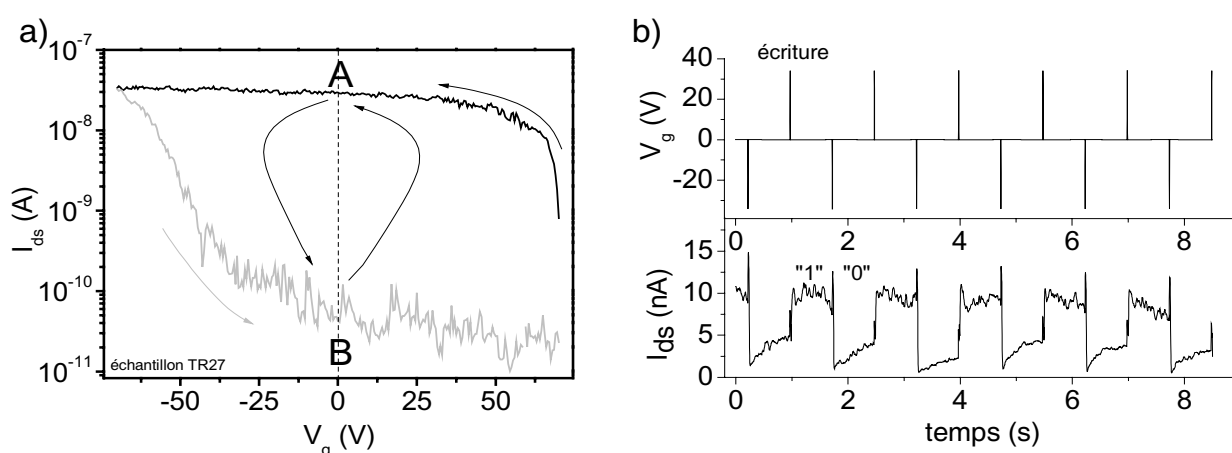


FIG. 5.13: Réalisation d'une cellule mémoire non volatile à température ambiante et à l'air. a) Hystérésis à l'air obtenue pour $V_{ds} = 40$ mV en configuration de grille arrière avec un balayage de ± 150 mV.s $^{-1}$. Les flèches indiquent le sens de rotation de l'hystérésis. Cette hystérésis peut être mise à profit pour réaliser une mémoire. b) En appliquant des impulsions de tension de grille de 10 ms, le point de fonctionnement du circuit se déplace le long du cycle d'hystérésis comme l'indiquent les flèches. Pour écrire un "1" logique, le circuit, initialement à $V_g = 0$ V et dans l'état "off" subit une impulsion de +40 V sur la grille qui le fait transiter dans l'état "on" avec $V_g = 0$ V. Le circuit est passant et le passage du courant correspond au "1" logique. Suite à une impulsion de -40 V sur la grille, le circuit revient dans son état initial bloqué correspondant au "0" logique.

Ce principe est applicable à tout phénomène d'hystérésis et des mémoires flash à base de nanotubes ont été réalisées [6, 8, 7, 17]. De même, nos CNFET présentent toutes les caractéristiques nécessaires au fonctionnement d'une mémoire flash (Fig. 5.13). Ainsi, la

tension de grille appliquée permet de déplacer le point de fonctionnement du circuit le long du cycle d'hystérésis. Partant du point $V_g = 0$ V dans l'état bloqué (point B), en appliquant une impulsion de tension de grille positive, le circuit évolue vers le point A : la transistor est alors débloqué et le courant, dans un état haut, correspond à un 1 logique. Une impulsion négative ramène ensuite le circuit dans l'état bloqué en B. Le temps caractéristique de stabilisation du nouveau point de fonctionnement est de 200 ms (lié à des effets transitoires dans le circuit induits par la cinétique de la tension de grille) et qui expliquent les points de rebroussement de la transconductance (Fig. 5.4).

Les CNFET auto-assemblés sont donc ici utilisés comme des mémoires non volatiles, l'information étant stockée dans des pièges de charges proches du nanotube. Ce transfert de charge dépend de la configuration locale du nanotube qui est mal contrôlée. Lorsque l'on refroidit le circuit jusqu'aux très basses températures, ce phénomène est toujours présent, mais met en jeu un nombre restreint de charges. Ceci exclut une influence exclusive d'effets ioniques liés notamment à la couche de contamination d'eau présente sur les nanotubes non encapsulés par un diélectrique.

5.3.2 Transfert de charges discrètes

On a vu précédemment que le phénomène d'hystérésis persiste à basse température : l'extraction de charge du nanotube vers des pièges dans l'oxyde a toujours lieu à froid et transparaît dans la caractéristique de transfert (Fig. 5.14). A $T = 1$ K, apparaissent dans la zone du seuil des augmentations brusques du courant visibles sur la caractéristique de transfert. Ces marches de courant ont lieu à la même tension de grille pour différentes tensions drain-source.

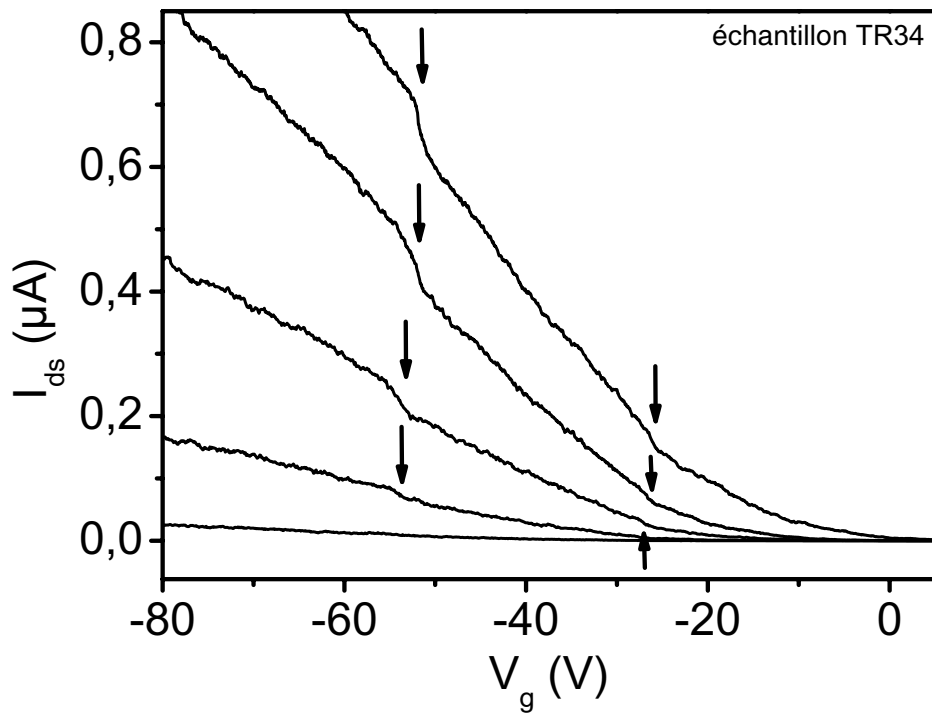


FIG. 5.14: Transfert de charges discrètes entre le nanotube et son environnement local.

La caractéristique de transfert du circuit est mesurée dans la zone du seuil de la branche de type p, à une température de 1 K, pour des tensions drain-source de bas en haut de 300 mV à 900 mV par pas de 200 mV et enfin 1 V. La tension de grille arrière est balayée à une vitesse de $-1,5 \text{ mV.s}^{-1}$.

Pour $V_g = -26$ et -52 V, on observe un saut de courant reproductible pour chaque courbe. Ces sauts sont caractéristiques d'un transfert de charge depuis le nanotube vers un piège de son environnement local. Ce saut n'est visible qu'à basse température, signe que le transfert d'un électron est associé à un phénomène de blocage de Coulomb. Nous attribuons ces sauts à des transferts d'un électron du nanotube vers un piège présent dans son voisinage.

Ces marches sont caractéristiques d'un brusque changement du champ effectif vu par les nanotubes et lié au transfert d'un électron du nanotube vers un piège de charge. A cette température, les transferts de charges vers des particules sont dominés par le blocage de Coulomb (*cf* chapitre 6). Dans ce régime, le transfert des charges n'est plus continu comme c'était le cas à chaud, mais est bloqué par les interactions coulombiennes entre charges car la température est telle que les fluctuations thermiques sont faibles devant l'énergie de charge du nanocrystal ($k_B T \ll E_c$). Le transfert d'un quantum de charge supplémentaire n'est possible que lorsque la grille fournit une énergie électrostatique supérieure à l'énergie de charge du piège. Le piège se comporte alors comme une boîte à un électron (dont le fonctionnement est détaillé dans le chapitre 6).

Le piège joue alors toujours le rôle de point mémoire, mais sa charge varie par quantum : à cette température, le circuit se comporte comme une mémoire à un électron [20, 21]. Il est possible de contrôler ce transfert et l'énergie de charge du piège en réalisant de façon contrôlée l'îlot flottant qui se comporte comme point mémoire. Nous avons développé un procédé de réalisation de mémoires à un électron totalement auto-assemblée.

5.3.3 Double auto-assemblage de points mémoire

La fabrication de mémoires à un électron nécessite deux étapes d'auto-assemblage successives. La première est l'étape en voie sèche d'auto-assemblage du CNFET. Cette étape a été décrite dans le chapitre 1 et consiste à faire croître les nanotubes directement sur les électrodes métalliques par CVD assistée d'un filament chaud. Au terme de cette étape, les CNFET sont opérationnels. Suit ensuite une étape d'auto-assemblage par voie humide (décrite ci-dessous) permettant de réaliser des points mémoire contrôlés. Le transfert

quantifié de charge est régi par le régime de blocage de Coulomb et dépend donc de l'énergie de charge de l'îlot flottant. Cette énergie de charge est liée à la taille de l'îlot. Pour contrôler les caractéristiques du point mémoire, nous avons utilisé des nanocristaux d'or colloïdal de 30 nm de diamètre [9, 22]. Ces nanocristaux de taille calibrée permettent de réaliser des îlots dont les caractéristiques de charge sont connues et reproductibles.

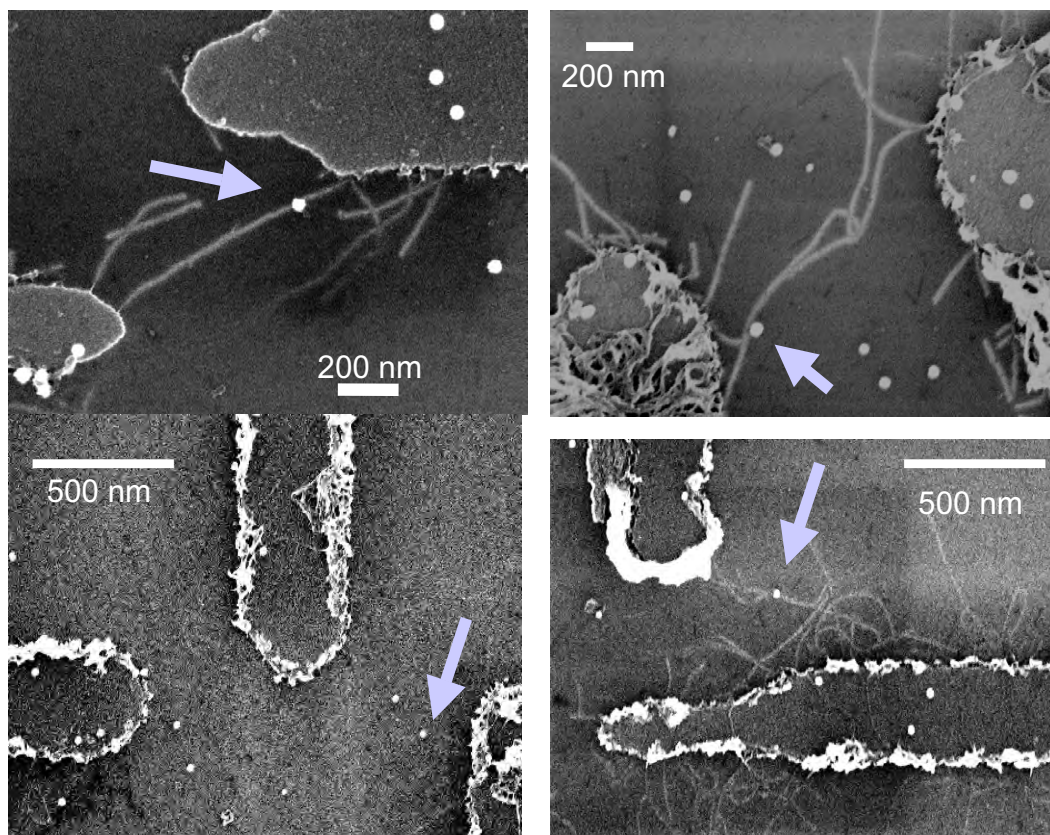


FIG. 5.15: Auto-assemblage de points mémoire d'or colloïdal sur des nanotubes de carbone. Ces micrographies MEB présentent les CNFET après traitement d'auto-assemblage de l'or colloïdal. Le circuit est tout d'abord traité par une solution d'APTS (AminoPropylTriethoxySilane) diluée à 1% dans H_2O qui fonctionnalise la surface de la silice et conduit à une charge nette positive. De l'or colloïdal de 30 nm de diamètre et fonctionnalisé avec des anti-corps est ensuite dispersé et se fixe sur la surface chargée. Le contrôle de la concentration d'APTS et d'or permet d'ajuster la densité de nanocristaux et d'optimiser le nombre de sphères au voisinage des nanotubes. Ces nanocristaux jouent ensuite le rôle de points mémoire échangeant des électrons avec les nanotubes.

Méthode de fonctionnalisation des nanotubes par l'or colloïdal

L'auto-assemblage de ces nanocristaux sur les circuits a lieu en deux temps. Tout d'abord, la surface de silice est fonctionnalisée par silanisation avec de l'AminoPropylTriethoxySilane (APTS) à 1%. Après immersion dans cette solution pendant 1 heure, la surface de silice présente une densité de charges positives. L'or colloïdal (solution de nanocristaux d'or fonctionnalisés par des anticorps) est dispersé sur le circuit et se fixe sur la surface chargée. La densité de nanocristaux est contrôlée par la concentration de la solution d'or colloïdal. La figure 5.15 présente des micrographies MEB montrant le résultat de ce procédé de double auto-assemblage. Les nanocristaux d'or sont bien visibles au voisinage des nanotubes et dans une densité telle que les transferts de charges ont lieu avec un seul nanocristal et non pas un agrégat. Finalement, le point mémoire est contrôlé par une grille supérieure : après dépôt de 100 nm de parylène C utilisé comme diélectrique de grille, une grille d'or sur titane est évaporée au-dessus de l'espace inter-électrodes (par la technique de réalignement décrite en figure 3.10 du chapitre 3), ce qui permet un contrôle électrostatique local. Les circuits sont alors opérationnels sans aucune étape de nanomanipulation.

5.3.4 Mémoire à un électron auto-assemblée

Une fois l'auto-assemblage réalisé, les circuits sont refroidis (Fig. 5.16). Comme pour la figure 5.14, on observe de brusques sauts dans la caractéristique de transfert, signature du transfert d'un seul électron entre le nanotube et le nanocristal d'or. La fabrication de points mémoire n'a été réalisée que sur la moitié des circuits présents sur l'échantillon.

Ceux n'ayant pas subi ce traitement ne présentent pas ces marches de courant, qui sont donc bien dues à la modification quantifiée de la charge portée par les nanocristaux d'or. Ces paliers sont régulièrement espacés en tension de grille. Cet effet est observé dans les mémoires à un électron pour lesquelles un seul électron est transféré à chaque saut, du fait du blocage de Coulomb qui apparaît dans l'îlot flottant [20, 23]. Si l'on inverse le sens de balayage de la tension de grille, il apparaît un décalage entre les tensions de charge et de décharge du nanocristal. On retrouve ainsi le phénomène d'hystérésis associé au piégeage de charge. Dans ce domaine d'hystérésis, il est possible de piéger une charge et donc de réaliser une fonction mémoire.

Le nombre d'électrons mis en jeu à chaque transfert peut être estimé à partir des équations du piège à électrons [23], présentées dans le chapitre suivant (partie 6.1.4). La tension d'écriture ΔV_w est définie comme la variation de tension de grille à appliquer pour modifier le nombre de charges dans l'îlot (soit la variation de tension entre deux paliers successifs). Il apparaît des cycles d'hystérésis lors du transfert de charge entre l'île et le nanotube, qui sont caractérisés par un décalage de la tension seuil ΔV_{th} . Dans notre circuit (Fig. 5.16), ces tensions valent en moyenne respectivement : $\Delta V_w = 0,93 \pm 0,07$ V et $\Delta V_{th} = 0,18 \pm 0,10$ V.

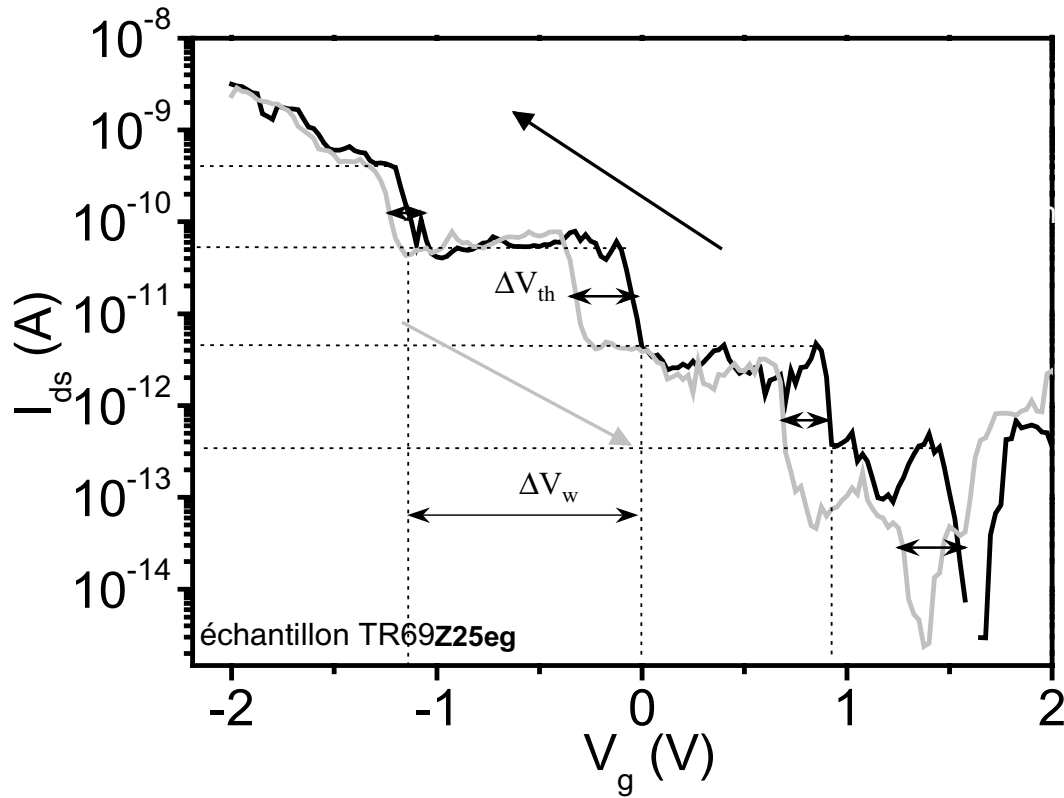


FIG. 5.16: Mémoire à un électron auto-assemblée à nanotubes de carbone.
 La caractéristique de transfert est mesurée à $T=1,9\text{ K}$, pour $V_{ds} = 1\text{ V}$, et pour une vitesse de balayage de la grille (inférieure et supérieure) de $\pm 10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.
 Cette caractéristique de transfert présente des paliers bien marqués, régulièrement espacés en tension de grille. Chaque transfert de charges induit une variation d'une décade de courant dans le circuit, traduisant l'extrême sensibilité du nanotube à un changement d'un quantum de charge dans son environnement local. De plus, l'électromètre constitué par le CNFET est un détecteur exponentiel et les paliers sont régulièrement espacés en courant en échelle logarithmique. Enfin, si l'on inverse le sens de balayage de la tension de grille, la charge et la décharge du nanocrystal n'ont pas lieu aux mêmes tensions : ceci est une signature du piégeage des charges dans le nanocrystal, lequel permet de stocker de l'information sous forme d'états de charge. Ce dispositif se comporte comme une mémoire à un électron.

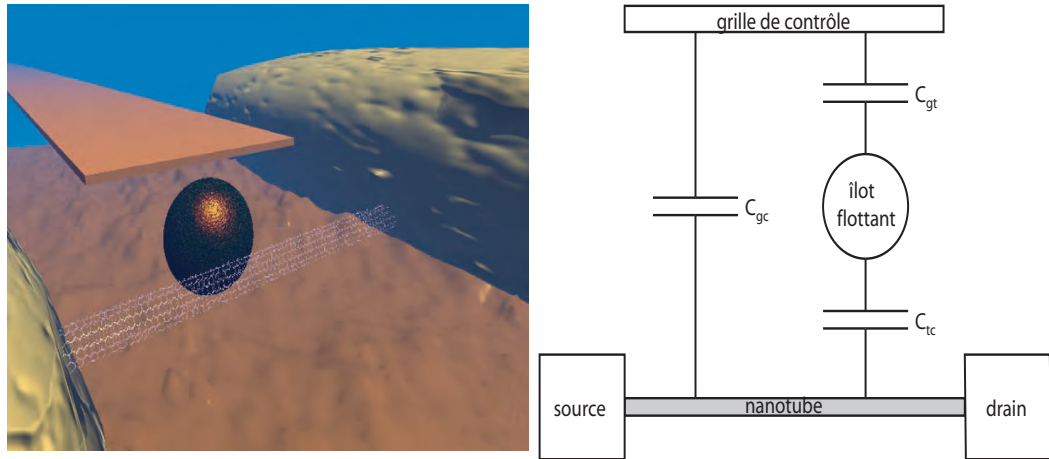


FIG. 5.17: Principe de la mémoire à un électron auto-assemblée.

A gauche : Vue d'artiste de la mémoire à un électron auto-assemblée à nanotube de carbone. Le transistor à effet de champ constitué du nanotube connecté par auto-assemblage aux électrodes métalliques est l'électromètre. Le nanocristal d'or auto-assemblé au voisinage du nanotube joue le rôle de point mémoire flottant contrôlé par la grille supérieure réalisée sur parylène.

A droite : Schéma électrique équivalent au point mémoire. Les différents éléments du circuits sont couplés capacitivement (seule la partie capacitive de la jonction tunnel existant entre le nanocristal et le nanotube est représentée). Le point flottant constitué par le nanocristal d'or est couplé à la grille par un condensateur C_{gt} . Seule une portion du nanotube intervient dans le transfert de charge correspondant à un îlot quantique de longueur L couplé au nanocristal par C_{tc} et à la grille par C_{gc} .

Si n est le nombre d'électrons transférés à chaque palier, la condition de transfert de ces électrons est déterminée par le couplage entre la grille de contrôle et le piège à électrons (Fig. 5.17) :

$$\Delta V_w = \frac{ne}{C_{gt}}. \quad (5.6)$$

La charge et la décharge du piège n'ont pas lieu aux mêmes tensions seuil, il apparaît un cycle d'hystérésis dont la largeur ΔV_{th} est relié au couplage relatif du piège et du nanotube par rapport à la grille :

$$\Delta V_{th} = \frac{neC_{tc}}{(C_{tc} + C_{gc})C_{tot}}, \quad (5.7)$$

où C_{tc} est la capacité de couplage entre le nanotube et le nanocristal, C_{gc} est celle de couplage entre le nanotube et la grille et C_{tot} représente la capacité totale de couplage du nanotube avec la grille, en couplage direct et *via* le nanocristal d'or (Fig. 5.17) :

$$C_{tot} = C_{gc} + \frac{C_{tc}C_{gt}}{C_{tc} + C_{gt}}. \quad (5.8)$$

Le transfert de charge a lieu par effet tunnel entre le nanotube de carbone et le nanocristal d'or, ce qui signifie que le nanocristal est très proche du nanotube et donc bien couplé à celui-ci. Il est donc raisonnable de supposer que le couplage entre le piège et le nanotube est bien meilleur que celui entre la grille et les autres éléments du circuit, lesquels sont séparés de la grille par 100 nm de parylène : $C_{gt}, C_{gc} \ll C_{tc}$. Dans le cadre de cette approximation, la relation 5.8 se simplifie en [20] :

$$C_{tot} = C_{gc} + C_{gt}, \quad (5.9)$$

et la relation 5.7 devient alors :

$$\Delta V_{th} = \frac{ne}{C_{gc} + C_{gt}}. \quad (5.10)$$

Toutes ces formules sont valables à $T = 0$ K. Notre expérience a été réalisée à $T = 1,9$ K, ce qui induit une réduction de la zone hystérétique par transfert de charge thermiquement activé ; si bien que ces calculs vont être entachés d'une incertitude supplémentaire difficile à estimer et liée à la température. En effet, le paramètre ΔV_{th} est sensible à la température et décroît vers zéro quand celle-ci augmente [24, 25]. Ainsi, la valeur utilisée ici pour ΔV_{th} est sous-estimée par rapport à sa valeur à température nulle. D'autre part, à la température de mesure, nous verrons au chapitre suivant que le transport le long du nanotube est dominé par des effets de blocage de Coulomb dans des îles quantiques réparties le long du nanotube.

Le transfert de charges entre le nanotube et le piège ne fait donc pas intervenir le nanotube complet, mais une portion de celui-ci couplée au nanocristal d'or et de longueur L . La taille de l'îlot quantique concerné par ces échanges n'est pas connue pour ce circuit. Les mesures de blocage de Coulomb présentées dans le chapitre suivant permettent de déterminer la taille des îles le long d'un nanotube. Pour mener le calcul, nous estimerons donc que la taille de l'îlot couplé au nanocristal est équivalente à celle calculée à partir du blocage de Coulomb

dans d'autres circuits analogues, soit une longueur moyenne approximative de $L = 64 \pm 50$ nm (la forte incertitude sur L est liée au fait que les îlots dans le nanotube sont dûs au désordre). La taille de cette île est nécessaire pour pouvoir estimer la capacité de couplage entre le nanotube et la grille C_{gc} .

Nous avons polarisé à la fois les grilles supérieure et inférieure lors de la mesure. Cependant, l'observation MEB réalisée après mesures a révélé un désalignement de la grille supérieure, si bien que le couplage de cette grille est réduit. Dans ce cas, nous avons négligé la présence de cette grille supérieure, ce qui ramène le système à un nanotube couplé à la grille arrière seule. La capacité linéique de couplage entre la grille et le nanotube est calculée en détail dans le chapitre suivant et vaut : $C_{gc}^{lin} = 3.10^{-2} \text{ aF} \cdot \text{nm}^{-1}$. Le couplage entre la grille et le nanotube est donc donné par :

$$C_{gc} = L \times C_{gc}^{lin} = 1,9 \pm 1,5 \text{ aF}. \quad (5.11)$$

En injectant l'expression de C_{gt} obtenue avec l'équation 5.6 dans l'équation 5.7,

on obtient une expression de n :

$$n = \frac{\Delta V_{th} C_{gc}}{e \left(1 - \frac{\Delta V_{th}}{\Delta V_w}\right)} = 3 \pm 4, 5. \quad (5.12)$$

Les incertitudes associées à ce calcul sont élevées du fait notamment de la méconnaissance des paramètres précis régissant l'électromètre, mais celui-ci met en avant le fait que contrairement à une mémoire flash classique qui met en jeu des milliers de charges dans le piège, ici le signal détecté est induit par quelques quanta de charges, voire un seul. En effet, si plusieurs électrons étaient simultanément piégés dans le nanocristal, le nombre de charges transférées à chaque palier serait stochastique et nous observerions des paliers de hauteur variable. Or, les paliers correspondent tous à un changement de courant I_{ds} d'une valeur constante en échelle logarithmique dans le nanotube, ce qui milite pour un transfert monoélectronique. D'autre part, il est à noter que le courant drain-source est constant entre deux paliers successifs et ne présente pas la pente caractéristique de l'effet de champ. Ceci traduit le fait que le couplage entre le point quantique intramoléculaire et le nanocristal d'or est suffisamment élevé pour dominer le circuit. Ainsi, la particule d'or colloïdal écran totalement l'effet de la grille et joue le rôle de grille locale pour le point quantique intramoléculaire. Il en résulte que la conductance globale du circuit n'est modifiée que lorsque la charge portée par le nanocristal est modifiée, ce qui "filtre" en quelque sorte l'effet global de la grille sur le point quantique dans le nanotube.

La hauteur constante des paliers, ainsi que leur périodicité en courant sont liées à la nature de l'électromètre. En effet, le CNFET est ici utilisé comme électromètre sensible aux variations de charge du nanocristal [26]. Le courant dans le CNFET est modulé par la tension de grille par effet de champ, il suit donc dans la zone sous le seuil une loi exponentielle

du type [27] :

$$I_{ds} \propto \exp [e (V_g - V_{th})]. \quad (5.13)$$

Ainsi, une variation de tension de grille ΔV_g entraîne une variation exponentielle du courant drain-source ($\Delta I_{ds} = \exp(\Delta V_g)$) qui se traduit par une réponse linéaire en échelle semi-logarithmique. Tracée en échelle semi-logarithmique, les paliers (ΔV_g) et les marches (ΔI_{ds}) de l'escalier de Coulomb sont donc régulièrement espacées sous réserve que le même nombre d'électrons échangé à chaque transfert est constant.

Les CNFET sont donc des électromètres sensibles exponentiellement à une variation de potentiel local. Ceci n'est plus vrai dans la zone de saturation du CNFET puisque la réponse n'y est plus exponentielle avec la tension de grille. Les paliers deviennent alors moins hauts et le gain en courant à chaque saut est diminué : le circuit perd sa sensibilité de détection (Fig. 5.18). D'autre part, la connaissance de la loi de dépendance en grille du courant permet de calibrer notre électromètre. De plus, cet électromètre est extrêmement sensible puisqu'une variation d'un quantum de charge dans son environnement local induit une variation d'une décade pour le courant le long du nanotube. Une telle variation d'intensité associée à une si faible variation de la charge locale permet de mettre en oeuvre ce circuit pour la détection de très faibles mouvements de charges. Ainsi, il serait intéressant d'utiliser de tels circuits pour détecter par exemple des modifications de niveaux d'oxydoréduction de molécules couplées au nanotube. Par exemple, le groupe de C. Dekker à l'université de Delft a réalisé une expérience basée sur la sensibilité des CNFET [28] permettant de détecter l'activité enzymatique d'oxydation du glucose par la glucoxydase. D'autre part, cette extrême sensibilité de détection physico-chimique représente un fort po-

tentiel d'applications sur lequel repose déjà l'activité de la société Nanomix en Californie. La sensibilité du CNFET pourrait permettre de détecter les niveaux d'oxydo-réduction d'une molécule unique.

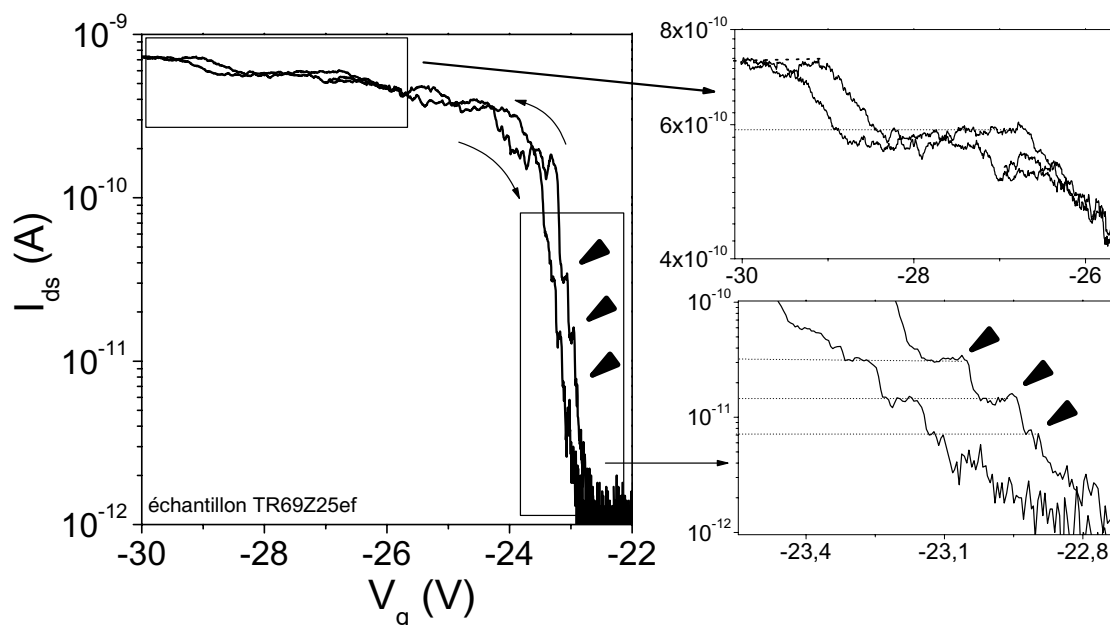


FIG. 5.18: Domaines de fonctionnement du CNFET pour un deuxième point mémoire.

La caractéristique de transfert complète est tracée pour la branche de type *p* en échelle semi-logarithmique. Celle-ci est mesurée à $T=2,2$ K, pour $V_{ds} = 500$ mV. La tension de grille appliquée sur la grille arrière est triangulaire de fréquence $f=30$ mHz et d'extrema -30 V et $-2,7$ V.

Deux domaines de fonctionnement sont visibles. Pour $V_g < -24$ V, le CNFET est saturé dans son état "on". Les paliers de courant correspondent à une variation du courant de 17%. Pour $V_g > -24$ V, le CNFET est dans la zone de déblocage. Sa caractéristique de transfert est linéaire en échelle semi-logarithmique. Les paliers correspondent à des augmentations de courant de 100%. De plus, la réponse du circuit étant exponentielle, les paliers sont tous de même hauteur et régulièrement espacés. La zone sous le seuil est donc le domaine de sensibilité maximale du CNFET en tant qu'électromètre.

Dans cette mémoire, le transfert de charge ne met en jeu qu'un seul électron à la fois [23]. Ce mécanisme est dominé par le blocage de Coulomb dans le nanocristal. Le point

mémoire est ici une sphère de 30 nm de diamètre, dont la capacité propre est :

$$C_{self} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r r, \quad (5.14)$$

avec $r=15$ nm le rayon de la sphère et $\epsilon_r = 3,2$ la permittivité diélectrique du parylène.

Cette capacité vaut donc 5,3 aF, ce qui induit une énergie de charge pour le nanocristal

$$E_c = \frac{e^2}{2C_{self}} = 15 \text{ meV}. \quad (5.15)$$

Ceci signifie que les effets de mémoire à un électron vont petit à petit s'amenuiser jusqu'à une température de 180 K. Expérimentalement, les paliers sont clairement visibles dans nos mémoires jusqu'à 130 K et des réminiscences sont encore distinguées jusqu'à 200 K. Il existe des nanocristaux de plus petite taille qui pourraient permettre d'obtenir une mémoire à un électron à température ambiante : pour cela, il faut que $E_c \gg 25$ meV, c'est à dire que $r \ll 9$ nm [26] : des expériences avec des nanocristaux plus petits sont en cours.

5.4 Conclusion

Les caractéristiques des CNFET sont très sensibles à l'environnement local du nanotube. Ainsi, la composition de l'atmosphère influence l'effet de champ du circuit du fait du dopage induit par des adsorbats. D'autre part, la présence de pièges de charges proches du nanotube induisent un écrantage de la grille qui donne naissance au phénomène d'hystérésis. Cette hystérésis est liée au transfert de charges entre le nanotube et des pièges dans l'oxyde de grille. Les caractéristiques d'effet de champ des CNFET dépendent donc de la nature de l'interface métal/nanotube. Le contrôle de cette zone de taille nanométrique

est crucial, mais reste délicat à cette échelle, ce qui motive de nombreuses recherches à ce sujet.

Ce phénomène de piégeage de charges permet de stocker des informations codées par la charge piégée. Les CNFET sont alors utilisés comme des mémoires flash. A basse température, le transfert de charges devient quantifié et le circuit se comporte comme une mémoire à un électron. Nous avons développé un procédé de double auto-assemblage pour réaliser des mémoires à un électron à nanotubes de carbone. La réalisation du point mémoire à partir d'or colloïdal permet d'obtenir des mémoires dont les caractéristiques sont contrôlées et reproductibles.

Bibliographie

- [1] Collins, P. G., Bradley, K., Ishigami, M., and Zettl, A. *Science* **287**, 1801–1804 (2000).
- [2] Derycke, V., Martel, R., Appenzeller, J., and Avouris, P. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2773–2775 (2002).
- [3] Derycke, V., Martel, R., Appenzeller, J., and Avouris, P. *Nano Lett.* **1**, 453 (2001).
- [4] Grabar, K. C., Allison, K. J., Baker, B. E., Bright, R. M., Brown, K. R., Freeman, R. G., Fox, A. P., Keating, C. D., Musick, M. D., and Natan, M. J. *Langmuir* **12**, 2353 (1996).
- [5] Katz, H. E., Hong, X. M., and Dodabalapur, A. *J. Appl. Phys.* **91**, 1572 (2002).
- [6] Radosavljević, M., Freitag, M., Thadani, K. V., and Johnson, A. T. *Nano Lett.* **2**, 761 (2002).
- [7] Cui, J. B., Sordan, R., Burghard, M., and Kern, K. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3260 (2002).
- [8] Fuhrer, M. S., Kim, B. M., Dürkop, T., and Britlinger, T. *Nano Lett.* **2**, 755 (2002).
- [9] Yoneya, N., Tsukagoshi, K., and Aoyagi, Y. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2250 (2002).
- [10] Podzorov, V., Sysoev, S. E., Loginova, E., Pudalov, V. M., and Gershenson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3504 (2003).

- [11] Kim, W., Javey, A., Vermesh, O., Wang, Q., Li, Y., and Dai, H. *Nano Lett.* **3**, 193 (2003).
- [12] Vanheusden, K., Warren, W. L., Devine, R. A. B., Fleetwood, D. M., Schwank, J. R., Shaneyfelt, M. R., Winokur, P. S., and Lemnios, Z. J. *Nature* **386**, 587 (1997).
- [13] Bradley, K., Cumings, J., Star, A., Gabriel, J.-C. P., and Grüner, G. *Nano Lett.* **3**, 639 (2003).
- [14] Lysenko, V. S., Tyagulski, I. P., Gomeniuk, Y. V., and Osiyuk, I. N. *Semicon. Phys., Quantum Elec. and Optoelec.* **4**, 75 (2001).
- [15] Simoen, E. and Claeys, C. *J. Appl. Phys.* **73**, 3074 (1993).
- [16] Simoen, E. and Claeys, C. *J. Appl. Phys.* **73**, 3068 (1993).
- [17] Choi, W. B., Chae, S., Bae, E., Lee, J.-W., Cheong, B.-H., Kim, J.-R., and Kim, J.-J. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 275 (2003).
- [18] Marty, L., Bouchiat, V., Naud, C., Chaumont, M., Fournier, T., and Bonnot, A. M. *Nano Lett.* **3**, 1115–1118 (2003).
- [19] Greve, D. W. *Field-effect devices and applications*. Prentice-Hall, Upper Saddle River, (1998).
- [20] Futatsugi, T., Nakajima, A., and Nakao, H. *FUJITSU Sci. Tech. J.* **34**, 142 (1998).
- [21] Yano, K., Ishii, T., Sano, T., Mine, T., Murai, F., Hashimoto, T., Kobayashi, T., Kure, T., and Seki, K. *Proc. IEEE* **87**, 633 (1999).
- [22] Tsukagoshi, K., Watanabe, E., Yagi, I., Yoneya, N., and Aoyagi, Y. *New J. Phys.* **6**, 3 (2004).

- [23] Kim, B. M., Chen, Y.-F., and Fuhrer, M. S. In *Fullerenes : the exciting world of nanocages and nanotubes-ECS conference proceedings*, volume 12, 541, (2002).
- [24] Fulton, T. A., Gammel, P. L., and Dunkleberger, L. N. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3148 (1991).
- [25] Dresselhaus, P. D., Ji, L., Han, S., Lukens, J. E., and Likharev, K. K. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3226 (1994).
- [26] Guo, L., Leobandung, E., and Chou, S. Y. *Science* **275**, 649 (1997).
- [27] Datta, S. *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge University Press, Cambridge, (1995).
- [28] Besteman, K., Lee, J.-O., Wiertz, F. G. M., Heering, H. A., and Dekker, C. *Nano Lett.* **3**, 727 (2003).

Chapitre 6

Blocage de Coulomb et confinement quantique dans les CNFET auto-assemblés

Nous avons vu au chapitre précédent qu'en réponse linéaire à basse température, le transport électronique dans les CNFET auto-assemblés est dominé par le blocage de Coulomb. Il est question dans ce chapitre de ce régime de fonctionnement de nos circuits : ainsi, nous verrons les effets induits par des impuretés le long des nanotubes qui créent des points quantiques intramoléculaires. Au sein de ces points quantiques interviennent des effets de confinement quantiques, ou encore des phénomènes de couplage entre points quantiques. Afin de préciser tous ces effets, la première partie de ce chapitre est consacrée aux notions théoriques associées au blocage de Coulomb et au confinement quantique, ainsi qu'à leurs caractéristiques dans le cas des nanotubes de carbone.

6.1 Théorie des dispositifs à un électron

6.1.1 Quantification de la charge électrique dans une électrode isolée

Considérons le circuit élémentaire constitué d'un condensateur de capacité C relié à une source de tension U (Fig. 6.1 a). La charge q portée par une des armatures correspond à un déplacement du nuage électronique par rapport au réseau ionique du métal : q est donc une grandeur continue contrôlée par la source de tension selon la relation $q = CU$. Si l'on ajoute un second condensateur en série (Fig. 6.1 b), la partie du circuit comprise entre les deux condensateurs est une électrode isolée (c'est à dire non reliée à une source ou un puits de charge). Les charges q et q' sont des grandeurs continues, en revanche, le nombre d'électrons dans l'électrode isolée est un multiple entier de la charge élémentaire.

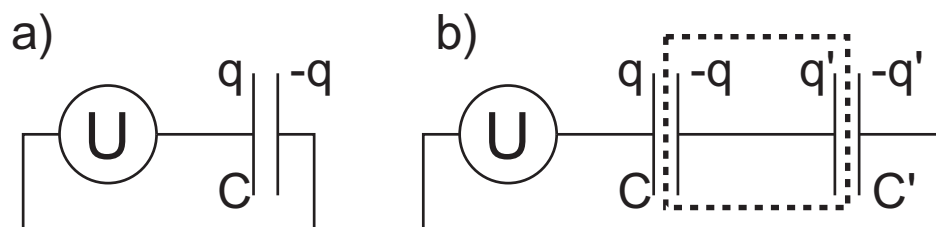


FIG. 6.1: Quantification de la charge sur un électrode isolée.

a) La tension U fait varier continûment la charge portée par les armatures du condensateur.
b) L'électrode commune aux deux condensateurs est isolée : les charges q et q' sont des grandeurs continues mais la charge totale $q - q'$ doit être un multiple du quantum de charge.

C'est ainsi que R. A. Millikan a réussi en 1911 à mesurer le quantum de charge en étudiant le mouvement d'une gouttelette d'huile chargée électriquement [1, 2]. L'expérience consiste à mesurer la vitesse d'une goutte d'huile chargée lorsqu'elle est soumise à son poids seul ou en présence d'un champ électrique. Lors de la chute, la charge totale portée par la

goutte est constante et peut être déterminée à partir de ces mesures de vitesses. Il a ainsi démontré que l'ensemble des gouttes possédaient des charges multiples les unes des autres et dont le plus petit commun diviseur est le quantum de charge e mesuré par cette expérience à une valeur proche de celle connue aujourd'hui.

Cette expérience fondatrice de la mécanique quantique met en évidence l'aspect granulaire de la charge électrique. De façon analogue, toute portion de conducteur isolée du reste du monde possède un nombre fixe d'électrons. Supposons que l'on est capable d'ajouter un électron au système isolé, cette opération va nécessiter un apport d'énergie égal à l'énergie électrostatique liée à la répulsion coulombienne entre les électrons. Cette énergie de charge constitue une barrière qui permet sous certaines conditions de fixer le nombre d'électrons dans l'électrode : un tel régime est dit de "blocage de Coulomb". Ce phénomène est basé sur la quantification de la charge.

6.1.2 La boîte à un électron

Il est intéressant de pouvoir modifier le nombre d'électrons du système de façon contrôlée et le circuit le plus simple le permettant s'appelle la "boîte à un électron" [3]. Ce circuit possède les éléments analogues en électronique à ceux de l'expérience de Millikan. Ainsi, l'électrode isolée analogue à la goutte d'huile est ici une électrode métallique flottante appelée îlot. Millikan pouvait modifier la charge portée par ses gouttes en les soumettant à des rayonnements ionisants ; dans le cas de la boîte à un électron, le nombre d'électrons sur l'îlot peut varier par transfert à travers une jonction tunnel (Fig. 6.2). Une jonction tunnel est une barrière isolante suffisamment fine pour autoriser le passage des électrons par effet

	expérience de Millikan	boîte à un électron
nature de l'électrode	goutte d'huile	îlot métallique
source de charges	rayonnements ionisants	source de tension
variation de la charge	ionisation	effet tunnel
mesure de la charge	cinématique de la trajectoire	électromètre (SET/FET)

TAB. 6.1: Analogies entre l'expérience de Millikan et le principe de la boîte à un électron. *La boîte à un électron est un système présentant des états de charge discrets, tout comme les gouttes d'huile de l'expérience de Millikan. On retrouve donc dans ce système les éléments permettant d'observer la quantification de la charge : un îlot isolé, une source de charges et un électromètre.*

tunnel.

Il est ainsi possible de réaliser un circuit analogue à la goutte d'huile de Millikan et dans lequel les effets de blocage de Coulomb seront visibles. L'électrode isolée est la partie du circuit constituée par cette électrode flottante, le nombre n d'électrons en excès par rapport au réseau atomique dans cette boîte étant contrôlé par la tension appliquée. La jonction tunnel peut être modélisée par un condensateur C_J en parallèle avec une résistance R_J . Les interactions de l'îlot avec son environnement électromagnétique peuvent être modélisées par une impédance $Z(\omega)$ (dans la suite, on approximera au premier ordre l'impédance $Z(\omega)$ à un condensateur C).

Les électrons en excès dans cette boîte vont induire une répulsion coulombienne envers tout nouvel électron se présentant à l'entrée de la boîte. Le travail de la source de tension permet de vaincre cette énergie électrostatique et d'ajouter un électron supplémentaire à l'îlot. Ce système peut être modélisé par un circuit équivalent donné figure 6.2. La charge $q = -ne$ portée par la boîte se répartit en une charge $+Q_J$ sur la jonction tunnel et une charge $-Q$ sur l'armature du condensateur. L'énergie de répulsion coulombienne induite

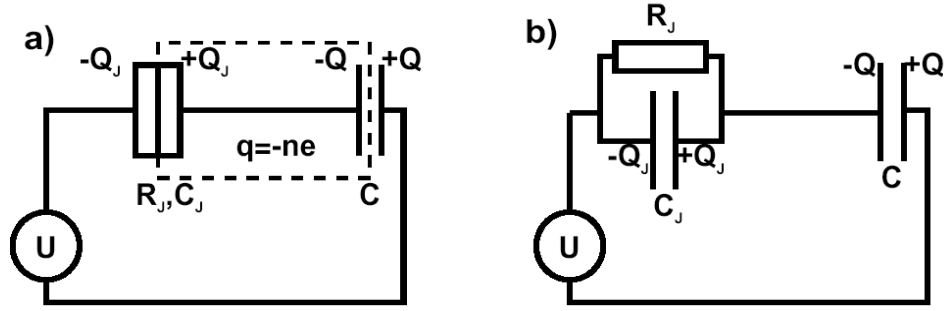


FIG. 6.2: Représentation électrique d'une boîte à un électron.

a) La boîte à un électron est constituée d'un îlot (entouré en pointillés) séparé du reste du circuit par une jonction tunnel. L'influence du reste du circuit peut être modélisée par une impédance.

b) Circuit électrique équivalent : la jonction tunnel est équivalente à une résistance en parallèle avec une capacité.

par les électrons de l'îlot s'appelle l'énergie de charge et s'écrit alors :

$$E_c = \frac{e^2}{2C_\Sigma}, \quad (6.1)$$

où $C_\Sigma = C_J + C$ est la capacité totale de la boîte.

Cependant, les électrons ne sont parfaitement piégés dans cette boîte que sous deux conditions *sine qua non* :

- tout d'abord, les fluctuations thermiques de l'énergie ne doivent pas permettre aux électrons d'entrer ou sortir de la boîte. Cette condition implique que les fluctuations thermiques doivent rester inférieures à l'énergie de charge de l'îlot, ce qui conduit à la condition 6.2 :

$$k_B T \ll E_c. \quad (6.2)$$

Les fluctuations quantiques de l'énergie des électrons doivent aussi rester suffisamment faibles pour que les électrons restent localisés de part et d'autre de la jonction tunnel.

Ces fluctuations sont données par le principe d'indétermination de Heisenberg :

$$\Delta E \Delta t \geq h. \quad (6.3)$$

Le temps caractéristique en jeu dans la boîte à un électron est le temps de charge de l'îlot $\tau = R_J C$ et $\Delta E = E_c$. Ce qui conduit à la deuxième condition nécessaire :

$$R_J \gg \frac{h}{e^2} = 25,8 k\Omega. \quad (6.4)$$

La barrière tunnel doit donc être très résistive devant le quantum de résistance $\frac{h}{e^2}$.

L'énergie totale de l'îlot s'écrit à partir de ces paramètres :

$$E_{totale} = \frac{(ne - C_J U)^2}{2C_\Sigma} - \frac{C_J U^2}{2}, \quad (6.5)$$

où le deuxième terme traduit le travail de la source de tension. Le premier terme dépend directement du nombre d'électrons en excès, on le note E_n :

$$E_n = E_c \left(n - \frac{C_J U}{e} \right)^2. \quad (6.6)$$

$E_n(U)$ est une fonction quadratique de la tension et est représentée par une série de paraboles centrées sur les tensions réduites $\frac{C_J U}{e}$ entières. Pour minimiser l'énergie de la boîte lorsque U augmente, le système choisira d'augmenter n par pas de 1 (Fig. 6.3).

Ainsi, la tension U fait varier continûment les charges Q et Q_J et le passage par effet tunnel des électrons compense cette variation par l'entrée discrétisée d'un quantum de charge (d'où le nom de boîte à un électron).

Si l'on trace l'évolution du nombre de charges et de l'énergie de l'îlot en fonction de la tension appliquée (Fig. 6.3), on remarque que n augmente par pas de 1 (on parle alors

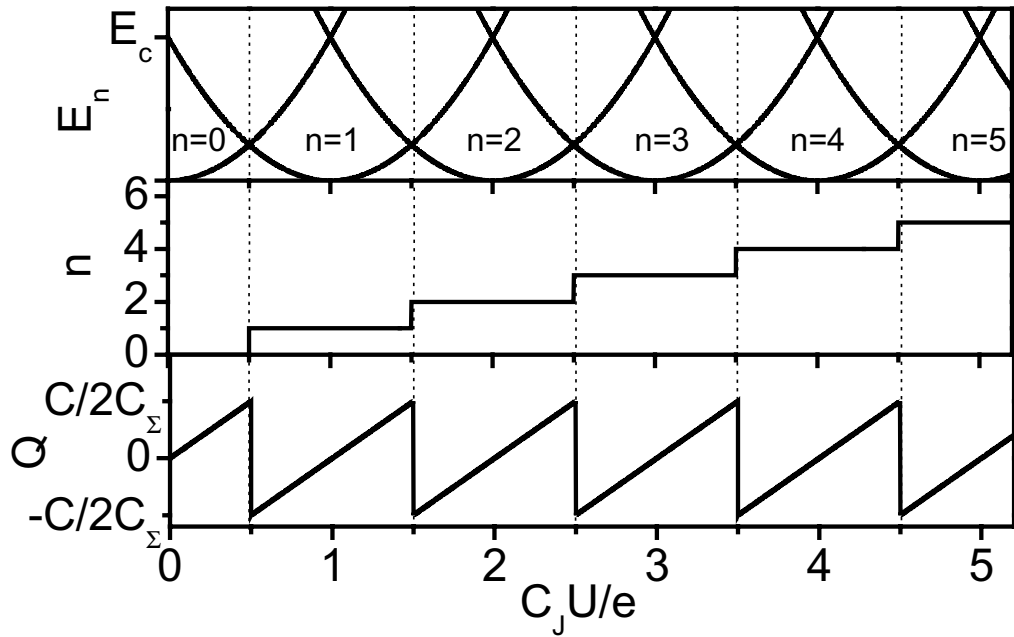


FIG. 6.3: Escalier de Coulomb dans une boîte à un électron.

En haut : énergie de l'îlot (sans tenir compte du travail de la source de tension) en fonction de $C_J U/e$ pour différentes valeurs du nombre d'électrons dans la boîte. Les paraboles se coupent en des points particuliers où deux valeurs de n sont possibles : ces points correspondent au passage d'un électron par effet tunnel.

Au milieu : évolution du nombre d'électrons dans la boîte en fonction de $C_J U/e$: les électrons passent un à un au travers de la barrière tunnel, donnant lieu à cet escalier dit "escalier de Coulomb".

c) En bas : évolution de la charge du condensateur en fonction de $C_J U/e$. La tension U fait varier continûment la charge portée par les armatures du condensateur. A chaque entrée d'un nouvel électron dans la boîte, cette charge est compensée et ne dépasse donc pas la valeur $\pm \frac{C e}{C_\Sigma}$.

d'escalier de Coulomb”) et que l'énergie est représentée par une parabole décalée pour chaque valeur de n . On observe qu'à $U=0$ V, l'énergie à fournir au système pour ajouter un électron vaut E_c .

Pour $\frac{C_I U}{e} \in]n - \frac{1}{2}, n + \frac{1}{2}[$, n entier, le nombre de charges dans la boîte est fixe et égal à n . A température nulle, aucun évènement tunnel n'a lieu, le circuit est bloqué : on parle alors de blocage de Coulomb. Pour les points particuliers $\frac{C_I U}{e} = n + \frac{1}{2}$, il y a dégénérescence des états de charge : les états à n et $n + 1$ électrons sont de même énergie électrostatique et le passage du système de l'état n à $n + 1$ est autorisé. Ceci donne lieu à l'entrée d'un électron supplémentaire dans l'îlot.

Le phénomène de blocage de Coulomb permet donc de contrôler le passage un à un des électrons à travers une jonction tunnel. Ceux-ci peuvent être détectés par un électromètre électrostatique couplé à l'îlot. La boîte à un électron [3] est le circuit le plus simple mettant en jeu ce mécanisme, mais elle ne permet pas de réaliser un dipôle, contrairement au transistor à un électron.

6.1.3 Le transistor à un électron

On a vu dans la partie précédente que le nombre de charges sur l'îlot peut donc être contrôlé en le reliant à une source de tension par l'intermédiaire d'une jonction tunnel. Il est possible de réaliser des circuits permettant de faire passer un courant électron par électron : c'est le transistor à un électron (Single Electron Transistor, SET) [3]. Celui-ci consiste en un îlot cette fois relié au reste du circuit par deux jonctions tunnel et couplé capacitivement à une électrode de grille (Fig.6.4).

Des considérations électrostatiques analogues au cas de la boîte à un électron

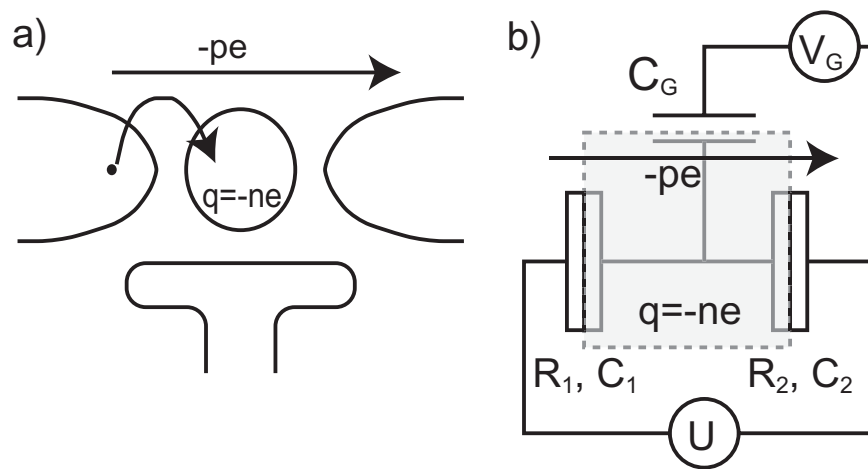


FIG. 6.4: Transistor à un électron.

a) Le transistor à un électron est réalisé par un îlot séparé du reste du circuit par deux jonctions tunnel. Une troisième électrode de grille permet de contrôler électrostatiquement le passage séquentiel des électrons (point noir) dans l'îlot.

b) Circuit électrique équivalent du transistor à un électron : les deux jonctions tunnels sont caractérisées par leurs résistances tunnel et leurs capacités. La grille est couplée capacitivement à l'îlot par C_G . Le fonctionnement du transistor est contrôlé par les deux tensions de polarisation U et de grille V_G .

permettent de déterminer l'énergie de charge de l'îlot dans cette configuration en fonction de la capacité totale de l'îlot $C_\Sigma = C_1 + C_2 + C_G$:

$$E_c = \frac{e^2}{2C_\Sigma}. \quad (6.7)$$

Du fait de la répulsion coulombienne et comme dans le cas de la boîte à un électron, les électrons ne peuvent entrer dans l'îlot que un par un. La présence d'une seconde jonction tunnel permet de vider l'îlot électron par électron suivant le même mécanisme. Un électron peut alors transiter au travers de l'îlot grâce à deux passages tunnels successifs : c'est l'effet tunnel séquentiel. Il existe un phénomène de transport à travers les jonctions tunnel d'ordre supérieur (à deux particules transitant simultanément) qui ne sont pas soumis au blocage de Coulomb : il est appelé "cotunneling".

Ce système possède deux degrés de libertés : le nombre n d'électrons en excès dans l'îlot et le nombre p d'électrons qui traversent l'îlot par effet tunnel séquentiel. L'énergie totale de l'îlot s'écrit de façon analogue à l'équation 6.6 :

$$E = E_c \left(n - \frac{C_1 U}{e} - \frac{C_G V_G}{e} \right)^2 - p e U + \text{termes indépendants de } n \text{ et } p. \quad (6.8)$$

Les tensions U et V_G permettent donc de fixer le nombre d'électrons piégés sur l'îlot et la valeur du courant $I = \frac{-\Delta p e}{\Delta t}$ dépend de la valeur de la tension de polarisation. Si l'on trace le nombre d'électrons piégés en fonction de la tension de grille (Fig. 6.5), on observe qu'il existe des zones où le nombre d'électrons n'est pas fixe dans l'îlot. Dans ces zones de largeur égale à $\frac{C_G U}{e}$, deux états de charge qui diffèrent d'un électron sont dégénérés et les électrons peuvent transiter par effet tunnel séquentiel. Apparaissent alors des pics de conductance de largeur $C_\Sigma U$, appelés pics de Coulomb. Ces pics sont périodiques de période $\frac{C_G V_G}{e} = 1$,

c'est à dire qu'il apparaît un pic à chaque fois que la charge portée par le condensateur de grille est modifiée de un quantum, d'où le nom de transistor à un électron. En dehors de ces domaines particuliers, les électrons sont bloqués et le nombre de charges sur l'îlot est fixe et le courant dans le transistor est nul.

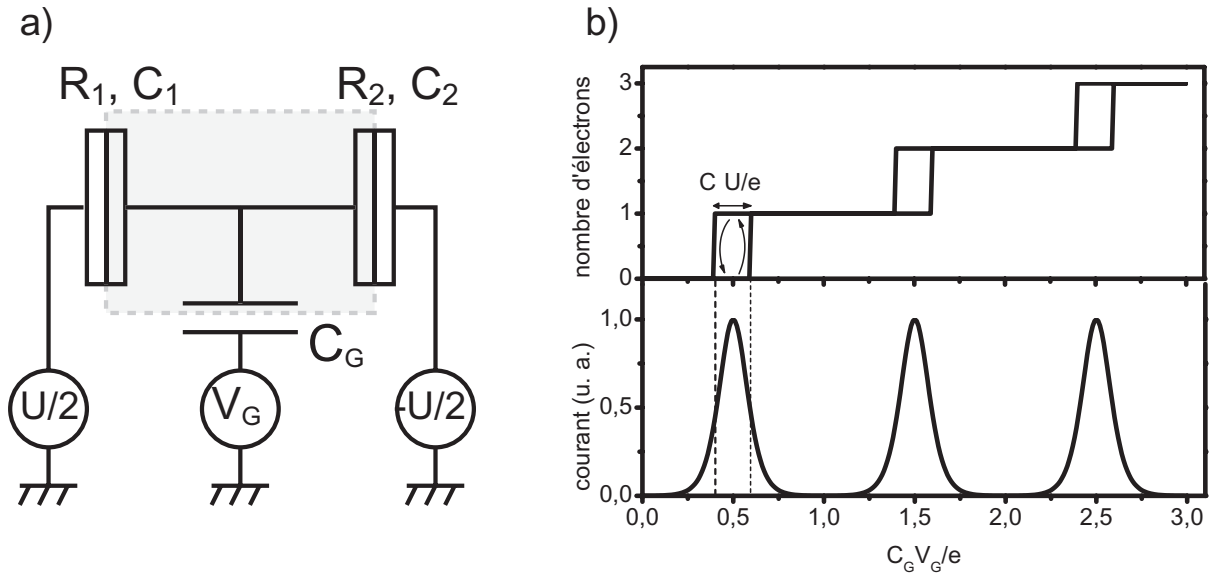


FIG. 6.5: Fonctionnement d'un transistor à un électron (représentation en polarisation en tension symétrique).

a) Transistor à un électron polarisé symétriquement en tension. Ce circuit est analogue à deux boîtes à un électron tête-bêche polarisées respectivement par $V_G \pm \frac{U}{2}$.

b) Le graphe du haut montre l'évolution du nombre d'électrons dans chaque boîte équivalente. Les deux escaliers de Coulomb sont décalés car les deux boîtes sont polarisées différemment. Comme pour la boîte à un électron, le nombre d'électrons en excès augmente par pas de 1. En revanche, il existe des domaines de largeur $\frac{C_2 U}{e}$ où le nombre d'électrons dans l'îlot peut alterner : le courant peut alors passer et on observe une série de pics de conductance correspondant à ces domaines (en bas).

Les frontières des domaines bloqués et passants peuvent se déduire de considérations énergétiques. Reprenons le calcul de l'énergie du système en traitant indépendamment chaque jonction indiquée 1 et 2. La représentation en polarisation symétrique de la figure 6.5 permet de comprendre le principe du transistor à un électron, cependant pour mener les

calculs, nous nous replacerons dans la situation plus réaliste de la figure 6.4 dans laquelle la tension est appliquée de façon asymétrique. Les tensions V_i aux bornes de chaque jonction s'expriment à partir des paramètres du circuit d'après la loi des mailles :

$$\begin{cases} V_1 = \frac{1}{C_\Sigma} ((C_2 + C_G)U - C_G V_G + ne) \\ V_2 = \frac{1}{C_\Sigma} (C_1 U + C_G V_G - ne). \end{cases} \quad (6.9)$$

L'énergie libre totale de l'îlot est

$$F(n_1, n_2) = \frac{1}{2} C_1 V_1^2 - n_1 e U \frac{C_2}{C_\Sigma} + \frac{1}{2} C_2 V_2^2 - n_2 e U \frac{C_1}{C_\Sigma}, \quad (6.10)$$

où n_i est le nombre d'électrons qui traverse la jonction i ($n_1 = n + p$ et $n_2 = p$). Il en résulte qu'un évènement tunnel aura lieu sur une jonction tunnel si l'énergie libre associée diminue, soit :

$$\begin{cases} F(n_1 + 1, n_2) - F(n_1, n_2) \leq 0 \\ F(n_1, n_2 + 1) - F(n_1, n_2) \leq 0. \end{cases} \quad (6.11)$$

En exprimant V_i à partir des paramètres du circuit, on obtient deux conditions :

$$\begin{cases} \frac{e}{C_\Sigma} \left[\frac{e}{2} + (C_2 + C_G)U - C_G V_G + ne \right] \leq 0 \\ \frac{e}{C_\Sigma} \left[\frac{e}{2} + C_1 U + C_G V_G - ne \right] \leq 0. \end{cases} \quad (6.12)$$

Ces deux conditions définissent les frontières entre les états bloqué et passant du SET. Le tracé de ces lignes dans le plan donné par les tensions V_G et U détermine un diagramme de stabilité (Fig. 6.6).

Les frontières entre les domaines bloqué et passant sont des droites de pentes respectives $p_1 = -\frac{C_G}{C_2 + C_G}$ pour la transition par la jonction 1 et $p_2 = \frac{C_G}{C_1}$ pour la jonction 2 translatées les unes par rapport aux autres de $\frac{e}{C_G}$ en fonction du nombre d'électrons sur

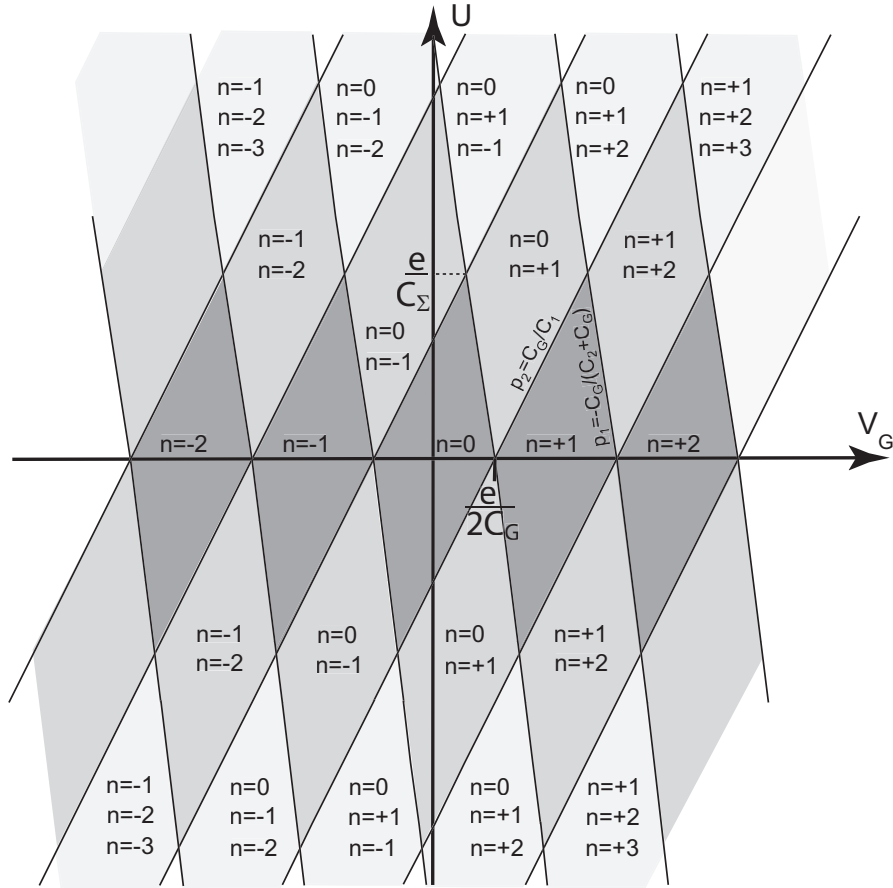


FIG. 6.6: Diagramme de stabilité du transistor à un électron dénommé "diamants de Coulomb".

Les droites définissent les frontières pour lesquelles le nombre d'électrons en excès change d'un électron. Pour les domaines en gris foncé (autour de $U = 0$ V), un seul état est autorisé dans l'île et le transistor est dans l'état bloqué. Dans ces zones de conductance nulle (en foncé), le nombre d'électrons est fixe dans l'îlot. Dans les zones plus claires, le passage des électrons par effet tunnel séquentiel est possible par l'intermédiaire des niveaux électroniques de l'île. Le courant est d'autant plus élevé que le nombre d'états de charge accessibles dans l'île est grand, ce qui donne lieu à un pavage de parallélogrammes appelés diamants de Coulomb au fur et à mesure que la fenêtre de tension de polarisation augmente.

l'îlot. Ces droites de pentes p_1 et p_2 définissent des parallélogrammes appelés "diamants de Coulomb". Ceux-ci correspondent aux zones de blocage (en foncé sur la figure) et peuvent être assignés à un nombre fixe d'électrons dans l'île. Lorsqu'un évènement tunnel est possible, plusieurs états de charge sont autorisés et le courant peut alors passer par remplissage et vidange séquentiels de l'île (ce sont les parallélogrammes plus clairs).

Lorsque l'on augmente progressivement la tension U , le système ne possède tout d'abord qu'un seul état de charge dans l'île et le transistor est bloqué. Pour des valeurs de U plus élevées, deux états de charges sont autorisés simultanément sur l'île : le transistor est débloquent. Si l'on continue d'augmenter U , le nombre d'états de charges disponibles dans l'île augmente ainsi que le nombre de processus tunnel possibles. Le courant qui traverse le SET est d'autant plus fort que le nombre d'états de charges de l'île est élevé, ce qui est traduit par les niveaux de gris sur le diagramme. Cette augmentation du courant avec la dégénérescence des états de charge de l'île donne lieu à des diamants secondaires dans le diagramme de stabilité.

Ce diagramme $I(U, V_G)$ résume en une figure tous les points de fonctionnement du SET. Comme une telle carte de courant peut être obtenue expérimentalement, son interprétation donne accès à l'ensemble des paramètres du SET (R_i, C_i, C_G). Le premier SET a été mis en oeuvre en 1987 par Fulton et Dolan [4]. Le courant dans ce type de transistor est périodique avec une période égale à une variation de un quantum de charge sur l'armature du condensateur de grille. De plus, au niveau d'un pic de courant, la variation du courant est sensible à une fraction infime du quantum de charge sur la grille. Cette extrême sensibilité permet d'utiliser le SET comme un électromètre de haute précision utilisé en

métrologie [5], ou plus simplement pour mesurer la charge de la boîte à électrons [3].

Un autre système à plusieurs îlots et qui va jouer un rôle dans nos circuits est le piège à électrons.

6.1.4 Le piège à électrons ou mémoire à un électron

Considérons maintenant une boîte à un électron avec deux jonctions tunnel en série. Cette jonction supplémentaire définit une autre île intermédiaire en série avec la première et dont la seule configuration stable est celle avec aucun électron en excès (Fig. 6.7). L'île la plus éloignée de la source de tension est appelée île de stockage, elle peut contenir n électrons en excès.

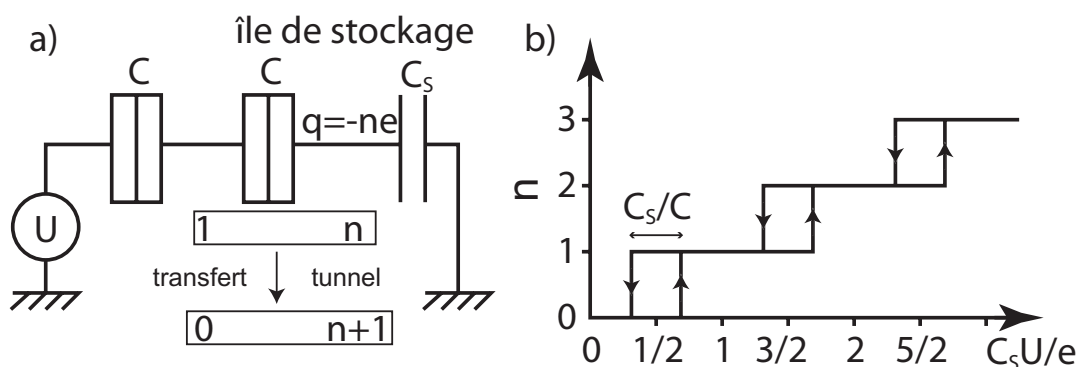


FIG. 6.7: Le piège à électrons.

a) Schéma du circuit : le premier îlot est séparé du reste du circuit par une capacité C_s et une jonction tunnel. Le deuxième îlot est constitué par deux jonctions tunnels identiques.

b) Graphe du nombre d'électrons en excès dans l'îlot 1. La charge et la décharge de l'îlot n'ont pas lieu aux mêmes tensions : le système est hystérétique dans les domaines de tension où apparaît la bistabilité en charge et peut donc piéger des électrons avec des temps de rétention longs à basse température.

Partant de la configuration stable $n = 0$, on étudie la charge de l'île : cette charge fait intervenir deux processus tunnel. Tout d'abord, un électron transite par l'île de transfert

vers l'île de stockage. Il faut donc que la source fournisse au système l'énergie de charge de chaque île. De plus, l'île de stockage est polarisée par l'intermédiaire de l'île de transfert et "voit" donc une polarisation partiellement écrantée par la charge présente sur l'autre île. La dégénérescence des états de charge 0 et 1 a donc lieu pour $\frac{C_s U}{e} = \frac{1}{2} + \frac{C_s}{2C}$, le décalage par rapport à la boîte à un électron simple provenant de cet écrantage par l'autre île. Un électron entre alors dans l'îlot par deux événements tunnel à travers l'îlot 2 entre les jonctions tunnel et le système passe dans sa configuration stable $n = 1$. De même, lors d'un cycle de décharge, l'île de transfert est vide de charge. La polarisation effective de l'île de stockage est donc décalée et l'électron pourra quitter l'île de stockage pour $\frac{C_s U}{e} = \frac{1}{2} - \frac{C_s}{2C}$. Le système passe alors par un état intermédiaire dans lequel l'électron est porté par l'île de transfert. Le transfert des électrons n'est donc pas réversible : pour revenir à la situation $n = 0$, la dégénérescence des états de charge n'a pas lieu à la même tension pour vider l'îlot 1 que pour le remplir. Dans l'intervalle $\frac{C_s U}{e} \in [\frac{1}{2} - \frac{C_s}{2C}, \frac{1}{2} + \frac{C_s}{2C}]$, le système est donc bistable. Ainsi la charge et la décharge du piège à électrons sont hystérétiques et ce système peut donc bloquer un électron dans l'île : on parle de "piège à électrons" [6]. Il est à noter que contrairement au SET, ce système ne peut être parcouru par un courant et se comporte comme un cul-de-sac pour les électrons. Lorsque le piège est couplé à un électromètre, on obtient un dispositif analogue à une mémoire "flash" : dans une mémoire flash, l'information est stockée sous forme d'une charge sur une électrode flottante qui peut être contrôlée de façon électrostatique. La charge portée par cette électrode est détectée par un transistor à effet de champ qui agit comme un électromètre (*cf.* chap. 5). La différence fondamentale ici est qu'une modification d'un seul quantum de charge induit un hystérésis mesurable,

tandis que la mémoire flash fait intervenir des populations statistiques d'électrons : le bit d'information est porté par un unique quantum de charge.

Tous les circuits présentés reposent sur le régime de blocage de Coulomb et donc sur la quantification de la charge. Cet effet est semi-classique puisqu'il ne fait pas intervenir la nature ondulatoire de l'électron (si ce n'est pour expliquer le passage des électrons par effet tunnel) Dans certaines conditions, la quantification de l'énergie du circuit et la fonction d'onde électronique interviennent et modifient les caractéristiques du blocage de Coulomb.

6.2 Le point quantique

6.2.1 Confinement quantique

On a vu que lorsque $k_B T \ll E_c$, le régime de blocage de Coulomb contrôle le passage des électrons un à un. Ce blocage de Coulomb repose sur la quantification de la charge. Dans le cas où la taille de l'îlot devient de l'ordre de la longueur d'onde de Fermi, celui-ci se comporte comme une cavité résonante pour les ondes électroniques. Seules certaines longueurs d'ondes donnent lieu à des interférences constructives, ce qui correspond à une discrétisation des niveaux électroniques à la manière des niveaux dans un puits de potentiel ("électrons dans une boîte") pour lequel l'écart entre niveaux est déterminé par la taille L du puits :

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2. \quad (6.13)$$

Dans ce régime de confinement quantique, la boîte à un électron est appelée point quantique ("quantum dot") pour faire référence au caractère "zéro dimensionnel" d'un tel objet confiné [7]. Ces points quantiques ont été réalisés pour la première fois dans des gaz bidimensionnels

d'électrons obtenus avec des hétérostructures GaAs/AlGaAs [8].

La nature discrète des niveaux va jouer un rôle à partir du moment où les électrons seront localisés sur ces niveaux, ce qui conduit à une condition supplémentaire par rapport au blocage de Coulomb :

$$k_B T \ll \Delta E \ll E_c, \quad (6.14)$$

où ΔE est l'écart entre les niveaux d'énergie électroniques. Lorsque cette condition est remplie, les électrons ne peuvent plus transiter d'un niveau électronique à un autre du fait des seules fluctuations thermiques de l'énergie. Les fluctuations thermiques de l'énergie des électrons sont alors suffisamment faibles pour pouvoir résoudre l'écart en énergie entre les niveaux électroniques.

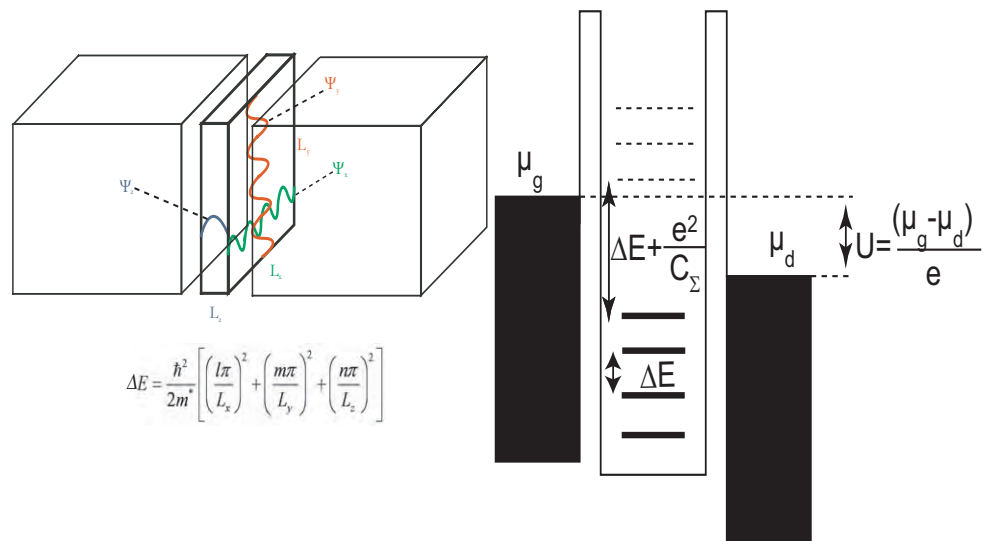


FIG. 6.8: Représentation des niveaux d'énergie dans un point quantique.

Le point quantique est isolé du reste du circuit par des barrières tunnel et sa taille est telle qu'il apparaît une levée de dégénérescence des niveaux. Le point quantique se comporte alors comme un puits de potentiel où seules les fonctions d'ondes électroniques vérifiant les conditions des "électrons dans une boîte" peuvent coexister (à gauche). Dans une représentation du puits de potentiel (à droite), les niveaux électroniques sont distants de ΔE , sauf le premier niveau inoccupé qui est séparé du premier niveau plein par la somme de l'énergie de confinement ΔE et du double de l'énergie de charge du point quantique E_c , c'est l'énergie à fournir pour ajouter un électron à l'îlot.

6.2.2 Le point quantique en réponse linéaire

Une représentation schématique des niveaux d'énergie du point quantique est donné en figure 6.8. Le puits quantique est séparé des électrodes par deux barrières tunnel et les niveaux électroniques discrets sont représentés en trait plein pour les niveaux occupés et en pointillés pour les niveaux vides. On négligera dans cette discussion la variation des écarts entre niveaux en fonction du nombre d'électrons dans l'îlot et on les supposera tous équidistants de ΔE , on négligera également dans un premier temps les interactions liées au spin.

Du fait de la répulsion coulombienne, l'énergie à apporter au système au point de neutralité de charge (c'est à dire lorsque le potentiel chimique amont est équidistant du dernier niveau rempli et du premier niveau vide) pour ajouter ou retirer un électron au système est égale à l'énergie de charge. Le dernier niveau occupé est donc distant du premier niveau inoccupé d'une énergie égale à la somme du double de l'énergie de charge et de l'écart interniveaux $2E_c + \Delta E$. Comme pour le SET, le potentiel chimique de l'île peut être modifié en appliquant un potentiel V_G sur la grille : il est alors translaté électrostatiquement de eV_G . De plus, un intervalle d'énergie compris entre μ_d et μ_g peut être rendu accessible au transport en appliquant une tension de polarisation aux bornes de l'îlot $U = \frac{\mu_g - \mu_d}{e}$. Le premier niveau vide peut alors entrer dans cet intervalle d'énergie (Fig. 6.9 gauche) : le passage d'un électron est alors possible par effet tunnel. Suite au remplissage de ce niveau, l'îlot gagne une énergie :

$$\frac{\Delta E_{totale}}{\Delta n} = \frac{e^2}{C_\Sigma}. \quad (6.15)$$

Le niveau nouvellement rempli est donc maintenant à une énergie supérieure au potentiel

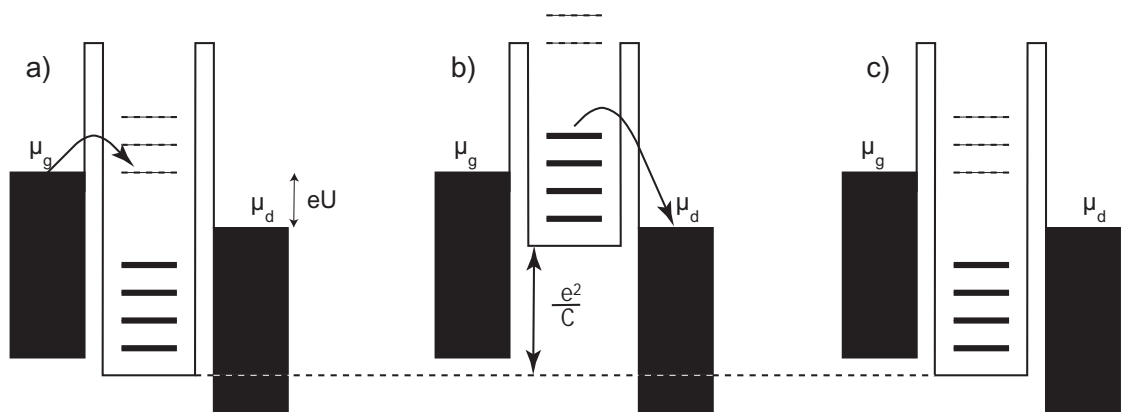


FIG. 6.9: Passage d'un électron par les niveaux non dégénérés d'un point quantique.

On se place en régime linéaire, c'est à dire dans le cas $eU < \Delta E$ de sorte que le passage tunnel des électrons n'est possible que par un seul niveau électronique.

a) Un niveau inoccupé devient énergétiquement accessible lorsque son énergie est comprise entre μ_d et μ_g . Un électron de l'électrode de gauche va pouvoir peupler ce niveau par effet tunnel.

b) Le point quantique contient $n+1$ électrons et les niveaux énergétiques sont donc rehaussés électrostatiquement de $\frac{e^2}{C}$.

Le dernier niveau occupé est d'énergie supérieure au potentiel chimique de l'électrode de droite. L'électron de ce niveau transite par effet tunnel vers l'électrode de droite.

c) L'électron a transité séquentiellement à travers le dot quantique, le système retrouve son état initial.

chimique de l'électrode de droite (Fig. 6.9 b) et l'électron sort de l'îlot par un deuxième effet tunnel (Fig. 6.9 c). Le système retrouve alors sa configuration initiale. Ainsi, à chaque fois que la tension de grille fait entrer un niveau accessible dans la fenêtre de tension de polarisation, ce mécanisme de transfert d'électron est possible et il apparaît un pic de courant. Ces pics sont régulièrement espacés en tension de grille avec une période égale à :

$$\Delta V_G = \frac{E_c + \Delta E}{\alpha e}, \quad (6.16)$$

où α est défini comme le rapport de la capacité de grille et de la capacité de l'îlot ($\alpha = \frac{C_G}{C_\Sigma}$). Dans la limite $\Delta E \ll E_c$, la période des pics du point quantique est donc la même que celle du SET, par contre leur largeur est définie par $\frac{eU}{E_c}$ pour un SET alors qu'elle dépend de l'élargissement des niveaux lié aux fluctuations thermiques pour un point quantique (sa largeur tend vers zéro à température nulle). Dans le cas où ΔE n'est pas négligeable devant E_c , les pics de conductance témoignent à la fois du blocage de Coulomb et de la position des niveaux électroniques dans le point quantique. Il est fréquent que cette position dépende du nombre total d'électrons dans l'île. Les fluctuations de périodicité des pics de conductance donnent donc des informations précieuses sur les interactions entre électrons dans le point quantique.

L'effet tunnel séquentiel permet donc le passage des électrons à travers le circuit : ces pics de conductance sont régulièrement espacés comme le sont les niveaux électroniques entrant successivement dans l'intervalle d'énergie défini par la différence de potentiel chimique entre les électrodes amont et aval.

6.2.3 Energie de remplissage

Les niveaux électroniques de l'îlot sont remplis électron par électron, exactement comme le sont les orbitales atomiques d'un atome. Aussi peut-on faire l'analogie entre ces deux systèmes, l'étude du spectre d'addition, c'est à dire de la suite des écarts entre niveaux ΔE_i (avec i le nombre total d'électrons dans l'île), a conduit à parler "d'atome artificiel" [9] pour désigner les points quantiques. En effet, on retrouve dans ces systèmes les mêmes effet de parité liés au principe d'exclusion de Pauli que pour un atome. De plus, les remplissages de niveau suivent la règle de Hund liée à l'énergie d'échange [10]. Ainsi, le transport électronique permet de sonder les niveaux énergétiques de ces objets et d'en faire une spectroscopie de façon tout à fait analogue à la spectroscopie de photons réalisée sur des atomes. Une telle spectroscopie a été accomplie pour des gaz bidimensionnels d'électrons à base de GaAs [9], mais également pour des points quantiques métalliques [11, 10] et supraconducteurs basés sur des gaz bidimensionnels d'électrons [12].

Lorsque le point quantique possède n électrons, si la tension de polarisation est telle que $eU < \Delta E$, alors un seul niveau électronique sera dans la fenêtre de tension définie par la différence de potentiel chimique entre les deux électrodes amont et aval. Le pic de conductance sera alors simple (Fig. 6.10).

6.2.4 Spectroscopie des états excités

Cet "atome artificiel" présente lui aussi des niveaux excités. Si $eU > \Delta E$, alors plusieurs niveaux excités peuvent participer au transport. Pour calculer le courant qui traverse le point quantique, on introduit le taux tunnel Γ_i [13] tel que la grandeur $\frac{\Gamma_i}{\hbar}$ représente

le nombre d'électrons par seconde qui s'échappent de l'île en traversant la barrière tunnel

i. Le courant tunnel établi par un niveau électronique est donné par :

$$I_P = \frac{2e}{\hbar} \frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{\Gamma_1 + \Gamma_2}, \quad (6.17)$$

et le courant total est la somme des courants transportés par chaque niveau accessible. Lorsque les niveaux électroniques excités participent au transport, le courant tunnel est amplifié par rapport au cas où les électrons transitent *via* un seul niveau. On obtient alors une dépendance de la conductance avec la grille traduisant le passage des électrons par un ou plusieurs niveaux d'énergie qui deviennent successivement accessibles (Fig. 6.10). L'étude des variations de la conductance donne des informations sur l'écart en énergie entre ces niveaux électroniques.

La courbe du milieu de la figure 6.10 correspond au cas de l'étude de la transition $n - 1/n/n - 1$ électrons dans l'île dans le cas où $\Delta E < eU < 2\Delta E$: deux niveaux électroniques sont alors accessibles. La figure 6.11 détaille le passage des électrons pour cette situation, c'est à dire dans le cas où $\Delta E < eU < 2\Delta E$ pour plusieurs valeurs de V_G . En a), on a bien un écart entre les potentiels chimiques des électrodes compris entre ΔE et $2\Delta E$ et deux niveaux accessibles par transfert tunnel à travers la jonction amont. Dans l'état à n électrons, ces niveaux sont décalés de $\frac{e}{C_G}$ et de ce fait aucun niveau électronique ne se trouve dans l'intervalle de potentiels chimiques, le système est bloqué et les n électrons restent dans l'îlot. En b), la tension de grille est telle que deux niveaux électroniques participent au transport. L'électron peut donc transiter par l'île par deux processus : soit il occupe le niveau de plus basse énergie et est ensuite transféré vers l'électrode aval, soit il occupe l'autre niveau et l'île est alors dans un état excité. Après passage tunnel à travers

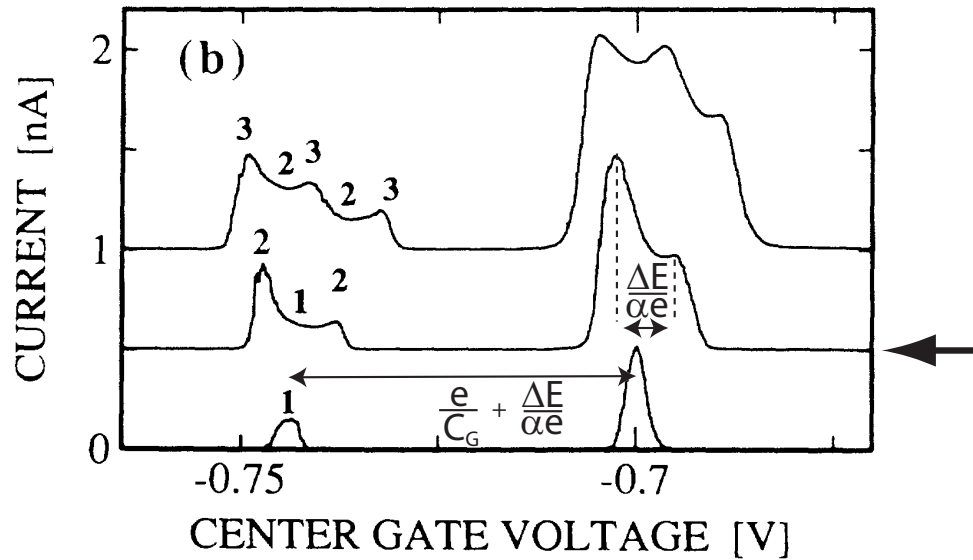


FIG. 6.10: Evolution des pics de conductance en fonction du nombre de niveaux électroniques impliqués dans le transport des électrons, mesure réalisée dans un point quantique réalisé dans un gaz bidimensionnel (hétérostructure de GaAs/AlGaAs) [14].

Les pics de Coulomb sont mesurés à 20 mK sous un champ magnétique de 4T et pour différentes tensions de polarisation : 0,1 ; 0,4 et 0,7 meV de bas en haut (les courbes ont été décalées par souci de clarté). L'écart entre les pics principaux est directement égal à $\frac{1}{\alpha e}(2E_c + \Delta E) = \frac{e}{C_G} + \frac{\Delta E}{\alpha e}$. Ces pics présentent une structure qui dépend du nombre de niveaux électroniques participant au transport électronique. Les chiffres indiquent pour chaque pic secondaire le nombre de processus possibles pour le transfert tunnel des électrons. L'analyse détaillée du cas concernant la courbe intermédiaire (flèche) est donnée en figure suivante.

la jonction aval, l'électron dissipe son énergie excédentaire dans l'électrode. Il y a donc 2 processus possibles et le courant qui en résulte est donc plus intense que dans le cas où le processus est unique. En c), cette fois le niveau supérieur n'est plus accessible, on se retrouve dans un cas à un seul niveau et le courant retrouve une valeur plus faible. En d), après transfert du n^e électrons, deux niveaux pleins entrent dans l'intervalle de transport. Il y a une possibilité de transfert d'un électron vers l'électrode aval venant soit du niveau supérieur, soit du niveau bas, suivi d'une relaxation de l'île depuis l'état excité qui en résulte vers son niveau fondamental. Le courant devient de nouveau plus élevé. Si l'on augmente encore la tension de grille, on retrouve un état bloqué e), mais cette fois avec $n - 1$ électrons. Ainsi le transport électronique permet de suivre les processus de transport dans l'île et d'en déduire les niveaux d'excitation du point quantique.

Cette variation d'intensité du courant en fonction du nombre d'états accessibles est également visible dans le diagramme de stabilité (Fig. 6.12). Ce pic de courant induit une structure fine constituée de paliers de conductance parallèles aux bords des diamants de Coulomb correspondant à la dégénérescence des niveaux n et $n - 1$. De plus, comme ce pic est lié à un événement tunnel par la jonction 1, l'intensité sera accrue tout le long d'une ligne parallèle au bord du diamant, de pente p_1 . Il en est de même dans le cas où c'est la jonction 2 qui est concernée. Cette fois, les lignes seront de pente p_2 .

Ainsi, les diamants de Coulomb présentent un réseau de lignes de conductance différentielle nulle parallèles à leurs bords et dont l'écartement permet de déterminer l'écart entre niveaux (Fig. 6.12). L'écartement vertical ΔU entre deux lignes est directement égal à $\frac{\Delta E_i}{e}$ puisqu'il correspond à l'entrée d'un nouveau niveau dans l'intervalle $(\mu_g - \mu_d)$. Ce

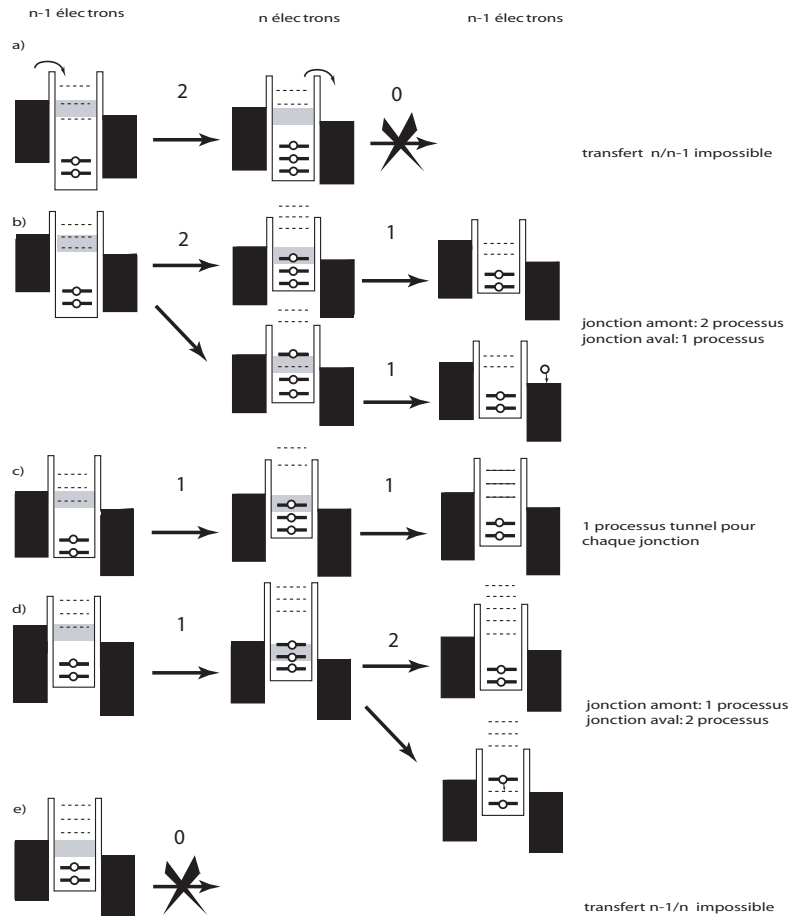


FIG. 6.11: Transport à travers les états excités d'un point quantique dans le cas $\Delta E < eU < 2\Delta E$ (cas désigné par la flèche dans la figure précédente).

On s'intéresse à la séquence de transition $n-1/n/n-1$ électrons à température nulle. De haut en bas, tension de grille est décroissante ce qui signifie que les niveaux sont translatés vers le haut d'une énergie $-|e|V_G$.

a) Le transfert à travers la jonction tunnel amont est possible, mais une fois que le n^e électron est dans l'île, il ne peut plus en sortir et le système reste stable à n électrons par effet de blocage de Coulomb : le courant est nul.

b) Deux niveaux sont accessibles de telle sorte que l'état à n électrons correspond soit au niveau fondamental, soit à un niveau excité. Dans les deux cas, l'électron peut à nouveau transiter vers l'électrode aval. Le courant est amplifié.

c) Cette fois seul un état est disponible pour le transport, un seul processus de transfert d'un électron est possible.

d) Après transfert du n^e électron dans l'île, deux niveaux pleins sont énergétiquement accessibles. L'électron sortant peut provenir soit du niveau rempli le plus élevé, soit du niveau bas en énergie. Dans ce dernier cas, le système relaxe après l'évènement tunnel pour retrouver un état stable. Le courant est amplifié du fait de la possibilité de deux processus de transfert.

e) Plus aucun niveau n'est disponible pour le transport, le transfert de $n-1$ vers n électrons est impossible.

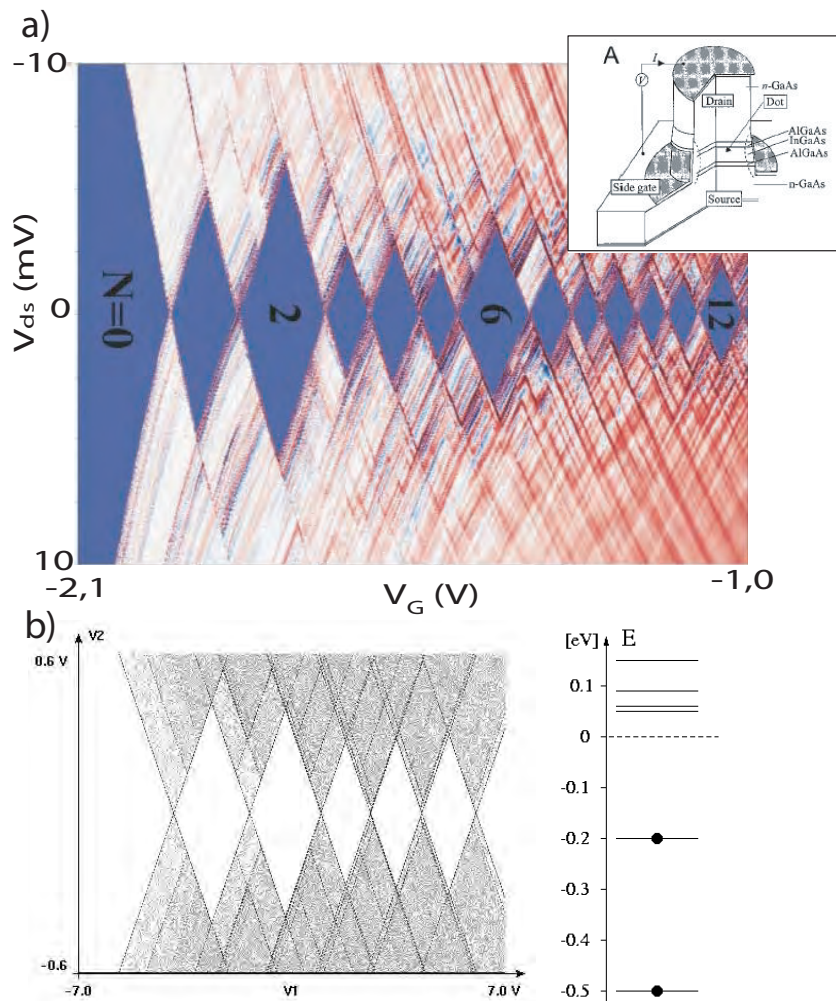


FIG. 6.12: Diagramme de stabilité d'un point quantique vertical (en tourelle , avec grille en anneau) réalisé par gravure d'une hétérostructure AsGa/AlGaAs (encart) [15].

a) La conductance différentielle est tracée en échelle de couleurs en fonction des tensions de polarisation et de grille. Les diamants sombres correspondent aux zones de blocage et le nombre d'électrons en excès dans l'îlot est fixe (indiqué dans chaque motif). Les lignes parallèles aux bords des diamants correspondent au passage par effet tunnel résonant d'un électron par les différents niveaux excités du point quantique.

Les diamants de Coulomb présentent une forte apériodicité : les deux premiers sont suivis d'une série de 3 petits diamants. Pour ce point quantique, ΔE devient comparable à E_c , si bien que la variation de ΔE en fonction du nombre d'électrons dans l'îlot se répercute sur la taille des diamants.

b) En bas à droite : positions des niveaux d'énergie proposées pour expliquer le diagramme a). A partir de ce spectre, le diagramme de stabilité a été modélisé (à gauche).

réseau de lignes traduit le spectre d'excitation du point quantique. L'analyse des écarts entre ces lignes permet d'avoir accès aux niveaux électroniques.

Il est à noter que le diagramme de stabilité de la figure 6.12 présente des diamants de Coulomb de taille variable. Cette non régularité des diamants traduit une variation de l'énergie d'addition ΔE_i caractéristique d'une interaction entre électrons dans le point quantique (*cf.* partie 1.2.7). Ainsi, même un système à un seul îlot peut présenter des irrégularités du fait des interactions électron-électron, par exemple liées à des effets de remplissage d'orbitale ("shell filling") qui induisent des fluctuations de l'énergie d'addition.

Tous ces effets sont visibles pour un îlot unique bien défini. Cependant, que deviennent ces caractéristiques pour des systèmes constitués d'îlots en série ?

6.2.5 Cas de deux îlots et plus en série

D'autres circuits à un électron ont été mis au point à partir de plusieurs îlots en série. Ces systèmes font intervenir plusieurs îlots en série, chacun étant contrôlé par une grille électrostatique individuelle. C'est le cas du "tourniquet à électrons" (turnstile) et de la pompe à électrons dans lesquels le transfert un par un des électrons est synchronisé par une onde progressive réalisée par l'application de tensions de grille déphasées de $2\pi/i$ et appliquées sur la grille i . Le courant tunnel des électrons à travers ces îlots en série dépend donc de la fréquence de synchronisation et cette dépendance est linéaire : $I = ef$. Ces circuits se comportent donc comme des transducteurs avec une précision permettant leur mise en oeuvre pour la métrologie [6]. Le détail du fonctionnement de ces circuits dépasse le cadre de cette thèse. En revanche, l'analyse du double point quantique permet sur un

exemple simple de prédire le comportement de systèmes plus complexes à plusieurs îlots. Nous en faisons une présentation rapide dans la partie suivante (une analyse détaillée a fait l'objet d'une revue récente [16]).

Le double point quantique

Le double point quantique est un circuit dans lequel deux points quantiques portant des charges n_1 et n_2 sont en série et adressés individuellement par deux grilles électrostatiques distinctes (Fig. 6.13). Ces deux points quantiques sont couplés par l'intermédiaire d'une jonction tunnel (R_m, C_m). On a vu qu'un point quantique est un "atome artificiel" puisqu'il possède des niveaux électroniques non dégénérés analogues aux orbitales atomiques et dont le remplissage suit la règle de Hund. De même, on peut parler pour le double point quantique de "molécule artificielle" [16] où chaque point quantique joue le rôle d'un atome de la molécule. Le couplage entre les points quantiques traduit la nature de la liaison interatomique de cette molécule artificielle. Ce circuit permet donc de faire une spectroscopie analogue à la spectroscopie moléculaire et est aujourd'hui considéré comme un bon candidat pour implémenter des bits quantiques couplés ("Qbits").

Dans ce circuit, l'énergie de charge d'un des points quantiques est égale à l'énergie de charge de l'île seule corrigée par un facteur traduisant le couplage entre les deux points quantiques et s'écrit :

$$\begin{cases} E_{c1} = \frac{e^2}{C_1} \left(\frac{1}{1 - \frac{C_m^2}{C_1 C_2}} \right) \\ E_{c2} = \frac{e^2}{C_2} \left(\frac{1}{1 - \frac{C_m^2}{C_1 C_2}} \right), \end{cases} \quad (6.18)$$

où $C_{1(2)} = C_{L(R)} + C_{g1(2)} + C_m$ est la capacité totale du point quantique.

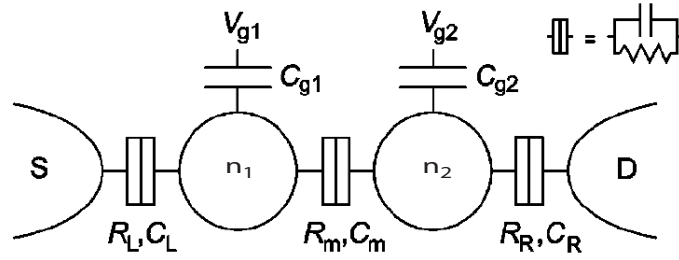


FIG. 6.13: La "molécule diatomique artificielle" [16].
Système de deux points quantiques en série adressés par deux grilles indépendantes. Le couplage entre les deux îles est réalisé par une jonction tunnel et modélise la "liaison chimique" entre les deux "atomes artificiels".

Pour décrire totalement le système, il faut introduire une autre énergie dite énergie de couplage électrostatique qui représente la variation d'énergie d'un point quantique lorsqu'un électron est ajouté à son voisin :

$$E_{cm} = \frac{e^2}{C_m} \left(\frac{1}{\frac{C_1 C_2}{C_m^2} - 1} \right). \quad (6.19)$$

De manière analogue au cas du point quantique unique, on peut établir un diagramme de stabilité définissant les domaines de stabilité des différents états de charge du système à partir de considérations sur l'énergie libre du système [16]. L'énergie libre dépend de deux variables : V_{g1} et V_{g2} . En traçant les conditions de transfert d'un électron dans les points quantiques dans l'espace (V_{g1}, V_{g2}) , on obtient un diagramme qui regroupe simultanément les états de charge des deux points quantiques (Fig. 6.14).

La figure 6.14 regroupe les diagrammes de stabilité de doubles points quantiques pour trois intensités de couplage entre points quantiques. Dans le cas du couplage faible (C_m tend vers 0), l'énergie totale du système tend alors vers la somme des énergies de deux

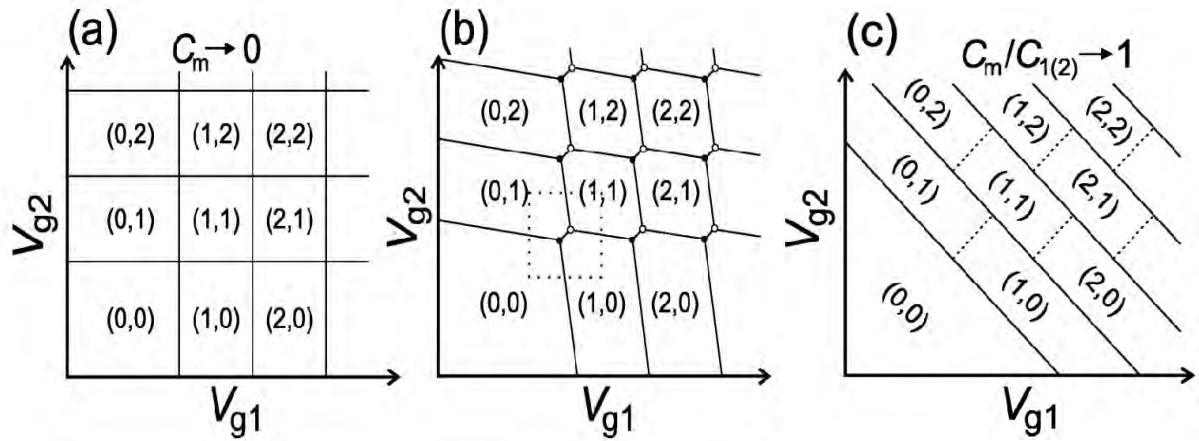


FIG. 6.14: Diagrammes de stabilité d'une "molécule artificielle" définie par un double point quantique pour différentes "liaisons chimiques" [16].

Ces diagrammes sont tracés en fonction des deux tensions de grille du circuit pour visualiser sur un même graphe les états de charge des deux points quantiques (ici, ces diagrammes sont tracés pour $C_1 = C_2$).

a) Lorsque $C_m \rightarrow 0$, le couplage entre les deux points quantiques est faible, le système est équivalent à deux îlots indépendants. $V_{g1(2)}$ modifie la charge portée par l'île 1(2) sans affecter celle portée par l'île 2(1).

b) Pour un couplage intermédiaire, les domaines des états de charges prennent une forme hexagonale (en nid d'abeille) dont les sommets sont des points triples correspondant au transfert à travers les deux îlots d'un électron (en noir) ou d'un trou (en blanc).

c) Lorsque $\frac{C_m}{C_{1(2)}} \rightarrow 1$, le système est équivalent à un unique point quantique portant une charge $n_1 + n_2$.

point quantiques :

$$\lim_{C_m \rightarrow 0} E(n_1, n_2) = \frac{e^2}{2C_1} \left(n_1 - \frac{C_{g1}V_{g1}}{e} \right)^2 + \frac{e^2}{2C_2} \left(n_2 - \frac{C_{g2}V_{g2}}{e} \right)^2. \quad (6.20)$$

Le circuit est équivalent à deux points quantiques indépendants. Le diagramme de stabilité correspondant (Fig. 6.14 a) est tel que la tension de grille d'un îlot ne modifie pas l'état de charge de l'autre îlot.

L'extrême inverse correspond à un fort couplage ($\frac{C_m^2}{C_1 C_2}$ tend vers 1), dans ce cas, l'énergie totale du système prend la forme :

$$\lim_{\frac{C_m^2}{C_1 C_2} \rightarrow 1} E(n_1, n_2) = \frac{e^2}{2(\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2)} \left((n_1 + n_2)e - \frac{C_{g1}V_{g1} + C_{g2}V_{g2}}{e} \right)^2. \quad (6.21)$$

Cette énergie correspond à celle d'un îlot unique portant une charge $n_1 + n_2$ et de capacité totale $\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2$ où $\tilde{C}_i = C_i - C_m$. On retrouve alors le diagramme de stabilité d'un îlot unique (Fig. 6.14 c).

Dans le cas intermédiaire (Fig. 6.14 b), le diagramme de stabilité présente une maille hexagonale correspondant aux états de charge fixes dans le point quantique. Les frontières de ces domaines sont obliques puisque du fait du couplage, la tension de grille sur un îlot peut modifier l'état de charge de l'autre îlot. De plus, les points triples en frontière de domaine sont les seuls points correspondant au transfert direct d'une charge d'une électrode à l'autre par effet tunnel séquentiel.

En terme de "molécule artificielle", modifier le couplage permet de modéliser différentes liaisons chimiques entre atomes, depuis les plus faibles (liaison ionique) aux plus fortes (liaison covalente).

En réponse linéaire, seuls les points triples correspondent à un passage de courant dans le circuit (Fig. 6.15 a), ils sont l'équivalent des intersections entre diamants dans le point quantique unique. Ces points triples correspondent soit au passage d'électrons dans le circuit, soit au passage de trous, selon les états de charges adjacents en ce point et la séquence de passage des électrons dans les deux points qu'ils imposent. Lorsque la tension de polarisation drain-source augmente, le système entre dans un régime non linéaire. Une zone de conductance finie s'ouvre au niveau des points triples (Fig. 6.15 b). De forme triangulaire dans le diagramme, elle définit une région où l'état de charge dans le système n'est plus fixe et le courant passe.

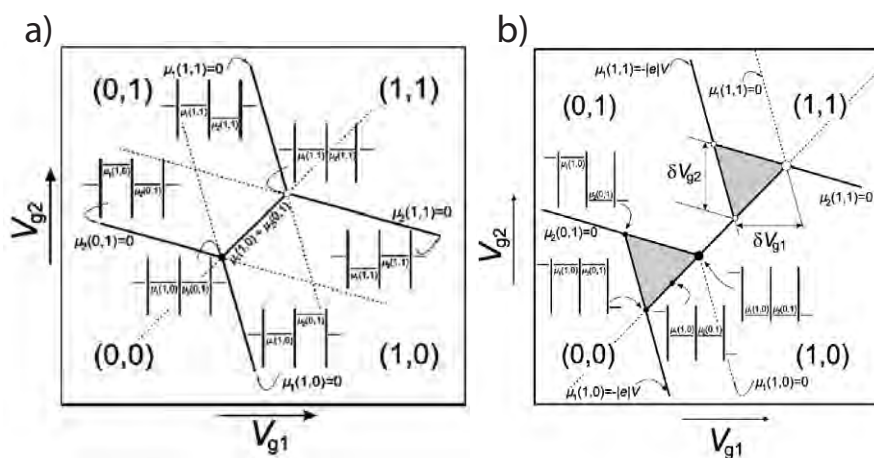


FIG. 6.15: Réponses linéaire et non linéaire d'un double point quantique (d'après [16]).
a) Dans le régime linéaire, le passage du courant à travers le circuit n'est possible qu'au niveau des points triples. Ces points correspondent à l'effet tunnel séquentiel à travers les deux îlots d'un électron (en noir) ou d'un trou (en blanc).
b) En régime non linéaire s'ouvrent des domaines de déblocage du circuit autour des points triples. Ces domaines sont de forme triangulaire et à l'intérieur l'état de charge des îlots n'est pas fixé.

6.2.6 Effet tunnel résonant dans un double point quantique

Au niveau de ces zones de déblocage et dans le cas où les îles sont deux points quantiques, le courant correspond à des transferts d'électrons (ou de trous) à travers le système *via* des niveaux électroniques non dégénérés. Tout comme pour un point quantique unique, les états excités de chaque point vont participer au courant. Le plus souvent, ce transfert de charge par des niveaux discrets a lieu par des effets élastiques à deux électrons (co-tunneling) ou des effets tunnel inélastiques. Lors d'un effet tunnel inélastique, l'électron entrant dans le point quantique a une énergie supérieure à l'énergie du niveau électronique. Il doit donc dissiper son surplus d'énergie en émettant un phonon. Ceci donne lieu à un courant dit non résonant (en grisé sur le diagramme). En revanche pour des cas ponctuels où les niveaux électroniques de chaque point quantique sont alignés, l'effet tunnel devient résonant et le taux de passage des électrons par effet tunnel est très supérieur au cas non résonant. Une ligne de résonance apparaît donc à chaque fois que deux niveaux de chaque point quantique seront alignés (Fig. 6.16).

La répartition de ces lignes de résonance permet donc de faire une spectroscopie des niveaux des points quantiques. De plus, ces résonances sont visibles dans le diagramme de stabilité du circuit : elles se traduisent par de lignes parallèles aux bords des zones triangulaires du diagramme de stabilité (Fig. 6.17 e) [18]. Tout comme pour le point quantique unique, les niveaux excités du système participent au transport électronique, ce qui permet de déterminer le spectre énergétique des points quantiques.

Il est intéressant de remarquer sur la figure 6.16 que le niveau fondamental visible pour la tension de polarisation la plus faible disparaît à plus forte tension. D'autres pics

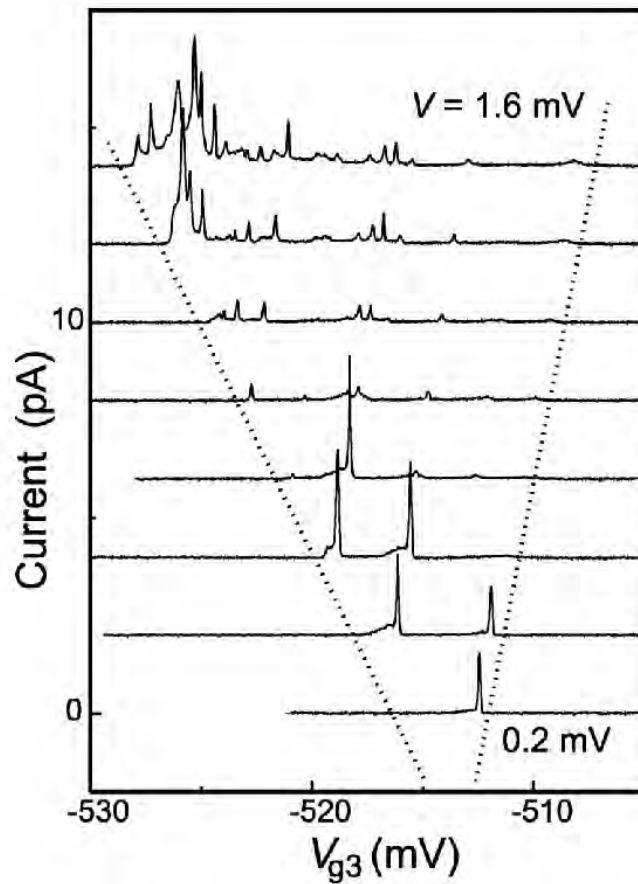


FIG. 6.16: Effet tunnel résonant dans un double point quantique (d'après [17]).

Le double point quantique est réalisé à partir d'une hétérojonction GaAs/AlGaAs sur lequel sont placées des grilles électrostatiques. Le courant à travers le circuit est tracé en fonction de la tension de grille appliquée à l'île 2 et pour des tensions de polarisation de 0,2 mV à 1,6 mV. Les lignes en pointillés indiquent le domaine de tension où les niveaux électroniques deviennent accessibles. Chaque pic traduit un effet tunnel résonant et donc l'alignement des niveaux. Sur la trace du bas se trouve le pic correspondant à l'alignement des deux niveaux fondamentaux. Ce pic disparaît à des tensions plus élevées en raison du désalignement tandis que d'autres pics associés à des niveaux excités apparaissent. Le transport via des niveaux excités peut donc devenir prépondérant par rapport à celui via le niveau fondamental.

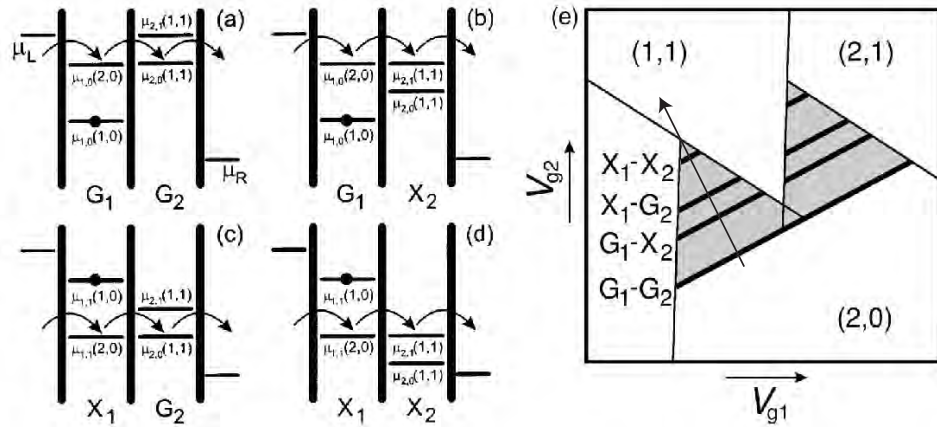


FIG. 6.17: Contribution des états excités dans un double point quantique (d'après [16]). Dans le régime non linéaire, pour une tension de polarisation suffisamment élevée, plusieurs niveaux d'énergie peuvent devenir accessibles. L'effet tunnel n'est résonant que lorsque des niveaux de chaque point quantique sont alignés. Les schémas en énergie a) à d) représentent les différents alignement possibles des potentiels chimiques de chaque point quantique (atteints successivement comme l'indique la flèche en e)) dans le cas où deux niveaux sont accessibles et où un électron est présent dans l'île 1. Les niveaux de l'île deux sont progressivement abaissés (ce qui correspond à un balayage croissant de V_{g2} à partir du point $(1,0)$) :

a) Le premier alignement qui intervient est celui entre les deux niveaux fondamentaux de chaque point quantique. Celui-ci définit une ligne de résonance sur le bord inférieur du triangle (ligne G1-G2 sur la figure e).

b) Le second alignement fait intervenir le niveau fondamental du premier point quantique et le niveau excité du second.

c) L'électron présent sur l'île 1 peut également être dans un état excité. Le transfert d'un électron à travers le circuit a donc lieu dans ce cas lors de l'alignement entre le plus bas niveau du point 1 excité et le niveau fondamental du point 2.

d) Le dernier alignement qui intervient correspond aux deux points quantiques dans un état excité.

e) Ces alignements de niveaux conduisent à un effet tunnel résonant qui se traduit sur le diagramme de stabilité par des lignes dans le domaine de transport non linéaire. Entre ces lignes, le courant n'est pas nul et est lié à des effets tunnel inélastique et des effets à deux électrons ("co-tunneling").

apparaissent qui correspondent au passage d'un électron par des niveaux excités. Ceci s'explique par le fait qu'à plus forte tension, l'alignement des niveaux n'est plus réalisé pour ce niveau fondamental, mais que l'élargissement de la fenêtre en énergie autorise l'alignement de niveaux excités invisibles auparavant. Ainsi, contrairement au cas du point quantique unique, on n'a pas directement accès au spectre d'excitation d'un îlot, mais à ce spectre convolué par celui du point quantique voisin.

La figure 6.18 récapitule toutes ces caractéristiques du diagramme de stabilité de deux points quantiques en série en régime non linéaire. On y retrouve la structure en "nid d'abeille" traduisant le blocage de Coulomb, les triangles de déblocage associés au régime non linéaire et les lignes correspondant à l'alignement des niveaux des deux points quantiques.

6.2.7 Cas d'un double point quantique couplé à une grille unique

Examinons maintenant la situation dans le cas où les îlots en série ne sont pas adressés individuellement, mais où la grille est commune aux points quantiques. Cette situation correspond au cas où deux points quantiques se forment le long d'un nanofil qui reste couplé à une grille unique. Ceci résulte notamment de la formation de jonctions tunnel par fluctuation de potentiel (lié à un défaut par exemple) en des points répartis aléatoirement le long du nanofil.

Imaginons le cas le plus simple où deux îlots en série sont soumis au même potentiel de grille (Fig. 6.19) [19]. Pour simplifier, on supposera que toutes les jonctions tunnel sont identiques, et que la capacité tunnel est faible devant les capacités de grille. Comme nous

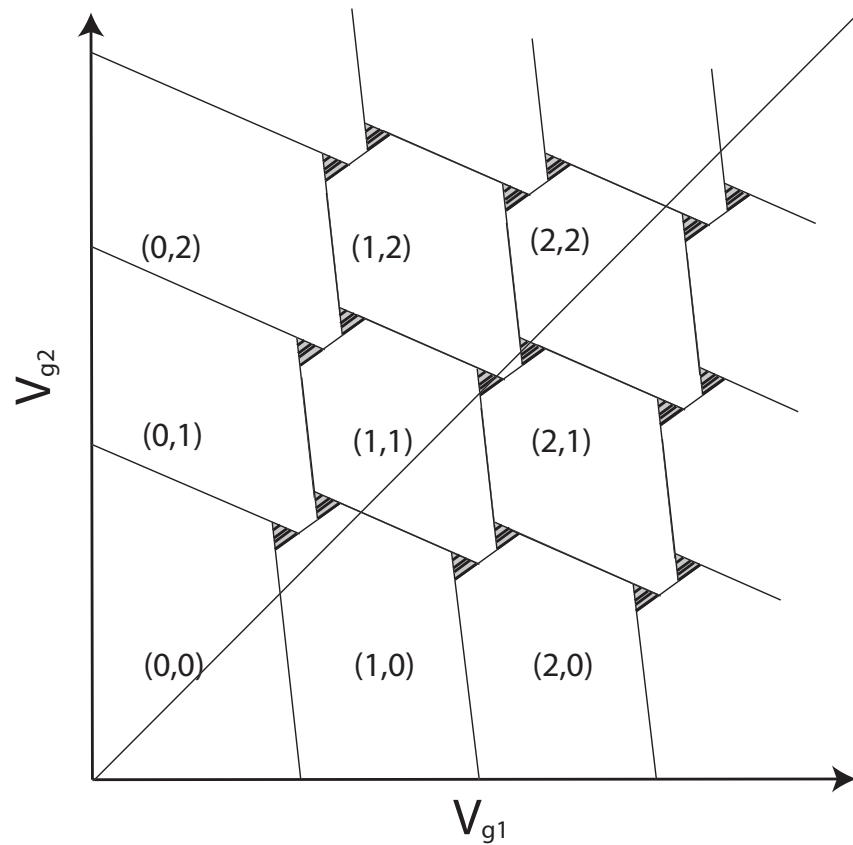


FIG. 6.18: Diagramme de stabilité d'un double point quantique dans le régime non linéaire et en présence de quantification des états électroniques.

Ce diagramme résume les figures précédentes (pour $C_1 \neq C_2$). Les motifs hexagonaux sont liés au blocage de Coulomb entre deux îlots couplés. Le régime non linéaire induit des zones triangulaires de déblocage au niveau des points triples. Au sein de ces zones, les lignes sombres traduisent un transport par effet tunnel résonant. La bissectrice traduit l'évolution en fonction de la tension de grille d'un double point quantique dont les deux grilles sont connectées à la même source de tension.

l'avons vu plus tôt, cette dernière hypothèse permet de négliger le couplage entre les points quantiques.

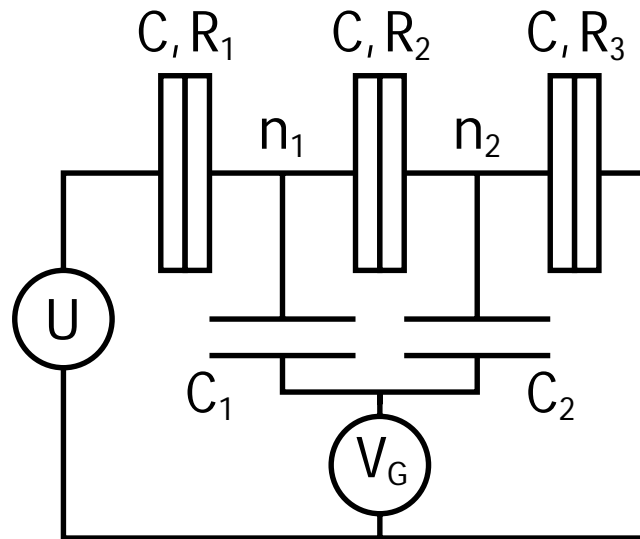


FIG. 6.19: Modèle simplifié simulant des défauts ponctuels le long d'un nanofil. Deux îlots en série contrôlés par la même grille. Les capacités des jonctions tunnel sont supposées égales.

Pour ce circuit, l'expression de l'énergie libre prend une expression simple :

$$F(n_1, n_2) = E_{c1}n_1^2 + E_{c2}n_2^2 - eV_G(n_1 + n_2), \quad (6.22)$$

où $E_{ci} = \frac{e^2}{2C_i}$. Dans ce cas, un électron traverse le circuit si les conditions nécessaires pour le passage par effet tunnel sont remplies simultanément pour chaque îlot. Cette condition est liée au fait que les deux îlots sont couplés à la même source de tension de grille. Ceci signifie que les deux conditions de changement d'état de charge pour chaque îlot doivent être simultanément remplies par la tension de grille :

$$\begin{cases} F(n_1 + 1, n_2) - F(n_1, n_2) \leq 0 \\ F(n_1, n_2 + 1) - F(n_1, n_2) \leq 0. \end{cases} \quad (6.23)$$

Ce système signifie qu'il existe un domaine de tension de grille pour lequel un courant traverse le système ; la frontière de ce domaine est donnée par :

$$V_G = \frac{e}{2C_1} (2n_1 + 1) = \frac{e}{2C_2} (2n_2 + 1). \quad (6.24)$$

Cette condition peut être remplie uniquement si $\frac{C_1}{C_2}$ est rationnel, car dans ce cas l'égalité $\frac{C_1}{C_2} = \frac{2n_1+1}{2n_2+1}$ sera possible. Ceci ne conduit qu'à un seul transfert possible par les deux îlots. En fait, cette condition draconienne se relâche de par les fluctuations thermiques de l'énergie. Ainsi, à température finie, les conditions à remplir deviennent :

$$\begin{cases} F(n_1 + 1, n_2) - F(n_1, n_2) \leq k_B T \\ F(n_1, n_2 + 1) - F(n_1, n_2) \leq k_B T. \end{cases} \quad (6.25)$$

Ce qui conduit au système :

$$\begin{cases} |n_1 + \frac{1}{2} - \frac{C_1 V_G}{e}| \leq 2 \frac{k_B T}{E_{c1}} \\ |n_2 + \frac{1}{2} - \frac{C_2 V_G}{e}| \leq 2 \frac{k_B T}{E_{c2}}. \end{cases} \quad (6.26)$$

Ce relâchement de la contrainte permet de remplir ces conditions pour plusieurs valeurs de V_G . Cependant, il faut garder en mémoire que pour observer le blocage de Coulomb, la température doit rester dans la gamme $k_B T \ll E_{ci}$. Les inégalités définissent une zone de température intermédiaire pour laquelle les pics de conductance seront périodiques en intensité (Fig. 6.20). Ces conditions sont encore plus difficiles à concilier lorsque $\frac{C_1}{C_2}$ est irrationnel. Ainsi à partir d'un système à seulement 2 îlots, les pics de conductance sont déjà raréfiés et de plus en plus épars quand la température diminue. Certains pics disparaissent car l'une des deux conditions n'est pas remplie, les autres pics restent à la même position, mais leur intensité varie. Finalement, le spectre des pics de conductance présente une

quasi-périodicité de l'intensité des pics et une disparition de certains d'entre eux à basse température. En revanche, la période caractéristique entre deux pics n'est pas modifiée puisqu'elle dépend de la géométrie des points quantiques.

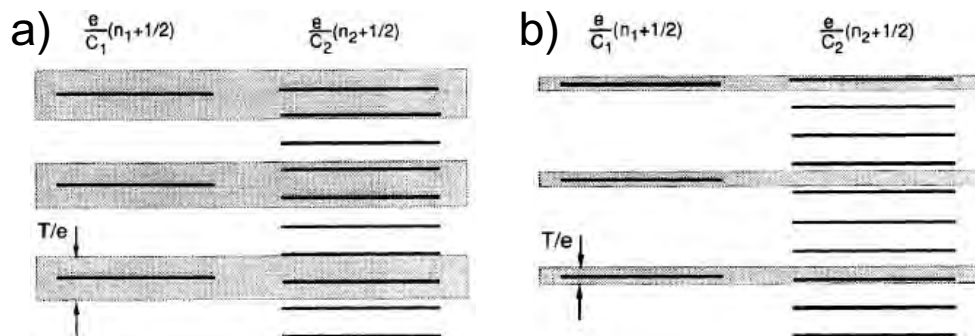


FIG. 6.20: Condition de transfert à travers les deux îlots d'un double point quantique (d'après [19]).

a) Dans le cas $k_B T \geq \frac{e^2}{C_2}$, l'étalement en énergie des électrons du fait des fluctuations thermiques permet de remplir les conditions de transfert pour les deux îlots.

b) Dans le cas $k_B T \leq \frac{e^2}{C_2}$, l'étalement en énergie des électrons est inférieur à l'écart entre deux niveaux de l'îlot 2. Les conditions de passage par effet tunnel sont difficilement remplies pour les deux îlots. Certains pics visibles à plus haute température disparaissent pour de températures plus faibles.

La figure 6.21 montre le résultat d'une simulation pour différentes températures des pics de conductance pour deux points quantiques couplés par deux grilles dont le rapport $\frac{C_1}{C_2} \sim 0,36$. A basse température, peu de pics survivent aux conditions de passage des électrons, ce qui brise la régularité en intensité des pics de conductance. A température plus élevée, le nombre de pics augmente et des battements apparaissent si les jonctions ont des capacités proches (Fig. 6.21).

Ainsi, la complexité du système se répercute très vite sur les pics de Coulomb. De tels effets ont été observés expérimentalement dans des nanofils semiconducteurs pour lesquels soit des défauts cristallins soit des fluctuations de dopants induisent de fortes fluc-

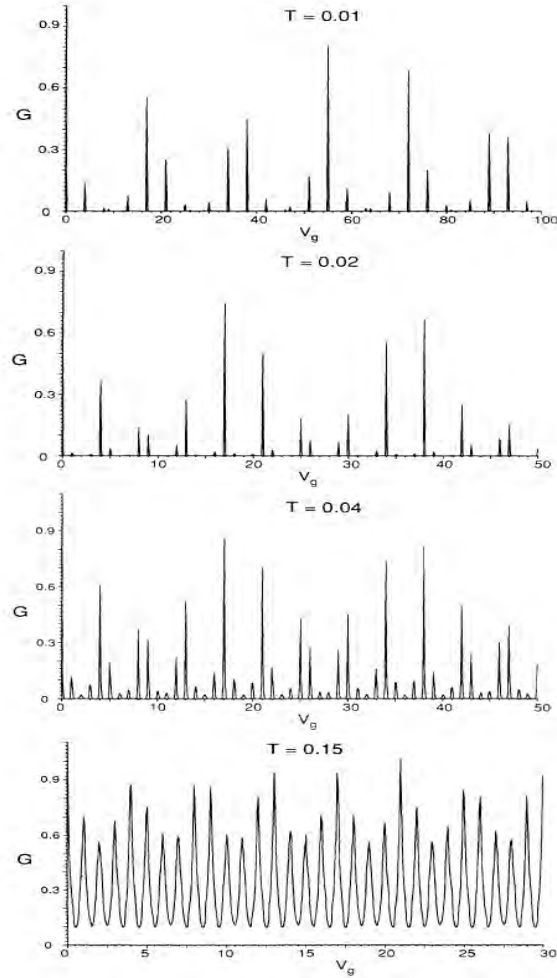


FIG. 6.21: Simulation des pics de conductance dans un système de deux points quantiques en série (d'après [19]).
 Les pics sont calculés à différentes températures et tracés en unités arbitraires. V_G et T sont exprimés en unités de $\frac{e}{C_1}$ et $\frac{e^2}{C_2 k_B}$ respectivement. Le rapport $\frac{C_1}{C_2}$ est irrationnel et de l'ordre de 0,36.

tuations de potentiel (Fig. 6.22 a) [20]. Dans ces systèmes, les pics de conductance restent visibles, mais leur récurrence est bouleversée et ne présente qu'une périodicité locale (Fig. 6.22 b)[21]. Des effets de périodicité additionnelle sur l'amplitude des pics ont également été observés dans des nanofils [22].

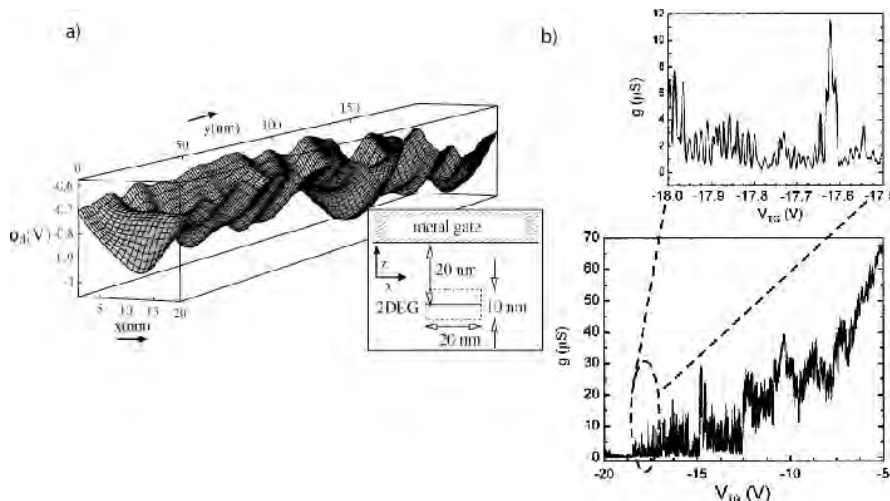


FIG. 6.22: Distribution d'îlots effectifs liés à des fluctuations de potentiel le long d'un nanofil. *a) Profil de potentiel d'un nanofil de silicium dopé [20]. Le nanofil a une section de 20 nm×10 nm (encart) et les électrons sont confinés sur un plan perpendiculaire à cette section (ligne noire). Les dopants conduisent à des puits de potentiels couplés en eux par des barrières tunnel. Dans le cas où le nombre de dopants par section de fil avoisine l'unité, un tel système peut être considéré comme une chaîne unique de points quantiques en série.* *b) Pics de conductance dans un nanofil de silicium dopé mesurés à 2 K [21]. Ces pics sont périodiques en grille, mais présentent une aperiodicité en intensité, ce qui est compatible avec le modèle d'alignement des niveaux dans des îlots multiples développé précédemment.*

6.2.8 Interactions électron-électron dans les points quantiques

Jusqu'ici, les interactions entre électrons ont été négligées. Cependant, dans un point quantique de taille suffisamment faible, l'écart entre niveaux ΔE devient de l'ordre de grandeur de l'énergie de charge E_c . Le remplissage des niveaux électronique d'un point

quantique obéit à la loi de Hund, si bien que selon le nombre d'électrons dans l'île, l'écart en énergie ΔE varie du fait de l'interaction d'échange entre électrons. Apparaissent alors des effets pairs-impairs tels que l'asymétrie des diamants de Coulomb de la figure 6.12, ou encore l'effet Kondo.

L'effet Kondo traduit une interaction entre un spin localisé et des électrons libres dans son voisinage [23]. Cet effet a été mis en évidence dans les métaux massifs dans le cas d'une impureté magnétique de spin fixe interagissant avec la mer de Fermi d'un métal. Cette impureté joue le rôle d'un diffuseur, si bien que la résistance du métal ne sature pas à basse température, mais au contraire augmente à nouveau de façon logarithmique avec la température.

Dans le cas d'un point quantique, cet effet apparaît si le spin total de l'île est non nul. Le point quantique joue alors le rôle du spin localisé en interaction avec les électrons des électrodes. Pour un point quantique, l'interaction Kondo entre les spins introduit un couplage entre les électrodes qui s'oppose au blocage de Coulomb. Ce couplage permet le passage des électrons par des niveaux virtuels du point quantique, les soustrayant ainsi au blocage de Coulomb. Le passage des électrons à travers l'îlot est facilité et le blocage de Coulomb disparaît pour un nombre impair d'électrons dans l'île. Ainsi, les motifs de diamant de Coulomb impairs disparaissent du diagramme de stabilité (Fig. 6.26). L'apparition de cet effet pair-impair traduit l'interaction entre électrons du point quantique et des électrodes.

Outre les interactions de spins, on peut considérer les interactions entre électrons au sein de l'îlot quantique. Dans un gaz d'électrons libres, les électrons n'ont pas d'agencement particulier. Pour de faibles densités électroniques, les électrons vont interagir entre eux

et s'agencer de façon à minimiser l'énergie du système. Ainsi, ils "cristallisent" dans l'espace de manière à maximiser la distance séparant les spins antiparallèles [24]. Cette configuration porte le nom de cristal de Wigner et permet au système d'abaisser son énergie d'une valeur appelée "énergie de corrélation". Dans un îlot quantique, les densités électroniques sont telles qu'un cristal de Wigner peut se former et modifier ses niveaux énergétiques. Les électrons ne sont plus indépendants et le spectre d'excitation du point quantique dépend du nombre d'électrons dans l'île. Les électrons interagissent par l'intermédiaire de phonons, ce qui induit des états excités de basse énergie [25]. Ainsi, les interactions entre électrons au sein d'un point quantique induisent une aperiodicité des pics de conductance puisque l'énergie d'addition dépend du nombre d'électrons dans le point quantique.

6.2.9 Synthèse des notions sur les effets à un électron

Nous avons vu dans cette partie théorique que le phénomène de blocage de Coulomb entraîne une récurrence des pics de conductance du circuit périodique en tension de grille. Le diagramme de stabilité (appelé "diamants de Coulomb") indique tous les domaines d'états de charges du système et les conditions de passage d'un courant. Ce diagramme peut-être établi à partir de la mesure du courant dans le circuit et donne accès à toutes les caractéristiques de l'îlot quantique. Pour des structures de taille suffisamment petite (c'est à dire de l'ordre de la longueur d'onde de Fermi), en plus des effets de répulsion coulombienne associés au blocage de Coulomb, les électrons sont confinés sur des niveaux électroniques discrets de l'île appelée alors point quantique. Le diagramme de stabilité présente dans ce cas une structure fine composée de lignes de résonance associées au transport via des états excités du point quantique. Ces lignes permettent de déterminer le spectre d'énergie de l'île.

L'émergence d'apériodicité dans un système d'îlots quantique peut être associée à divers phénomènes. Même pour un point quantique unique, une asymétrie des diamants de Coulomb peut apparaître du fait de fluctuations de l'énergie d'addition liées aux interactions électron-électron. A partir de deux points quantiques en série, l'alignement des niveaux électroniques impose une contrainte sur le passage d'un courant. Dans ce cas, la période des pics de conductance est inchangée, mais leur intensité devient quasi-périodique puis chaotique à très basse température. Plus complexe encore, l'apériodicité en tension de grille des pics de conductance d'un système traduit la présence de points quantiques multiples ayant des énergies de charges variables. Selon le nombre de ces îles en série et la dispersion de leurs tailles, la récurrence des pics de conductance peut être plus ou moins régulière.

6.3 Blocage de Coulomb et confinement quantique dans les nanotubes de carbone

6.3.1 Fabrication de nanostructures réalisant des points quantiques

La plupart des points quantiques étudiés à ce jour sont des dispositifs réalisés par des techniques de lithographie "top-down". Les systèmes de prédilection pour réaliser des points quantiques sont les hétérojonctions GaAs/AlGaAs. En effet, les électrons libres sont confinés au niveau de l'hétérojonction entre les deux semiconducteurs de gaps différents où ils forment un gaz bidimensionnel (2D Electron Gas : 2DEG) de très haute mobilité ($10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Pour confiner encore les électrons dans les deux autres dimensions et ainsi obtenir un système à zéro dimension, une zone de déplétion de charges est créée

dans le 2DEG soit en déposant des grilles métalliques [26], soit par gravure réalisant des points quantiques verticaux [9]. Ces dispositifs restent des systèmes modèles pour étudier le confinement quantique.

Avec l'explosion de l'étude des nano-objets connectés, de nouveaux systèmes de type "bottom-up" permettent l'observation d'effets à un électron.

Tout comme les nanofils, les nanotubes de carbone ont des dimensions nanométriques permettant d'observer des effets quantiques. Comme nous l'avons vu dans le chapitre d'introduction, les conditions aux limites dans la section du nanotube permettent de déduire le diagramme d'énergie des nanotubes de carbone de celui du graphène. Pour un nanotube de longueur finie, la quantification du vecteur d'onde entraîne une levée de dégénérescence des niveaux électroniques. Les niveaux électroniques dans un nanotube fini sont donc donnés par la série de points distants de ΔE représentés figure 6.23 (pour un nanotube métallique).

De plus, la réalisation de contacts transparents est difficile sur un nanotube, si bien que la plupart du temps les résistances de contact du nanotube restent élevées devant le quantum de résistance. Ces caractéristiques placent les nanotubes comme des objets idéaux pour observer des phénomènes de blocage de Coulomb et de confinement quantique.

6.3.2 Point quantiques dans les nanotubes

Pour un nanotube parfait, les barrières de potentiel à l'interface métal/nanotube se comportent comme des barrières tunnel à température nulle. Le nanotube complet se comporte alors comme une île quantique induite par les contacts et donnant lieu à des effets de confinement électronique. Cependant la présence de défauts ou d'impuretés induit des barrières de potentiel le long du nanotube qui le sectionnent en de multiples îles intra-

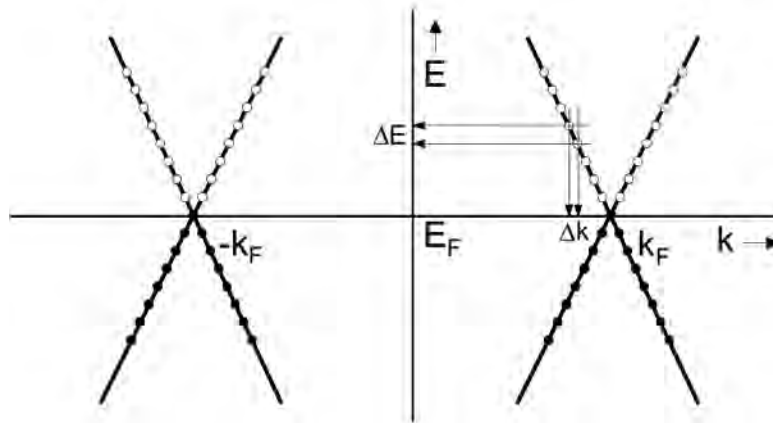


FIG. 6.23: Structure de bande à basse énergie d'un nanotube métallique de longueur finie (d'après [27]).

Le graphène possède deux bandes de conduction se croisant au niveau de Fermi (cf. introduction). La longueur finie du nanotube induit une levée de dégénérescence de ces bandes : le spectre en énergie du nanotube est donc discret et correspond à des points situés le long des bandes du nanotube infini. L'écart entre ces niveaux d'énergie discrets ΔE dépend de l'écart entre vecteurs d'ondes électroniques autorisés par la condition de quantification longitudinale $\Delta k = \frac{2\pi}{L}$ (L étant la longueur du nanotube).

moléculaires.

Effets liés au contact métal-nanotube

Dès 1997, le blocage de Coulomb a été observé dans un faisceau de nanotubes monoparois contenant environ 60 nanotubes [29], puis dans un unique nanotube monoparois métallique (Fig. 6.24) [28]. Dans cette dernière expérience, la totalité de nanotube joue le rôle d'îlot par lequel les électrons transitent. Cet îlot présente des états excités visibles par des paliers dans les pics de courant (Fig. 6.24 encart). Pour un îlot unique, il est possible de sonder les niveaux d'énergie de la portion de nanotube par remplissage successif électron par électron [30, 31, 32]. Ce remplissage donne également accès aux spectres d'excitations du point quantique et aux effets de spin visibles en appliquant un champ magnétique (effet

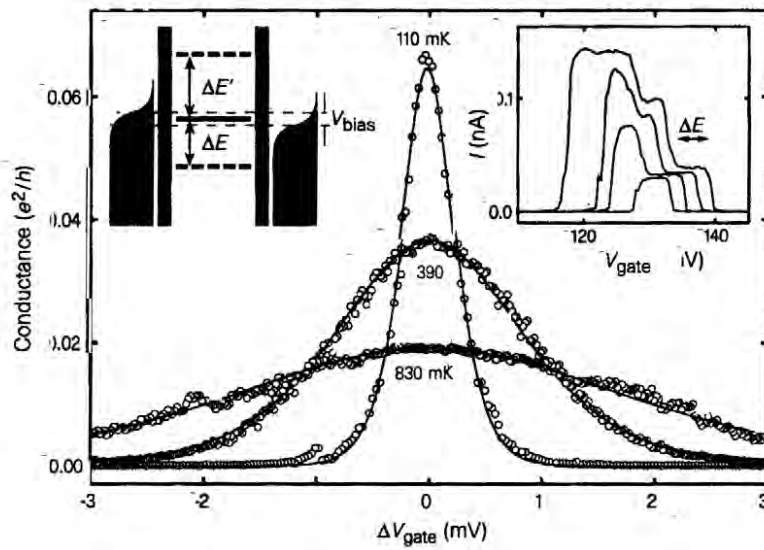


FIG. 6.24: Première observation de blocage de Coulomb dans un nanotube de carbone monoparoi unique (extrait de [28]).

La conductance est tracée pour différentes températures en fonction de la tension de grille (et pour une tension drain-source de $10 \mu\text{V}$). En réponse linéaire, la conductance présente un pic dit "de Coulomb" d'autant plus étroit que la température est faible. L'encart à droite montre un pic de Coulomb obtenu pour différentes tensions drain-source au-delà du gap de Coulomb. La présence de paliers de courant traduit l'entrée successive de niveaux électroniques dans l'intervalle de polarisation drain-source représenté schématiquement en encart gauche.

Zeeman).

Le couplage de deux points quantique au sein d'un même nanotube permet de réaliser une "molécule artificielle" [16] dans laquelle chaque point joue le rôle d'un atome et dont le couplage traduit la liaison de type ionique ou covalent. Ce dispositif a été réalisé (Fig. 6.25) avec un contrôle électrostatique de chaque portion du NT, ce qui permet de modifier le couplage entre les îlots [33].

La réalisation d'un point quantique dans un nanotube métallique a permis d'observer l'effet Kondo à zéro dimension qui est différent de celui obtenu dans des points quantiques tridimensionnels [34]. Cet effet pair-impair avec la température a été observé dans un point quantique dans un nanotube métallique monoparoi [34], ainsi que dans des nanotubes multiparois [35, 36]. Le caractère à zéro dimension d'un point quantique dans un nanotube relâche la contrainte sur la taille de l'île qui doit être très faible dans un îlot 2DEG pour observer l'effet Kondo. Ainsi, il est possible dans un nanotube d'observer un effet Kondo pour un îlot contenant un grand nombre d'électrons (n de l'ordre de 10 000) [34].

Points quantiques intramoléculaires

Les nanotubes métalliques sont des conducteurs balistiques, cependant, le moindre défaut ou impureté peut jouer le rôle de diffuseur (Fig. 6.27 a) [37, 38] et induire une barrière de potentiel. Ce défaut segmente alors le nanotube en plusieurs îles ce qui complexifie les caractéristiques du régime de blocage de Coulomb. Les défauts en questions ici peuvent être de plusieurs types : il peut s'agir de défaut dans la structure hexagonale du nanotube, tels

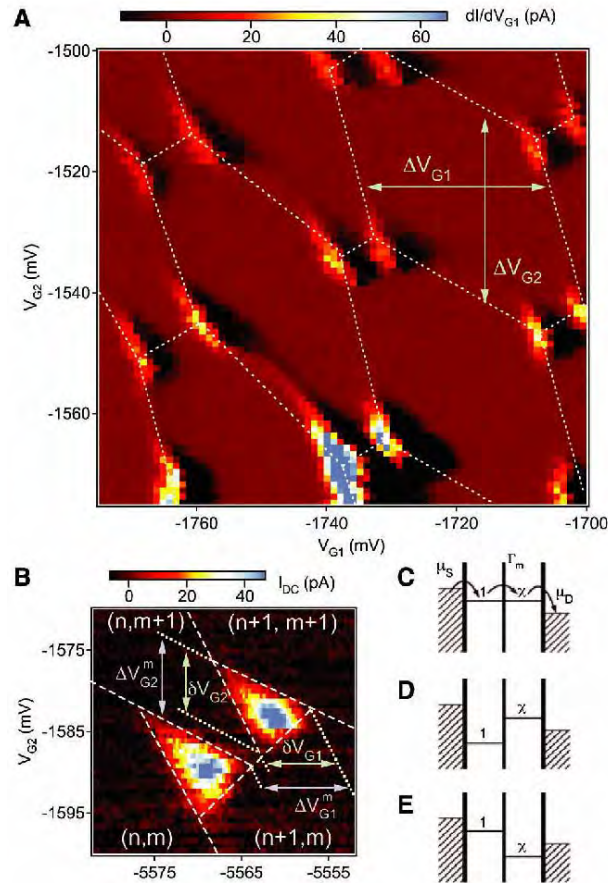


FIG. 6.25: Molécule artificielle réalisée au sein d'un nanotube de carbone (tiré de [33]).
 Les deux îlots quantiques au sein du nanotube sont réalisées en fabriquant des grilles métalliques adressées individuellement sur le nanotube recouvert de silice.
 a) Le diagramme de stabilité à basse température montre clairement une structure en nid d'abeilles caractéristique d'un transport à travers deux îlots en série et couplés entre eux.
 b) Un zoom sur les zones de déblocage montre les deux triangles de conductance finie correspondant au transport par les électrons et par les trous.
 c-e) schémas des niveaux d'énergie montrant le transfert d'électrons dans le système.

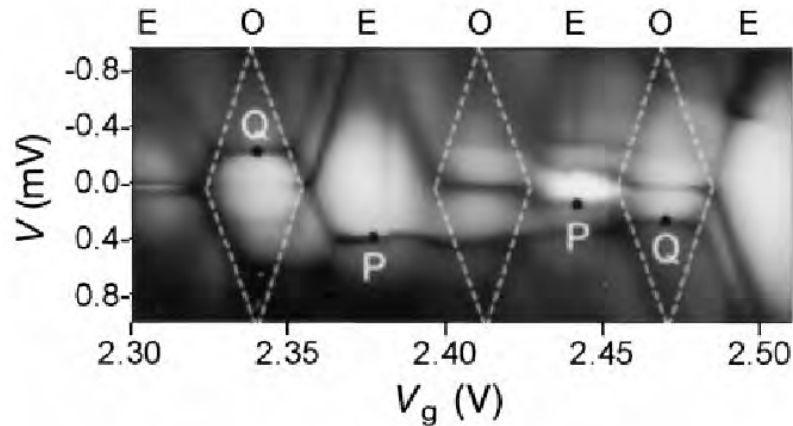


FIG. 6.26: Effet Kondo dans un nanotube de carbone (tiré de [34]).

Le diagramme de stabilité du circuit est tracé en conductance différentielle pour une température de 75 mK (l'échelle de gris est inversée par rapport à la figure précédente : une forte conductance différentielle est représentée en sombre). Les diamants correspondant au blocage du circuit avec un nombre impair d'électrons sur l'île ont disparu (ils sont suggérés en pointillés). Pour un nombre impair d'électrons, le spin total de l'île n'est pas nul et l'effet Kondo favorise le passage tunnel des électrons au détriment du blocage de Coulomb.

que des défauts pentagone-heptagone, des lacunes ou des atomes en insertion ; ou bien des espèces adsorbées sur le nanotube, ioniques ou non ; des pièges dans la silice ; ou encore une torsion locale du nanotube. Ainsi, une torsion locale induite par manipulation AFM le long d'un nanotube métallique permet de créer un îlot nanométrique le long du nanotube, réalisant un transistor à un électron intramoléculaire dont l'énergie de charge est telle qu'il fonctionne à température ambiante [39].

Le désordre le long du nanotube induit des barrières qui agissent comme une série de jonctions tunnel, le nanotube est de ce fait scindé en plusieurs îlots en série (Fig. 6.27 a) [40, 41, 42]. La formation d'îlots entre des défauts a été mise en évidence en microscopie en champ proche réalisée à basse température [41, 43] : la pointe AFM, recouverte de métal, est polarisée en tension et joue le rôle de grille locale. On enregistre le courant dans le nanotube

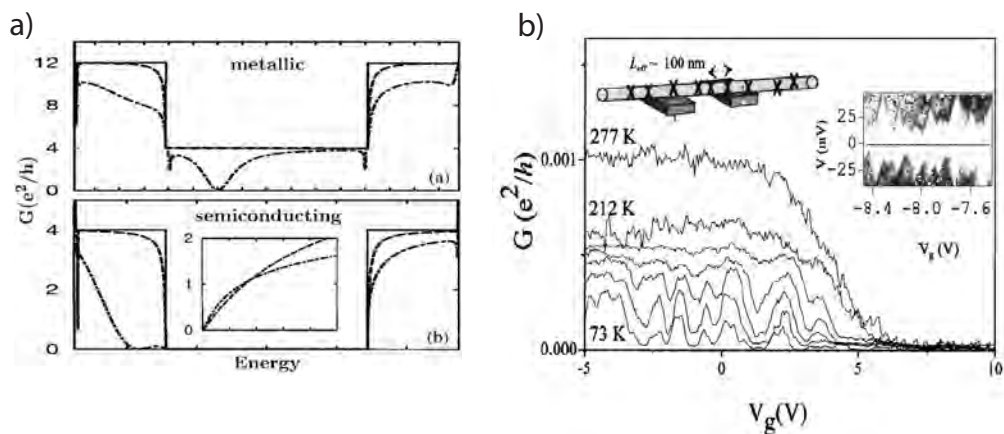


FIG. 6.27: Influence du désordre sur le blocage de Coulomb (tiré de [40]).

a) Calcul dans le modèle des liaisons fortes de la conductance de nanotubes métallique et semiconducteur en l'absence de désordre (trait plein) et en présence d'un diffuseur gaussien à longue portée (tiret) et à courte portée (tiret-point). La conductance est réduite par la présence de ce diffuseur.

b) Variation de la conductance avec la tension grille pour diverses températures dans un nanotube semiconducteur. L'effet de champ cède progressivement la place aux oscillations de Coulomb. Encart : apériodicité des diamants de Coulomb liée à la présence de défauts le long du tube. La pseudofréquence des pics de conductance donne la longueur effective entre deux défauts (ici 100nm).

en fonction de la position de la pointe (une telle technique est dénommée "scanning gate microscopy", SGM). L'état de charge de l'îlot dépend à la fois de la polarisation et de la position de la pointe. Les anneaux concentriques observés (Fig. 6.28) correspondent aux courbes isopotentielle de tension de grille pour lesquelles l'injection d'électron dans l'île est maximale, c'est à dire pour lesquelles le point quantique est débloqué. La périodicité de

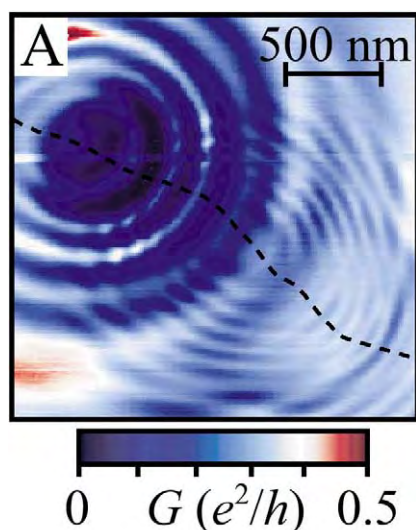


FIG. 6.28: Oscillations de Coulomb de points quantiques intramoléculaires (tiré de [43]).
Carte du courant traversant le nanotube en fonction de la position de la pointe AFM utilisée comme grille locale. Le nanotube dont la position est indiquée par les pointillés est imagé en mode "scanning gate microscopy" à une température de 7 K, pour une polarisation de la pointe AFM de -200 mV. Des lignes concentriques apparaissent, centrées sur deux points quantiques dans le nanotube. Ces lignes correspondent à des isopotentielle de tension de grille pour lesquelles un électron transite dans le point quantique. La périodicité de ces isopotentielle est définie par celle des pics de Coulomb de chacun des deux transistors à un électron pour lequel la pointe AFM constitue la grille locale.

ces isopotentielle est donnée par la périodicité des pics de Coulomb dans le transistor à un électron ainsi créé.

Les nanotubes de type semiconducteur sont plus encore sensibles au désordre que les nanotubes métalliques [44, 45, 46]. En effet, les fluctuations de potentiel induites par

le désordre décalent les bandes d'énergie. Pour les nanotubes métalliques, ce décalage ne modifie pas le peuplement au niveau de Fermi (Fig. 6.23); dans le cas des semiconducteurs, le niveau de Fermi du nanotube peut être localement vide de charges ce qui induit des barrières locales. Kong *et al.* ont introduit des défauts par dopage au potassium du nanotube. La distribution des dopants est inhomogène, ce qui conduit à une série d'îlots le long du nanotube. Par effet électrostatique, ces îlots coalescent progressivement, ce qui se traduit par une variation de la période des pics de conductance (Fig. 6.29). Il est aussi possible d'induire un îlot au sein d'un nanotube semiconducteur par effet de champ [44] : le dopage électrostatique définit une zone de dopage p en extrémité de nanotube qui va se comporter indépendamment du reste du tube. Ainsi, le confinement quantique dans un nanotube semiconducteur complet (c'est à dire pour lequel le point quantique correspond au nanotube complet) n'a été observé que récemment (Fig. 6.30) [48].

Un moyen de s'affranchir du désordre pour avoir accès au blocage de Coulomb dans un îlot unique le long d'un nanotube semiconducteur est de rendre la portion du tube suspendue afin de minimiser le contact avec le substrat et par conséquent réduire les fluctuations de charges statiques (charges d'interfaces) le long du nanotube [49]. Dans ce cas, on retrouve un diagramme de stabilité épuré mettant en évidence la symétrie des niveaux énergétiques des électrons et des trous dans l'îlot quantique (Fig. 6.30 d) [48], symétrie qui serait brisée par la moindre diffusion par des défauts.

Cependant, le désordre n'est pas la seule source de modification du diagramme de stabilité.

En effet, le diagramme présenté figure 6.6 correspond à un îlot dans lequel les

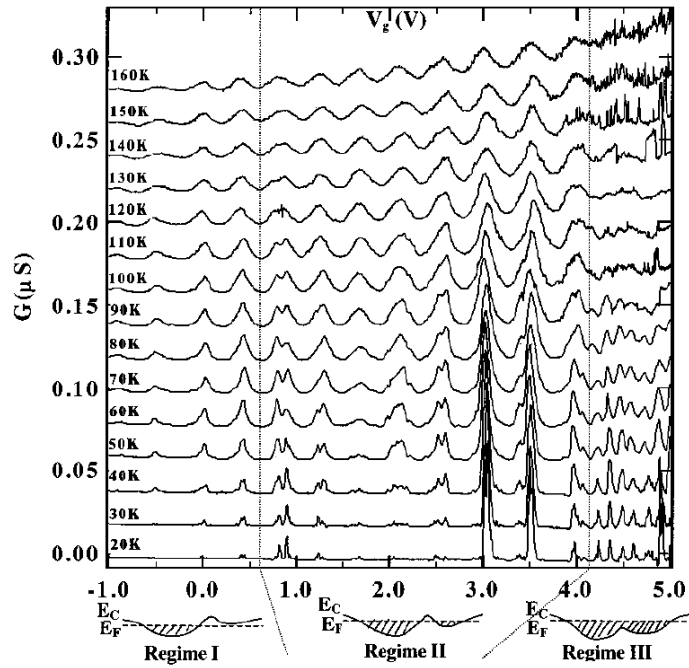


FIG. 6.29: Coalescence d'îles quantiques le long d'un nanotube semiconducteur (tiré de [47]). La conductance est tracée en fonction de la tension de grille balayée par pas de 6 mV entre 160 K et 20K, pour une tension drain-source de 0,5 mV. Les oscillations de conductance mettent en évidence trois régimes caractérisés par une quasi-périodicité pour $V_g \leq 0,75$ V (régime I); une périodicité des pics de 0,45 V pour le régime II et une période plus faible de 0,15 V pour le régime III. Ces régimes correspondent à la coalescence successive d'îlots le long du nanotube sous l'effet électrostatique de la grille, comme le proposent les schémas au-dessous du graphe.

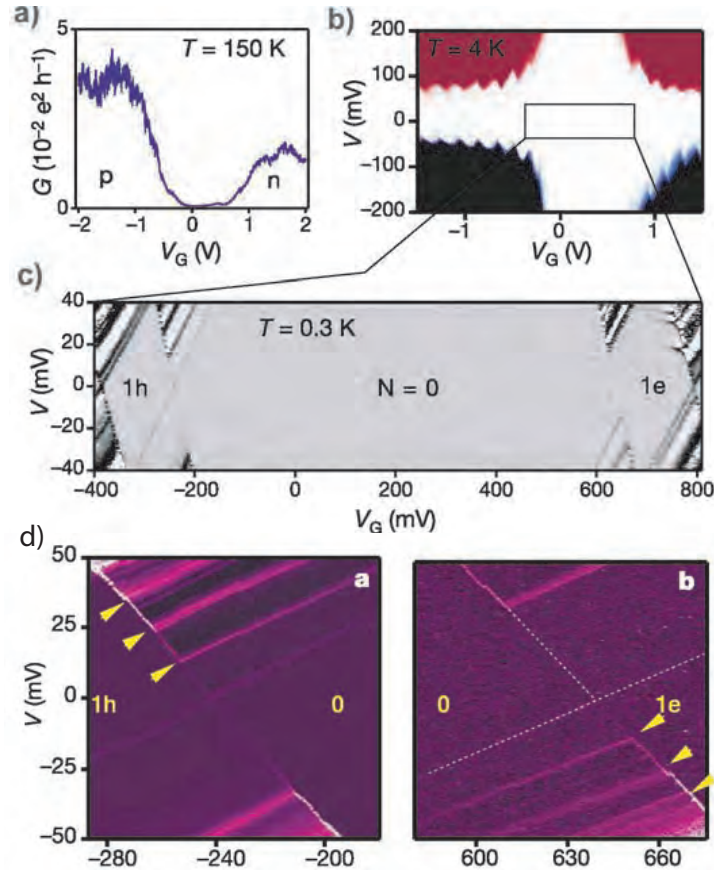


FIG. 6.30: Blocage de Coulomb et confinement quantique dans un nanotube monoparoï semiconducteur (extrait de [48]).

a) Conductance à 150 K en fonction de la tension de grille montrant le gap semiconducteur et la conduction par les électrons pour des tensions de grille positives et par les trous pour les valeurs négatives.

b) Courant à 4,2 K tracé en échelle de couleur (courant nul en blanc) en fonction des tensions drain-source et de grille. On retrouve de part et d'autre du gap semiconducteur le transport par les électrons et les trous.

c) Diagramme de stabilité à 300 mK autour du gap. On observe des diamants de Coulomb correspondant aux tout premiers états de charge à un électron et un trou dans l'île.

d) Spectre d'excitation symétrique pour un électron et un trou en excès sur l'île [48]. La parfaite symétrie entre les spectres d'excitations traduit le fait qu'aucun défaut ne vient perturber l'injection des charges.

électrons sont indépendants. Dans le cas où les électrons interagissent entre eux, les paraboles définissant l'énergie du système pour un état de charge donné peuvent être décalées du fait des corrélations entre électrons. Ceci entraîne une perte de la périodicité du diagramme, chaque état énergétique du système dépendant du nombre d'électrons dans l'île. Ceci se traduit par des ruptures de pentes en bord de diamants correspondant à des modifications de l'état fondamental du système [50].

Tous ces résultats sont obtenus pour des nanotubes reconnectés après croissance par des techniques de lithographie. Jusqu'à présent, le blocage de Coulomb et son interaction avec l'effet de champ d'une part, et avec le confinement quantique d'autre part, n'a pas été étudié dans des nanotubes auto-assemblés. Nous avons exploré ce domaine de transport pour des circuits à nanotubes semiconducteurs.

6.4 Points quantiques dans les nanotubes de carbone auto-assemblés

6.4.1 Points quantiques uniques

Double détermination de la taille du point quantique

La figure 6.31 montre une carte de la conductance où les motifs de diamants de Coulomb sont bien visibles et quasi-périodiques. De brusques sauts sont visibles dans les pentes des diamants qui sont en fait dûs à des charges de décalage. Ces charges se déplacent au voisinage du nanotube de façon tout à fait aléatoire, translatent horizontalement les motifs et brouillent la périodicité du diagramme. Les caractéristiques de l'île quantique

peuvent être déduites des dimensions des parallélogrammes de conductance nulle. Ainsi, l'énergie de charge associée à l'îlot considéré dans la figure est reliée par la largeur du gap par la formule :

$$E_c = \frac{e^2}{2C_\Sigma} = \frac{e\Delta U}{2} \simeq 40 \text{ meV}, \quad (6.27)$$

où ΔU est la largeur maximale du gap en tension drain-source et vaut ici 80 mV. On peut également avoir accès aux capacités du circuit puisque la périodicité des pics de Coulomb est définie dans la théorie du transistor à un électron par :

$$\begin{cases} C_G \Delta V_G = e \\ C_\Sigma \Delta U = e. \end{cases} \quad (6.28)$$

Dans notre cas, le gap en tension drain-source est $\Delta U = 80 \text{ mV}$ et en tension de grille $\Delta V_G = 180 \text{ mV}$. Ceci correspond à des valeurs de capacités de :

$$\begin{cases} C_G = \frac{e}{\Delta V_G} = 0,9 \text{ aF} \\ C_\Sigma = \frac{e}{\Delta U} = 2 \text{ aF}. \end{cases} \quad (6.29)$$

La capacité de grille peut être calculée à partir des paramètres géométriques du circuit. Ses armatures sont d'une part le nanotube de diamètre environ égal à $a = 1,4 \text{ nm}$, et d'une longueur L , d'autre part le silicium du substrat séparé du nanotube par une épaisseur $h = 1 \mu\text{m}$ de SiO_2 dont la permittivité diélectrique est $\epsilon_r = 3,9$. La capacité de grille linéique peut donc être calculée avec la formule donnée pour une capacité cylindre/plan :

$$C_{Glin} = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}{2 \ln\left(\frac{h+\sqrt{h^2-a^2}}{a}\right)} = 3.10^{-11} \text{ F.m}^{-1} = 3.10^{-2} \text{ aF.nm}^{-1}. \quad (6.30)$$

La capacité de grille du point quantique dépend donc de sa longueur qui peut être déterminée en injectant la valeur de C_G déterminée à partir du diagramme de stabilité dans cette

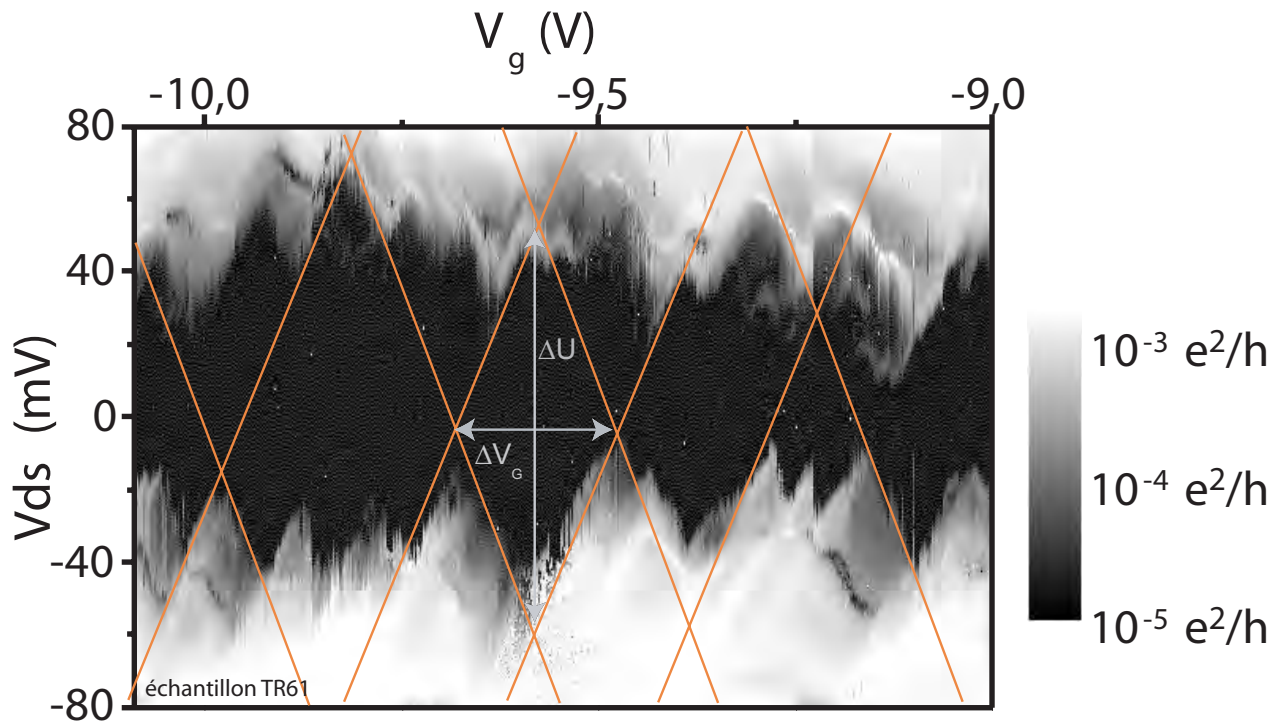


FIG. 6.31: Diagramme de stabilité d'un CNFET auto-assemblé dans le régime de blocage de Coulomb.

Le logarithme de la conductance différentielle est tracé en niveaux de gris en fonction des tensions drain-source et de grille à $T = 30$ mK. Le diagramme obtenu rappelle une série de diamants de Coulomb comme le montrent les guides. L'étude d'un de ces diamants donne une énergie de charge de l'îlot correspondant de 20 meV, soit environ un îlot de longueur 30 nm. Seule une portion du nanotube entre les électrodes constitue l'île, signe que des barrières de potentiel sont induites par des défauts le long du nanotube.

formule :

$$L = \frac{C_G}{C_{Glin}} = 30 \text{ nm.} \quad (6.31)$$

L'île sondée ici correspond donc à une portion de nanotube de 30 nm de long. Ce n'est donc pas toute la partie du nanotube comprise entre les électrodes (distantes de 300 nm) qui constitue cette île quantique, mais seulement une portion de celui-ci. Il existe donc des barrières de potentiel le long du nanotube induites par des défauts.

Etudier une zone du diagramme de stabilité correspondant à un seul motif en parallélogramme revient à se concentrer sur les caractéristiques d'une seule île intrinsèque au nanotube. Dans cette zone, seule cette île particulière est sondée et l'on peut déduire ses caractéristiques. Ainsi, sur la figure 6.31, certains diamants présentent une ligne sombre parallèle à son bord. Ce sont des lignes de résonance associées au transport à travers le point quantique *via* un état excité. Par exemple, pour le motif correspondant à $V_G \simeq -9,90 \text{ V}$, une telle ligne de résonance est visible et apparaît sur les courbes courant-tension extraites de ce diagramme (Fig. 6.32).

Sur la caractéristique courant-tension, on retrouve le gap de conductance nulle correspondant à l'état bloqué du système, et de largeur égale à l'écart entre le dernier niveau vide de l'île et le premier niveau plein :

$$\Delta U = \frac{1}{e} (2E_c + \Delta E) = \frac{e}{C_\Sigma} + \frac{\Delta E}{e} = 78 \text{ mV.} \quad (6.32)$$

La ligne de résonance correspond à l'alignement d'un niveau électronique vide avec le potentiel chimique de l'électrode amont, et se traduit par une augmentation du courant. L'écart en tension drain-source ΔU_{exc} entre ces sauts de courants sur la caractéristique courant-tension

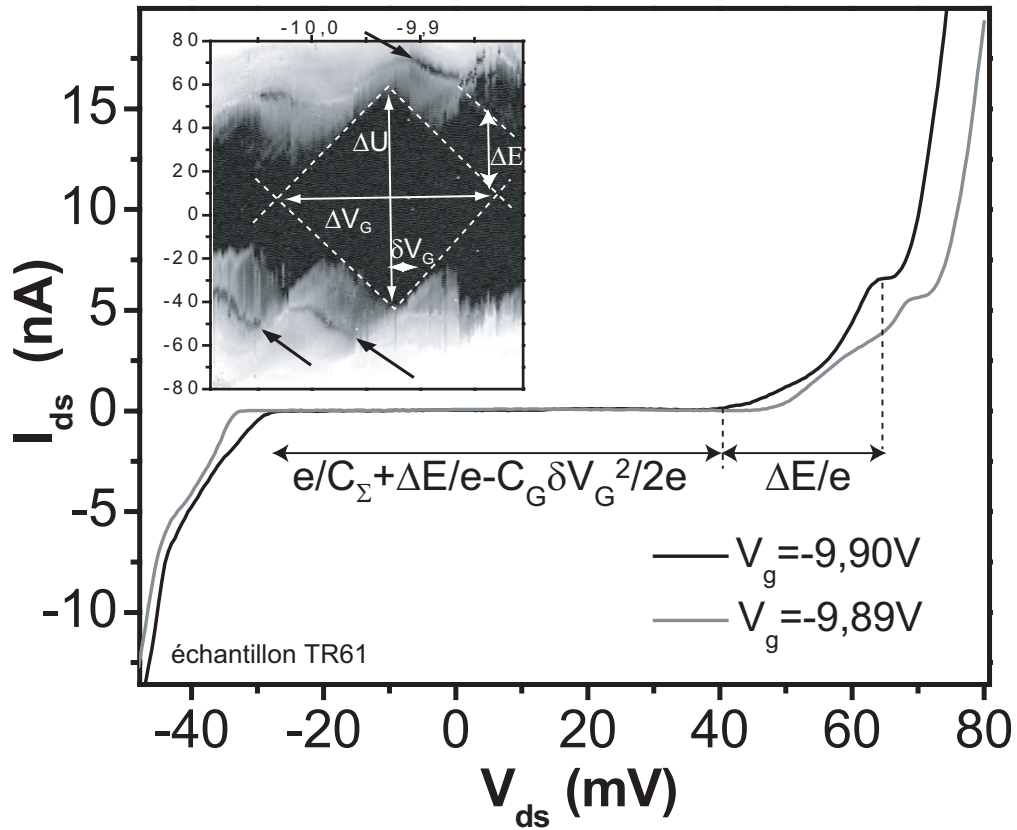


FIG. 6.32: Plateaux de courants dûs aux états excités du point quantique.
Caractéristiques courant-tension d'un CNFET mesurées à $T = 30 \text{ mK}$ pour $V_g = -9,89 \text{ V}$ et $-9,90 \text{ V}$ (ces courbes sont extraites du diagramme de la figure 6.31 rappelée en encart). Autour de $V_{ds} = 0 \text{ V}$, le circuit est dans l'état bloqué. En dehors de ce gap, le courant qui traverse le circuit présente des paliers à des valeurs données de V_{ds} . Ces paliers correspondent au transport via des niveaux excités de l'île, visible par des lignes sombres sur le diagramme (désignées par des flèches).

est donc reliée à l'écart énergétique entre niveaux par :

$$\Delta U_{exc} = \frac{\Delta E}{e} = 30 \text{ mV}. \quad (6.33)$$

On peut interpréter ce spectre d'excitation comme le spectre en énergie "d'électrons dans une boîte". L'écart entre niveaux est alors directement relié à la taille L du point quantique par la relation [51] :

$$\Delta E = \frac{hv_F}{2L}, \quad (6.34)$$

où la vitesse de Fermi est estimée à partir des calculs de bandes d'énergie à $v_F \approx 8,1 \times 10^5 \text{ m.s}^{-1}$. L'écart entre niveaux donne donc directement la taille du point quantique dans le nanotube :

$$L = \frac{hv_F}{2\Delta E} = 56 \text{ nm}. \quad (6.35)$$

Le spectre d'excitation fournit donc un moyen d'estimation de la taille de l'île. Si l'on reprend une analyse de cet îlot à partir du blocage de Coulomb, on obtient une énergie de charge de l'île de :

$$E_c = \frac{1}{2}(e\Delta U - \Delta E) = 31 \text{ meV}. \quad (6.36)$$

On peut en déduire la capacité de grille en introduisant le rapport des capacités $\alpha = \frac{C_G}{C_\Sigma} = \frac{\Delta U}{\Delta V_G}$. Dans notre cas, les tensions séparant les sommets du parallélogramme valent $\Delta U = 78 \text{ mV}$ et $\Delta V_G = 200 \text{ mV}$, donc $\alpha = 0,52$. En introduisant α dans l'expression de l'énergie de charge, la taille du point quantique L entre en jeu :

$$E_c = \alpha \frac{e^2}{2C_G} = \alpha \frac{e^2}{2C_{Glin}L}. \quad (6.37)$$

On en déduit que la portion de nanotube réalisant ce point quantique est $L = 43 \text{ nm}$, ce qui est du même ordre de grandeur que le résultat trouvé en utilisant l'énergie de confinement

des électrons.

Ces deux techniques permettent d'évaluer la taille des points quantiques le long du nanotube. En étudiant le diagramme de stabilité dans une zone correspondant à un seul motif, les caractéristiques obtenues décrivent un unique point quantique. La concordance des tailles d'îlots obtenues par les deux méthodes confirme bien le fait que le blocage de Coulomb et le confinement quantiques observés dans ce domaine de tensions (U, V_G) sont dus à la même portion de nanotube.

Symétrie électrons-trous dans un point quantique intramoléculaire d'un nanotube semiconducteur

On a vu dans le chapitre 3 que nos transistors auto-assemblés sont ambipolaires. Cette ambipolarité est toujours visible à basse température dans le régime de blocage de Coulomb. Le déblocage du circuit par effet de champ a donc lieu à la fois pour des tensions positives et négatives. La figure 6.33 détaille le diagramme de stabilité pour les états à un électron et un trou. Le diamant centré sur $V_G = 0$ V correspond à l'état stable sans aucune charge en excès sur l'île. Pour $V_G \geq 0$ V, les niveaux électroniques de l'île sont translatés vers le bas de eV_G . Lorsque le premier niveau vide devient accessible, il s'établit un courant d'électrons qui transitent *via* ce niveau. Le système atteint ensuite l'état stable avec une charge en excès sur le niveau précédemment vide. Pour $V_G \leq 0$ V, les niveaux électroniques de l'île sont translatés vers le haut de eV_G . L'île est vide de charges en excès, il s'établit un courant trous. Le système atteint ensuite l'état stable avec un trou sur le niveau fondamental.

On observe sur la figure 6.34 que la récurrence des pics de courant présente des

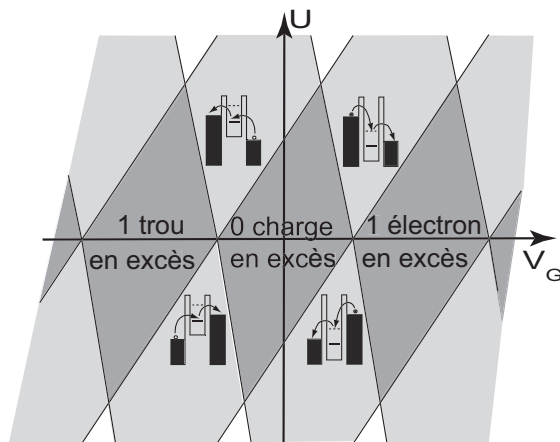


FIG. 6.33: Diagramme de stabilité pour un transistor ambipolaire.

Seuls les états de charges à zéro ou une charge en excès sont représentés. Pour un nanotube semiconducteur, le diagramme de stabilité est centré sur l'état à zéro charge en excès et l'île se remplit symétriquement d'électrons ou de trous. Les parallélogrammes clairs sont les domaines de déblocage du système et les schémas des niveaux d'énergie indiquent quel niveau participe au transport en fonction de la tension de grille et de la nature des porteurs (électrons en cercles noirs et trous en cercles blancs).

similitudes pour les différents signes des tensions appliquées. La théorie du blocage de Coulomb prédit la symétrie des pics quand on inverse la tension de polarisation, ce qui se traduit par la symétrie des diamants de Coulomb par rapport à l'axe $V_{ds} = 0$ V. Cette corrélation des pics entre les traces pour des tensions drain-source opposées est visible sur ce graphe. De plus, les pics apparaissant pour $V_G \times V_{ds} \leq 0$ (resp. $V_G \times V_{ds} \geq 0$) présentent la même alternance d'intensités. Cette symétrie centrale par rapport au point ($V_G = 0$ V, $V_{ds} = 0$ V) traduit une symétrie électron-trou. Pour les tensions de grille négatives (resp. positives), le point quantique possède des trous en excès (resp. des électrons) dont le nombre est indiqué en gris sur le graphe. La structure fine des pics de courant traduit les processus de transfert tunnel des charges (Fig. 6.10) et donne accès aux écarts entre niveaux d'énergie des charges présentes dans l'île. La transition du point quantique vers un état avec des

électrons ou des trous en excès met donc en jeu des spectres de niveaux comparables pour les deux types de charges, comme l'analyse très approfondie de ce type de symétrie réalisée par le groupe de Jarillo *et al.*[48] le montre dans un cas parfaitement symétrique.

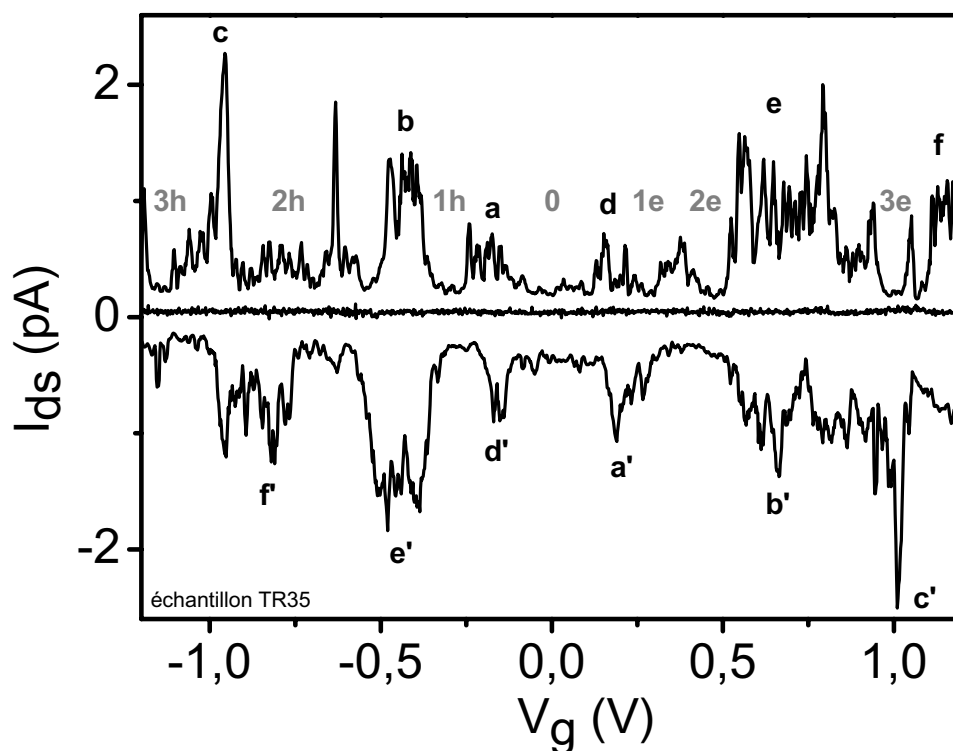


FIG. 6.34: Symétrie électrons-trous dans un îlot au sein d'un nanotube de carbone. Le courant est tracé en fonction de la tension de grille pour des tensions drain-source égales à ± 10 mV et 0 V à une température de 4,2 K. On retrouve les pics de courant associés au blocage de Coulomb, mais cette fois ils présentent une symétrie centrale par rapport au point ($V_g = 0$ V, $V_{ds} = 0$ V), comme indiqué par les indices de chaque pic. La trace centrale à $V_{ds} = 0$ V donne le niveau de bruit de fond. Le nanotube mesuré ici est semiconducteur, donc le signe de la tension de grille détermine si le transport a lieu par déplacement d'électrons ou de trous. La symétrie observée ici traduit la symétrie des niveaux d'énergie des trous et des électrons en excès dans l'île (indiqués en gris).

La structure fine des diamants de Coulomb apporte des informations supplémentaires, notamment sur le spectre d'excitation de l'îlot dans le nanotube.

Lignes de résonance multiples

L'analyse des pics de conductance met en évidence un transport de charges par les niveaux excités du point quantique (Fig. 6.35). Ainsi, le courant présente des plateaux, chacun correspondant à une coupe dans un parallélogramme du diagramme de stabilité correspondant à une zone de passage du courant, et analogue aux plateaux observés par Tans *et al.* (Fig. 6.24). De plus, chaque pic est constitué de plusieurs plateaux à des conductances différentes. Plus la tension de polarisation est grande (en valeur absolue), et plus la structure d'un pic est complexe. Cette structure en paliers des pics de conductance est tout à fait analogue à celle observée dans des points quantiques tridimensionnels (Fig. 6.10) et dont le mécanisme de transport est décrit en figure 6.11. La participation successive d'un nombre variable de niveaux au transport induit ces paliers de conductance qui traduisent donc un transport par les niveaux excités du point quantique (Fig. 6.36). Pour les faibles tensions drain-source, seul un niveau est accessible aux électrons dans le point quantique, le pic de conductance est simple. Plus la tension drain-source augmente, et plus le nombre de niveaux accessibles est grand. Plusieurs processus de transfert sont alors possibles en fonction du nombre d'états rendus accessibles par effet de grille. Le pic se démultiplie alors ce qui traduit la participation d'états excités au transport.

De plus, le pic présent en bord de plateau traduit un effet plus fin lors du déblocage du circuit. Le front montant du plateau correspond à la tension pour laquelle un niveau électronique devient énergétiquement accessible aux électrons. Ce niveau est alors exactement aligné avec le niveau de Fermi de l'électrode amont. Les électrons peuvent donc transiter par effet tunnel résonant, ce qui induit un pic de conductance par rapport au cas non

résonant conduisant à un plateau de courant. Ainsi, l'effet tunnel résonant induit des bords de diamants de Coulomb marqués par des lignes de résonance.

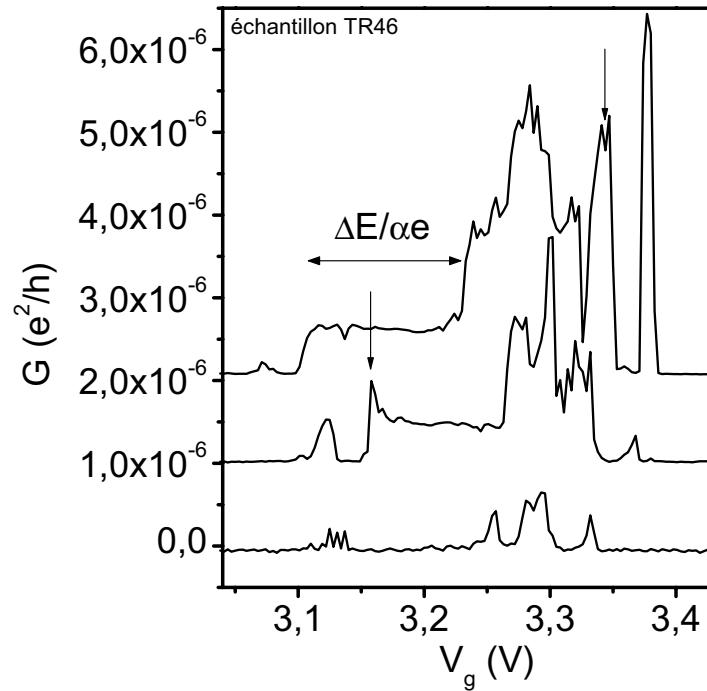


FIG. 6.35: Effet tunnel résonant dans un CNFET.

La valeur absolue du courant mesuré à 30 mK présente des plateaux réguliers et reproductibles pour différentes tensions drain-source. Les traces correspondent à $V_{ds} = -19$ mV, -30 mV et -35 mV (elles ont été décalées verticalement pour plus de clarté). Ces plateaux correspondent au domaine de déblocage du circuit et à un courant non résonant. En bord de plateaux apparaissent des pics de courant (indiqués par les flèches) caractéristiques d'un effet tunnel résonant lorsqu'un niveau électronique est aligné avec le niveau de Fermi d'une électrode. Par analogie avec les figures 6.10 et 6.24, on peut en déduire $\frac{\Delta E}{\alpha} = 130$ meV.

Cet effet tunnel résonant apparaît également lorsqu'un niveau excité est aligné avec le potentiel chimique de l'électrode. Les lignes de résonance associées à ces niveaux correspondent à une structure fine parallèle au bord de diamant de Coulomb (Fig. 6.37) [30, 48]. Chaque ligne correspond à l'alignement d'un niveau excité du point quantique avec le potentiel chimique de l'électrode amont.

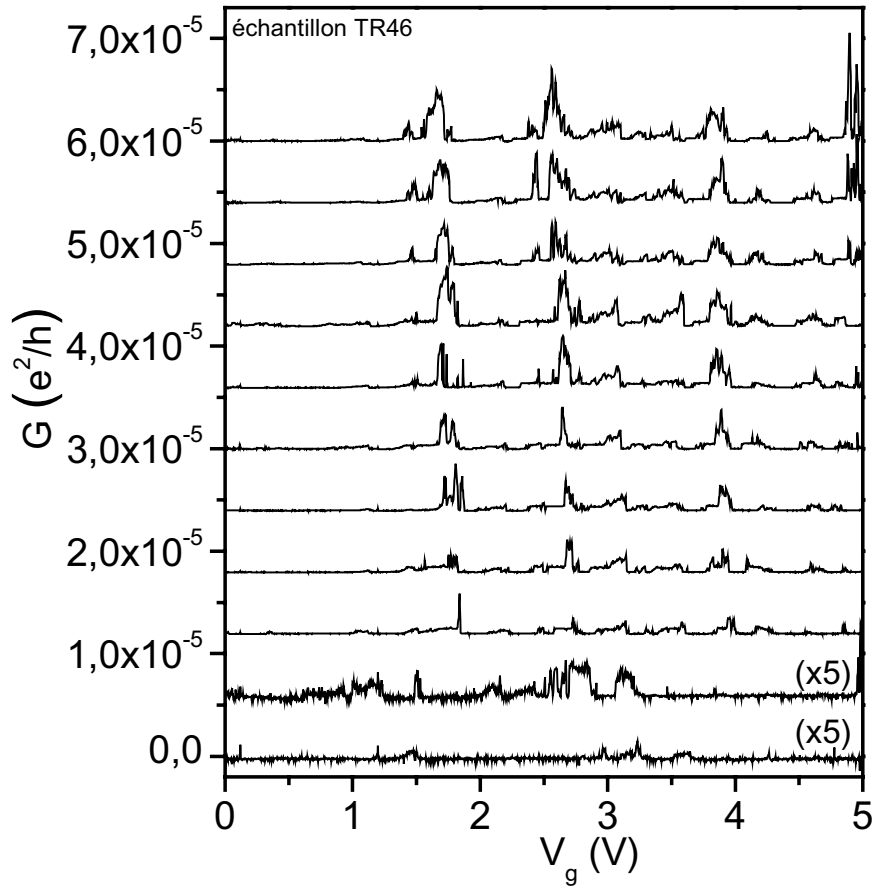


FIG. 6.36: Transfert par des niveaux excités du point quantique.

Le courant est mesuré à 30 mK, pour des tensions drain-source de -26 mV à -48 mV par pas de 2 mV de bas en haut. Les courbes de courant en fonction de la tension de grille ont été décalées verticalement pour plus de clarté (et celles correspondant aux deux plus faibles tensions de polarisation ont été multipliées par 5). On remarque que les pics de Coulomb peuvent devenir des structures plus complexes lorsque la tension drain-source augmente : leur structure en palier traduit le passage des électrons par des niveaux excités dans le point quantique.

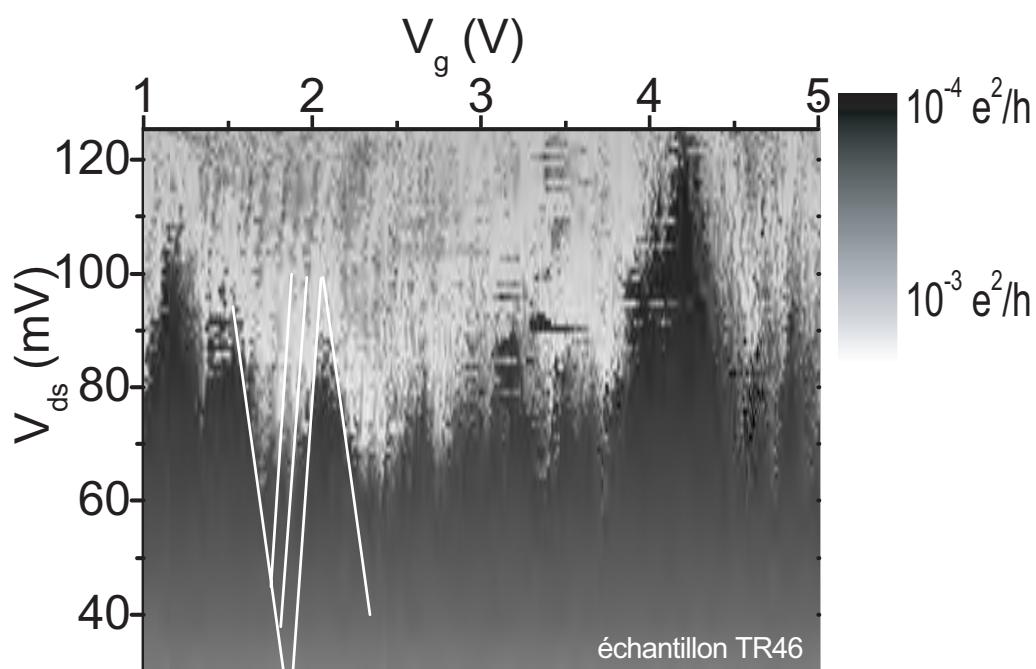


FIG. 6.37: Niveaux de confinement dans un point quantique intramoléculaire. *Le logarithme de la conductance différentielle est tracé en niveaux de gris en fonctions des tensions drain-source et de grille à $T = 30$ mK. Les motifs de diamants de Coulomb sont quasi-périodiques, signe de la présence de plusieurs îlots intramoléculaires. La taille de ces motifs conduit à une taille d'îlot de 117 nm. Il apparaît une structure fine de lignes parallèles au bord des diamants de Coulomb. Ces lignes correspondent à des niveaux excités du point quantique et leur écartement de 15,3 meV correspond à l'écart en énergie entre les niveaux des électrons confinés dans une boîte.*

On a vu que ces lignes de résonance permettent de déterminer la taille du point quantique de façon complémentaire au calcul à partir du gap de Coulomb. Nous avons fait ce double calcul pour deux échantillons (Fig. 6.37 et 6.38).

D'après la figure 6.11, la variation de tension drain-source ΔU_{exc} séparant deux lignes de résonance est directement égale à l'écart entre niveaux divisé par le quantum de charge $\frac{\Delta E}{e}$. La variation ΔV_G entre deux diamants donne l'énergie de charge au facteur α près : $\Delta V_G = \alpha \frac{E_c}{e}$ où $\alpha = \frac{\Delta U}{\Delta V_G}$.

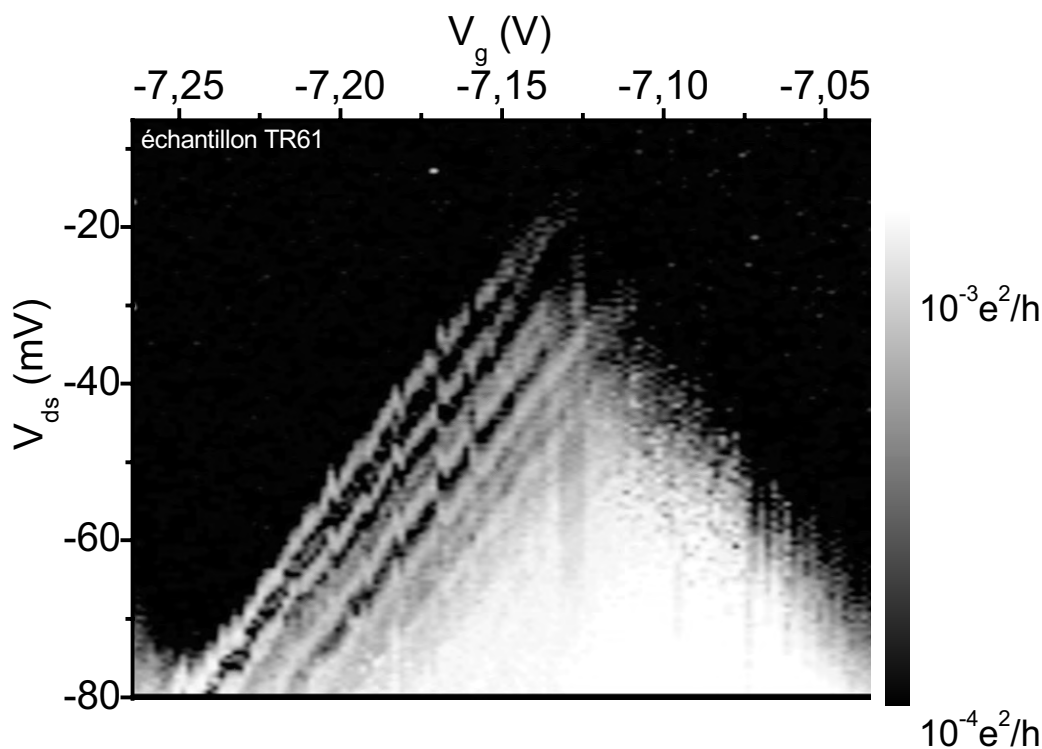


FIG. 6.38: Etats excités d'un point quantique.

Le logarithme de la conductance différentielle est tracé en niveaux de gris en fonctions des tensions drain-source et de grille à $T = 30$ mK. Ce graphe est un grossissement d'un diamant de la figure 6.31. Le diamant présente une structure fine de raies parallèles à son bord. Ces lignes caractérisent un transfert de charges via des états excités du point quantique. L'écart en tension drain-source entre ces lignes permet d'établir directement le spectre de ces niveaux excités. Ici, il est de 6 meV, ce qui est trop faible pour être interprété dans le modèle des "électrons dans une boîte", il faut faire intervenir des interactions supplémentaires.

Pour l'échantillon de la figure 6.37, on obtient pour ces deux grandeurs :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta U_{exc} = 15,3 \text{ mV} \\ \Delta V_G = 591 \text{ mV} \\ \Delta U = 81,4 \text{ mV}. \end{array} \right. \quad (6.38)$$

Ceci correspond à une énergie de charge $E_c = 66,4 \text{ meV}$ obtenue avec $\alpha = 0,14$. Cette énergie de charge est reliée à la capacité de grille par la relation :

$$C_G = \alpha \frac{e^2}{E_c} = 3,5 \text{ aF}. \quad (6.39)$$

A partir de la valeur de la capacité de grille linéique obtenue équation 6.30, on en déduit que la taille de l'île est :

$$L = \frac{C_G}{C_{Glin}} = 117 \text{ nm}. \quad (6.40)$$

Si maintenant on refait ce calcul à partir de l'énergie inter-niveaux

$\Delta E = e\Delta U_{exc} = 15,3 \text{ meV}$, dans l'approximation des "électrons dans une boîte" [51], on a alors :

$$\Delta E = \frac{hv_F}{2L} \text{ d'où } L = 110 \text{ nm}. \quad (6.41)$$

Ces deux calculs concordent, les niveaux excités observés sur le diagramme sont donc bien dûs au confinement des électrons dans le puits de potentiel du point quantique.

En revanche, dans l'exemple suivant, d'autres phénomènes sont à prendre en compte.

Pour le point quantique de la figure 6.38, ΔU_{exc} donne directement $\Delta E = 6 \text{ meV}$.

Par une analyse analogue au cas de la figure 6.32, la longueur du point quantique est donnée par la relation des "électrons dans une boîte" :

$$\Delta E = \frac{h\nu_F}{2L}. \quad (6.42)$$

L'écart de 6 meV observé correspond alors à une boîte de 280 nm de long, soit presque la totalité du nanotube compris entre les électrodes.

Si l'on évalue la taille de l'île à partir du gap de Coulomb (calculs analogues à ceux menés sur la figure 6.32, mais sur une vue plus large de la figure 6.38 non présentée ici). Pour cet îlot, on obtient $\Delta U = 200$ mV et $\Delta V_G = 108$ mV. On en déduit $\alpha = 0,54$ et $E_c = 97$ meV. La capacité de grille vaut alors 0,45 aF, ce qui correspond à un point quantique de 15 nm de long. Cette taille d'îlot n'est pas compatible avec celle calculée précédemment. Ceci conduit à penser que ces niveaux excités ne correspondent pas aux niveaux de particules dans une boîte, mais résultent d'interactions faisant intervenir des échelles d'énergie plus faibles.

Les différents types d'interactions pouvant intervenir ici sont [48] :

- les interactions d'échanges entre spins
- les interactions électron-phonon
- les interactions électron-électron

La théorie prédit que ces niveaux électroniques peuvent être dédoublés par effet Zeeman. Cet effet traduit la levée de dégénérescence des niveaux électroniques en fonction du spin de l'électron sous l'effet d'un champ magnétique. Nous avons donc appliqué un champ magnétique constant, aussi bien dans le plan des circuits et donc ayant une composante parallèle à l'axe du nanotube, que perpendiculaire au plan des circuits. Le champ horizontal (parallèle) était de 0,5 T, et le champ vertical de 3 T. Aucun dédoublement des pics de Coulomb, caractéristique de l'effet Zeeman n'a été obtenu pour ces valeurs de champ. Nous

attribuons ce résultat au fait que les champs appliqués sont inférieurs aux valeurs utilisées dans la littérature pour observer de tels effets dans les nanotubes [51].

Le principe d'exclusion de Pauli introduit une contrainte sur le remplissage des niveaux électroniques. Les interactions coulombiennes entre électrons définissent deux états de spin, singulet et triplet et le principe de Pauli impose que l'état singulet ($S=0$) est symétrique et l'état triplet ($S=1$) antisymétrique [52]. Selon les interactions électron-électron dans le système, l'état fondamental peut être soit l'un soit l'autre état. L'interaction d'échange entre les électrons du système définit donc l'écart entre ces niveaux et l'état de spin du système. Pour un point quantique dans un nanotube de carbone, les deux états singulet et triplet peuvent alternativement entrer en jeu [31].

Les électrons peuvent également interagir avec les modes de vibration de l'îlot. Il peut alors y avoir un événement tunnel dans l'îlot accompagné de l'émission ou de l'absorption d'un phonon. Il existe alors un niveau accessible virtuel dans l'îlot correspondant au passage d'un électron assisté par un phonon. Le passage des électrons permet alors de sonder les niveaux de vibrations de l'île et ainsi d'avoir accès au spectre de phonons. Dans notre cas, un écart énergétique ΔE entre niveaux correspond à un phonon de fréquence 1,45 THz. Une telle fréquence peut correspondre au domaine des vibrations de respiration (mode BM) [53]. Pour ces modes, des mesures en diffusion de neutrons ont été effectuées sur des SWNT de même diamètre moyen que les nôtres ($d=1,4$ nm) [54]. Le mode de vibration radiale E_{2g} correspond à une énergie de 2,5 meV pour des nanotubes isolés et atteint 5 meV pour des faisceaux, ce qui coïncide avec les valeurs trouvées pour l'écart interniveaux. Ce type de mode de vibration pourrait donc intervenir dans les états excités observés.

Enfin, on a vu que dans un point quantique, les interactions entre électrons peuvent entrer en jeu. Pour une faible densité de charges, les électrons peuvent s'organiser du fait des interactions électron-électron et former un cristal de Wigner [24]. Dans cette configuration, le spectre d'excitation du point quantique dépend du nombre d'électrons dans l'île. Les électrons interagissent par l'intermédiaire de phonons, ce qui induit des états excités de basse énergie [25] pouvant donner lieu à des transferts d'électrons de basse énergie.

Ces différents phénomènes permettent de justifier l'apparition de niveaux excités de faible énergie. Cependant, une analyse spécifique est nécessaire pour permettre de trancher parmi ces différentes hypothèses.

6.4.2 Double points quantiques

Les diagrammes de stabilité des CNFET montrent que l'île quantique en jeu dans le régime de blocage de Coulomb n'est pas constituée par la totalité du nanotube entre les électrodes, mais seulement par une portion de celui-ci. Le système étudié contient donc plusieurs îlots en série correspondant au nanotube scindé en tronçons par des défauts. Dès la présence de deux îlots en série, le diagramme de stabilité est modifié [16, 19].

La figure 6.39 présente un diagramme de stabilité d'un CNFET dans deux échelles différentes. Ces deux échelles mettent en évidence la présence de deux tailles de motifs caractéristiques du blocage de Coulomb. Les motifs les plus larges, visibles sur le diagramme de gauche, ont des tailles caractéristiques de

$$\begin{cases} \Delta U_1 = 95 \text{ mV} \\ \Delta V_{G1} = 400 \text{ mV}. \end{cases} \quad (6.43)$$

Ceci correspond donc à une énergie de charge $E_{c1} = 47,5$ meV et un rapport de capacités $\alpha = 0,24$. La capacité de grille qui en découle est donc :

$$C_G = \alpha \frac{e^2}{2E_{c1}} = 0,4 \text{ aF}, \quad (6.44)$$

ce qui correspond à une taille d'îlot $L_1 = 14$ nm.

Sur le graphe de droite, la plus grande échelle permet de distinguer des motifs fins parallèles. Il est à noter que ces motifs ne sont pas parallèles aux bord des motifs plus larges, ils ne peuvent donc être attribués à des niveaux excités, mais à un autre îlot quantique en série [44] comme cela sera vérifié dans la suite. Il est difficile de bien discerner les bords de ces motifs, toutefois le graphe donne accès à l'écart en tension drain-source $\Delta U_2 = 28$ mV. Si l'on tente d'interpréter ces structures en terme de niveaux excités du point quantique, alors l'écart entre niveaux est directement $\Delta E = e\Delta U_2$, et la taille de l'îlot est donnée par :

$$L = \frac{hv_F}{2\Delta E} = 600 \text{ nm}. \quad (6.45)$$

Cette longueur est supérieure à la longueur du nanotube entre les électrodes, ce qui confirme le fait qu'il s'agit ici du blocage de Coulomb au sein d'un autre îlot quantique. Dans ce cas, l'énergie de charge de l'île est alors :

$$E_{c2} = \frac{e\Delta U_2}{2} = 13,9 \text{ meV}. \quad (6.46)$$

En supposant que le rapport α est du même ordre de grandeur pour les deux îlots (la valeur de α est toujours de l'ordre de 0,1 pour nos échantillons), on peut estimer la taille de cet îlot à $L = 46$ nm.

Dans le cas présenté ici, les deux îles sont de tailles différentes (d'un facteur 3). Au niveau du diagramme de stabilité, les caractéristiques de chacune s'additionnent et sont

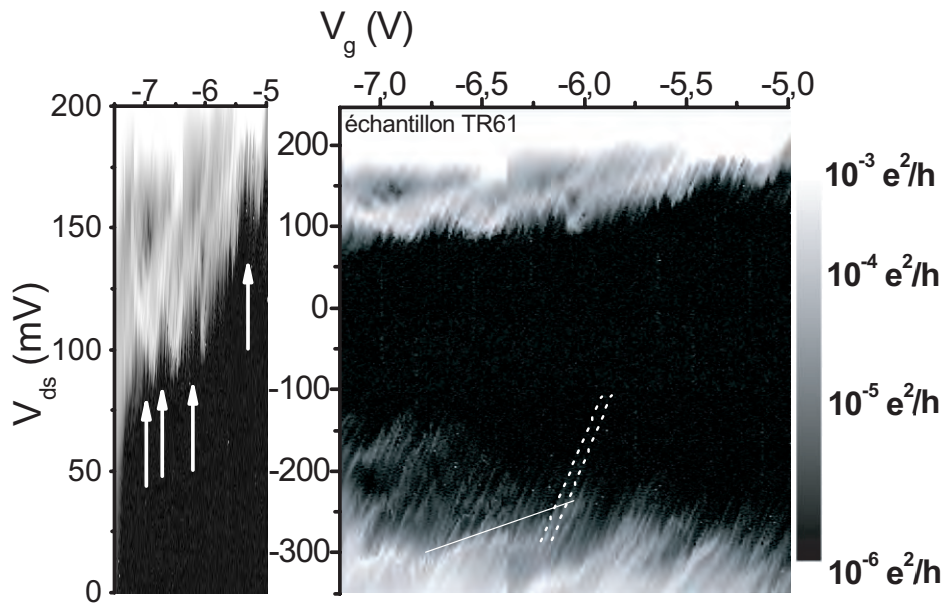


FIG. 6.39: Double îlot dans un nanotube de carbone.

Le logarithme de la conductance différentielle est tracé en niveaux de gris en fonction des tensions drain-source et de grille à $T = 30 \text{ mK}$. Ce diagramme a été mis dans deux échelles différentes qui permettent de visualiser deux réseaux de motifs. Un premier réseau large (visible à gauche) de diamants quasi-périodiques caractéristiques d'une île le long du nanotube. Au sein de ces motifs se trouvent des structures fines (visibles à droite). Ces structures ne sont pas parallèles aux bords des diamants et traduisent la présence d'une seconde île en série plus grande que la précédente et dont les pics de Coulomb associés se superposent à ceux de la première île.

visibles simultanément. Le cas présenté dans les figures suivantes est encore plus marqué. En effet, on retrouve des motifs avec deux tailles caractéristiques, mais cette fois, l'allure général du diagramme de stabilité présente des battements (Fig. 6.40). Ces battements présentent une enveloppe de période égale à 3,4 V, tandis que les pics fins apparaissent avec une période d'une centaine de millivolts. Les deux traces de courant montrent qu'au sein d'un battement, une multitude de pics composent les motifs, et cette structure fine est difficile à discerner sur le diagramme de stabilité. Ces pics sont quasi-périodiques et leur intensité varie avec la tension de polarisation. L'effet de battements est clairement visible dans la figure 6.41. Les pics de courant sont périodiques, et leur intensité est modulée par une enveloppe. Un tel diagramme correspond aux simulations effectuées pour un double point quantique dominé par les capacités tunnel ($C_\Sigma \gg C_G$) [19]. Dans ce cas, la distance entre deux pics est déterminée par l'îlot le plus grand, ce qui conduit à cette série de pics fins. L'autre îlot va filtrer le transport à travers le plus grand îlot et induire cet effet de battement caractéristique du plus petit point quantique.

Ces diagrammes sont caractéristiques de double points quantiques en série et permettent de déterminer la taille de chacun d'entre eux. En revanche, le couplage existant entre ces deux îles est plus délicat à déterminer. En effet, dans nos circuits, la grille électrostatique permettant de contrôler le transfert de charges est commune à tous les îlots. Pour un double point quantique où chaque île est adressée individuellement, le diagramme de stabilité en "nid d'abeille" obtenu en faisant varier indépendamment chaque tension de grille permet de connaître le couplage entre les îlots [33]. Dans notre cas, seule la diagonale de ce diagramme peut être sondée (Fig. 6.18). La récurrence des pics de courant ainsi obtenue

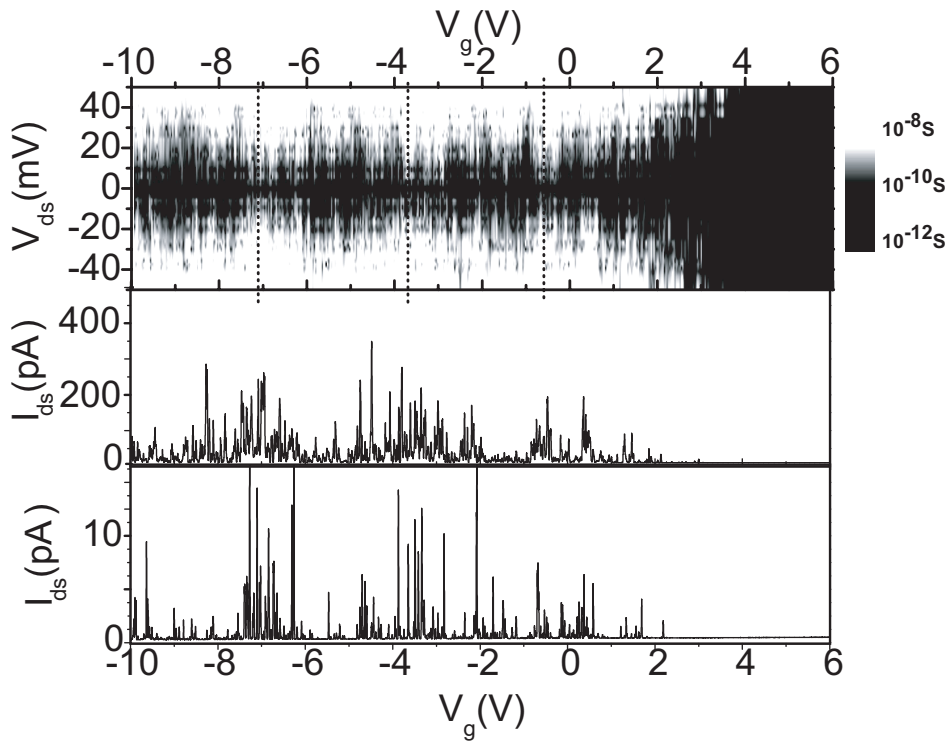


FIG. 6.40: Filtrage des pics de Coulomb par un point quantique.

Le diagramme de stabilité est tracé en échelle logarithmique de la conductance à $T=4,2$ K. La récurrence des pics de conductance est complexe : à grande distance, on distingue des effets de battement de diamant avec une période de $3,4$ V en tension de grille. Cet effet est lié aux conditions d'alignement des niveaux imposées par un îlot plus petit en série et qui "filtre" les pics de Coulomb de l'autre îlot.

permet cependant de conclure à la présence de deux îlots en série.

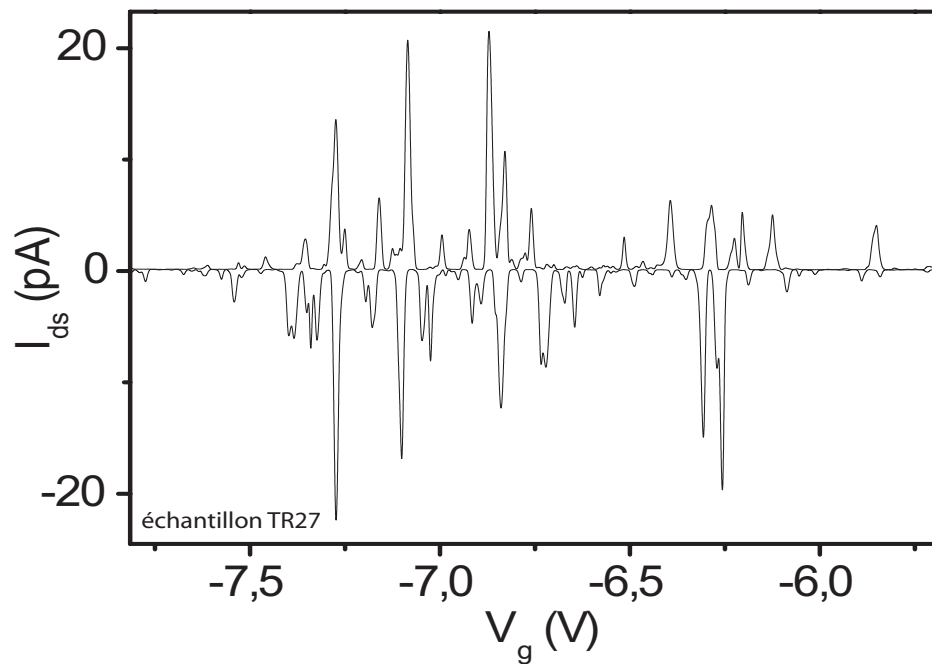


FIG. 6.41: Blocage de Coulomb quasi-périodique.

Le courant à 4,2 K pour $V_{ds} = \pm 10$ mV est tracé en fonction de la tension de grille. Les traces présentent des pics de courant liés au blocage de Coulomb. Ces pics sont quasi-périodiques mais bien corrélés entre les traces, et mettent en évidence un phénomène de battement caractéristique d'un double îlot.

Au-delà de deux îles en série, la structure du diagramme de stabilité se complexifie encore comme nous allons le voir.

6.4.3 Influence du désordre : points quantiques multiples

Pour certains échantillons, la récurrence des pics de conductance est complexe (Fig. 6.42). Les pics associés au blocage de Coulomb sont visibles et leur intensité augmente lorsque la tension de grille décroît. L'enveloppe des pics de courant est exponentielle (comme

le montre l'encart), ce qui correspond à une modulation du courant par effet de champ :

$$I \propto e^{(V_G - V_{seuil})}. \quad (6.47)$$

Dans ce domaine, le transistor est déblocé par effet de champ et on a vu au chapitre 3 que ce phénomène se surajoute au blocage de Coulomb. Les pics de conductance sont quasi-périodique et le blocage du circuit est moins marqué que figure 6.41, ce qui est dû à la présence d'îlots multiples en série le long du nanotube : le passage des électrons le long d'une chaîne d'îlots quantique n'est possible que lorsque toutes les îles sont déblocées simultanément. Ceci entraîne des conditions très contraignantes sur le déblocage du système et qui dépendent de l'alignement des niveaux entre les différents points quantiques, et donc une apériodicité des pics de conductance.

La présence de plusieurs îlots en série est liée au désordre le long du nanotube. Des impuretés dispersées le long du tube suffisent à créer des barrières de potentiel locales qui scindent le tube en plusieurs îlots. De plus, les nanotubes semiconducteurs comme ceux mesurés ici sont encore plus sensibles aux défauts que les métalliques. On observe alors des pics de courant avec une quasi-périodicité locale qui résulte de la présence de plusieurs périodes d'oscillations simultanées. On peut extraire les différentes périodes d'oscillations dans le circuit à partir de la transformée de Fourier du signal en fonction de la tension de grille (Fig. 6.43). La transformée de Fourier extrait les principales périodes de récurrence de pics de conductance, qui correspondent aux différents îlots en série.

La complexité de la récurrence des pics de Coulomb laisse à penser que le nanotube est désordonné et ce parce qu'il repose sur le substrat [49]. La technique HFCVD permet de contrôler l'aspect suspendu ou non des nanotubes, il est donc intéressant, par suspension

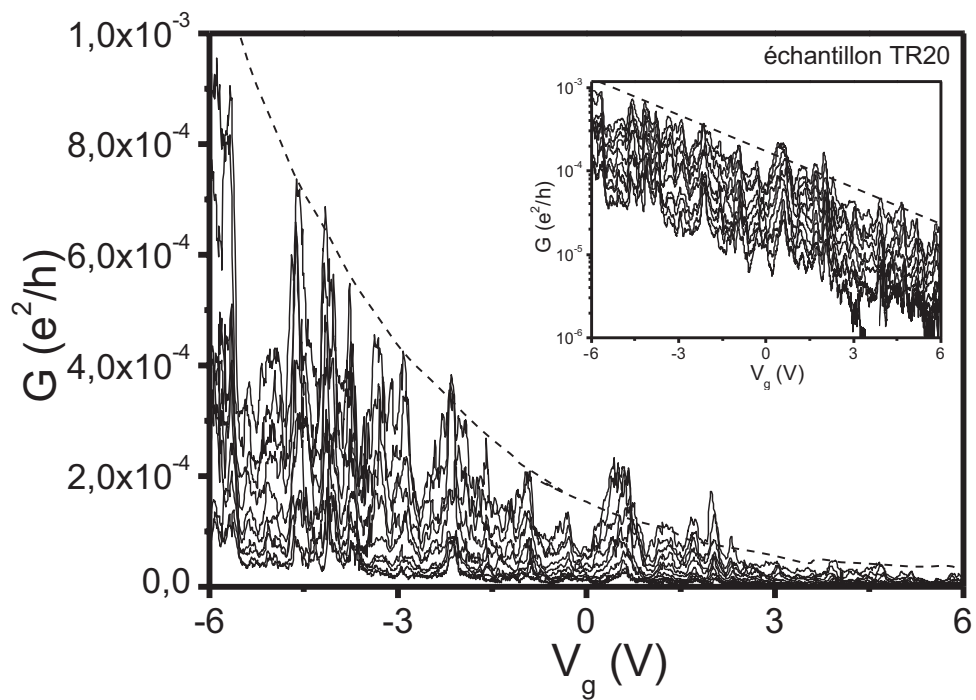


FIG. 6.42: Compétition entre l'effet de champ et le blocage de Coulomb.

a) Courant en fonction de la tension de grille à 4,2 K et pour des tensions de polarisations de -10 à +10 mV par pas de 3 mV. Des pics de courant quasi-périodiques caractéristiques du blocage de Coulomb sont visibles. L'amplitude de ces pics augmente lorsque la tension de grille devient négative. Dans ce domaine de tension, le transistor se débloque peu à peu par effet de champ, visualisé par l'enveloppe en pointillés. Il y a donc superposition du blocage de Coulomb et de l'effet de champ.

b) Le logarithme du courant à 4,2 K est tracé en fonction des tensions de polarisation et de grille. Pour $V_g \geq 3V$, le circuit est bloqué. Pour $V_g \leq 3V$, le circuit est débloqué par effet de champ. Superposé à l'effet de champ, on observe des pics de courant caractéristiques du blocage de Coulomb.

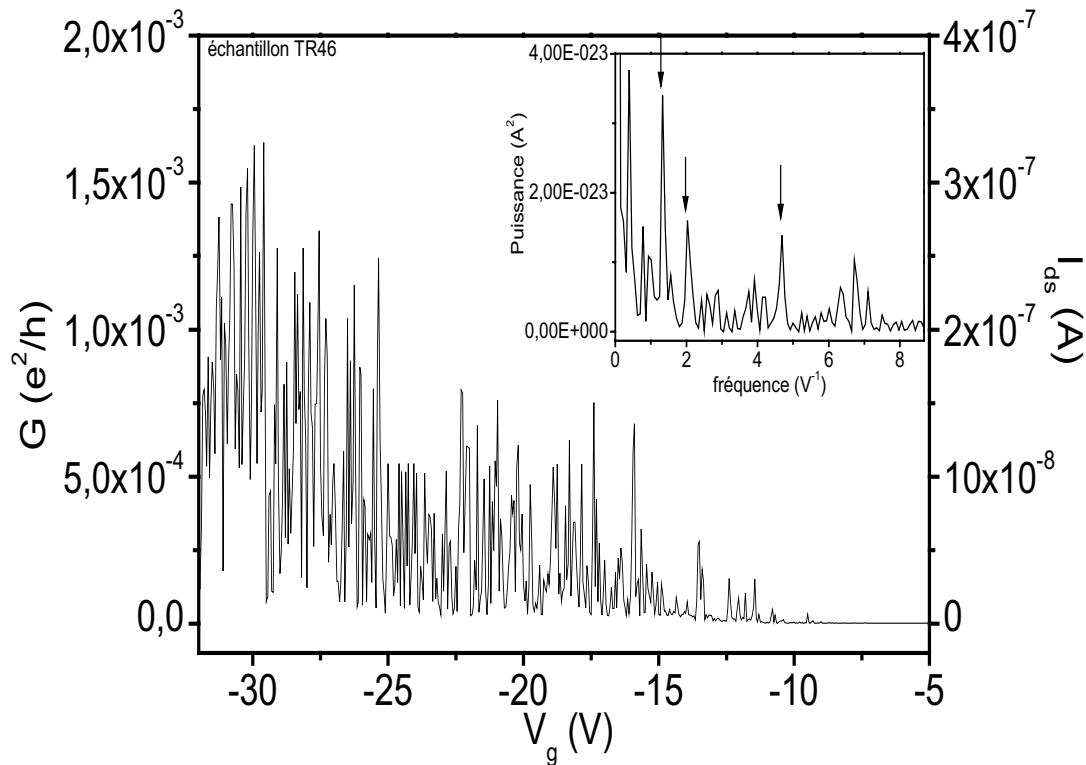


FIG. 6.43: Fluctuations de la conductance dans un nanotube auto-assemblé. A $T=32$ mK et pour $V_{ds}=+50$ mV, le circuit présente des pics de courant quasi-périodiques en fonction de la tension de grille. La quasi-périodicité de ces pics transparait dans la décomposition en série de Fourier de puissance où des pics caractéristiques des périodes en jeu dans le circuits apparaissent à 0, 21 V, 0,50 V, et 0,77 V. Plusieurs périodes d'oscillation de Coulomb se superposent, signe de la présence de plusieurs îlots en série.

des nanotubes, de minimiser l'interaction avec le substrat pour réduire la rétrodiffusion des électrons. Pour cela, la hauteur des électrodes permettant le contrôle de l'aspect suspendu est un paramètre-clef.

6.5 Conclusion

Nous avons mesuré les caractéristiques de nos CNFET auto-assemblés à très basse température. Les nanotubes auto-assemblés sont scindés en plusieurs portions séparées par des barrières de potentiel liées à la présence de défauts. Chacune de ces portions se comporte comme un point quantique. Ces points quantiques peuvent ou non être couplés entre eux (donnant lieu ou non à de l'effet tunnel résonant). En fonction du nombre d'îles intrinsèques au nanotube, la récurrence de ces pics est plus ou moins complexe et peut donner lieu à des phénomènes de battement dans le cas de deux îlots. Au sein d'un point quantique unique apparaissent des effets de confinement électronique qui peuvent faire intervenir des interactions électrons-électrons ou électrons-phonons. Le spectre d'excitation observé permet d'étudier les caractéristiques intrinsèques à une portion de nanotube finie.

Le contrôle de la formation de ces points quantique reste à optimiser, notamment en assurant la suspension des nanotubes pour minimiser le désordre le long du nanotube.

Bibliographie

- [1] Millikan, R. A. *Phys. Rev.* **32**, 349 (1911).
- [2] Millikan, R. A. *Phys. Rev.* **2**, 109 (1913).
- [3] Lafarge, P., Pothier, H., Williams, E. R., Esteve, D., Urbina, C., and Devoret, M. H. *Z. Phys. B* **85**, 327 (1991).
- [4] Fulton, T. A. and Dolan, G. J. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 109 (1987).
- [5] Zimmerman, N. M. and Keller, M. W. *Meas. Sci. Technol.* **14**, 1237 (2003).
- [6] Grabert, H. and Devoret, M. H. *Single charge tunneling*. Plenum Press, New York, (1992).
- [7] Sohn, L. L., Kouwenhoven, L. P., and Schön, G. *Mesoscopic Electron transport*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, (1997).
- [8] Pasquier, C., Meirav, U., Williams, F. I. B., and Glattli, D. C. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 69 (1993).
- [9] Tarucha, S., Austing, D. G., Honda, T., van der Hage, R. J., and Kouwenhoven, L. P. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3613–3616 (1996).
- [10] Ralph, D. C., Black, C. T., and Tinkham, M. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4087 (1997).

- [11] Ralph, D. C., Black, C. T., and Tinkham, M. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3241 (1995).
- [12] Black, C. T., Ralph, D. C., and Tinkham, M. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 688 (1996).
- [13] Datta, S. *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge University Press, Cambridge, (1995).
- [14] Johnson, A. T., Kouwenhoven, L. P., de Jong, W., van der Vaart, N. C., Harmans, C. J. P. M., and Foxon, C. T. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1592 (1992).
- [15] Kouwenhoven, L. P., Oosterkamp, T. H., Danoesastro, M. W. S., Eto, M., Austing, D. G., Honda, T., and Tarucha, S. *Science* **278**, 1788 (1997).
- [16] van der Wiel, W. G., de Franceschi, S., Elzerman, J. M., Fujisawa, T., Tarucha, S., and Kouwenhoven, L. P. *Rev. Mod. Phys.* **75**, 1 (2003).
- [17] van der Vaart, N. C., Godijn, S. F., Nazarov, Y. V., Harmans, C. J. P. M., Mooij, J. E., Molenkamp, L. W., and Foxon, C. T. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4702 (1995).
- [18] Dixon, D., Kouwenhoven, L., McEuen, P., Nagamune, Y., Motohisa, J., and Sakaki, H. *Phys. Rev. B* **53**, 12625 (1996).
- [19] Ruzin, I. M., Chandrasekhar, V., Levin, E. I., and Glazman, L. I. *Phys. Rev. B* **45**, 13469–13479 (1992).
- [20] Evans, G. J., Mizuta, H., and Ahmed, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 5837 (2001).
- [21] Tilke, A., Blick, R. H., Lorenz, H., and Kotthaus, J. P. *J. Appl. Phys.* **89**, 8159–8162 (2001).
- [22] Chandrasekhar, V., Ovadyahu, Z., and Webb, R. A. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2862 (1991).
- [23] Kouwenhoven, L. P. and Glazman, L. *Physics World*, 33 (2001).

- [24] Wigner, E. *Phys. Rev.* **46**, 1002 (1934).
- [25] Häusler, W. and Kramer, B. *Phys. Rev. B* **47**, 16353 (1993).
- [26] Kastner, M. A. *Rev. Mod. Phys.* **64**, 3 (1992).
- [27] Postma, H. Ph.D. thesis available online <http://www.its.caltech.edu/postma/pdf/postma-thesis.pdf>, December (2001).
- [28] Tans, S. J., Devoret, M. H., Dai, H., Thess, A., Smalley, R. E., Geerligs, L. J., and Dekker, C. *Nature* **386**, 474 (1997).
- [29] Bockrath, M., Cobden, D. H., McEuen, P. L., Chopra, N. G., Zettl, A., Thess, A., and Smalley, R. E. *Science* **275**, 1922 (1997).
- [30] Cobden, D. H. and Nygård, J. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 046803 (2002).
- [31] Liang, W., Bockrath, M., and Park, H. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 126801 (2002).
- [32] Cobden, D. H., Bockrath, M., and McEuen, P. L. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 681 (1998).
- [33] Mason, N., Biercuk, M. J., and Marcus, C. M. *Science* **303**, 655 (2004).
- [34] Nygård, J., Cobden, D. H., and Lindelof, P. E. *Nature* **408**, 342 (2000).
- [35] Buitelaar, M. R., Nussbaumer, T., and Schönenberger, C. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 256801 (2002).
- [36] Gräber, M. R., Nussbaumer, T., Belzig, W., and Schönenberger, C. *Nanotechnology* **15**, S479 (2004).
- [37] Choi, H. J., Ihm, J., Louie, S. G., and Cohen, M. L. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2917 (2000).
- [38] Kostyrko, T., Bartkowiak, M., and Mahan, G. D. *Phys. Rev. B* **59**, 3241 (1999).

- [39] Postma, H. W. C., Teepen, T., Yao, Z., Grifoni, M., and Dekker, C. *Science* **293**, 76–79 (2001).
- [40] McEuen, P. L., Bockrath, M., Cobden, D. H., Yoon, Y.-G., and Louie, S. G. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5098 (1999).
- [41] Bockrath, M., Liang, W., Bozovic, D., Hafner, J. H., Lieber, C. M., Tinkham, M., and Park, H. *Science* **291**, 283 (2001).
- [42] Haruyama, J., Takesue, I., Hasegawa, T., and Sato, Y. *Phys. Rev. B* **63**, 073406 (2001).
- [43] Woodside, M. T. and McEuen, P. L. *Science* **296**, 1098 (2002).
- [44] Park, J. and McEuen, P. L. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1363 (2001).
- [45] Ando, T. and Nakanishi, T. *J. Phys. Soc. Jpn* **5**, 1704 (1998).
- [46] Babić, B., Iqbal, M., and Schönenberger, C. *Nanotechnology* **14**, 327 (2003).
- [47] Kong, J., Zhou, C., Yenilmez, E., and Dai, H. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3977 (2000).
- [48] Jarillo-Herrero, P., Sapmaz, S., Dekker, C., Kouwenhoven, L. P., and van der Zant, H. S. J. *Nature* **429**, 389 (2004).
- [49] Nygård, J. and Cobden, D. H. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4216 (2001).
- [50] Tans, S. J., Devoret, M. H., Groeneveld, R. J. A., and Dekker, C. *Nature* **394**, 761 (1998).
- [51] Tans, S. J., Verschueren, A. R. M., and Dekker, C. *Nature* **393**, 49–52 (1998).
- [52] Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D. *Solid state physics*. Harcourt College Publishers, Orlando, (1976).

- [53] Sapmaz, S. Master thesis : <http://vortex.tn.tudelft.nl/publi/2002/sapmaz.pdf>, April (2002).
- [54] Rols, S., Benes, Z., Anglaret, E., Sauvajol, J. L., Papanek, P., Fischer, J., Coddens, G., Schober, H., and Dianoux, A. J. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5222 (2000).

Conclusion générale

Le futur des transistors à effet de champ à nanotubes de carbone (CNFET) dans le domaine des circuits logiques est encore incertain. En revanche, ils ouvrent de grandes possibilités pour la réalisation de capteurs de hautes performances. Ainsi, la fonctionnalisation des nanotubes avec des molécules spécifiques pourrait permettre la détection d'une molécule unique, portant la détection chimique à des niveaux ultimes. En effet, à la différence d'un MOSFET où les électrons du canal sont partiellement écrantés, tous les électrons sont disponibles pour la détection dans le cas d'un CNFET.

D'autre part, des prototypes de circuits à un électron fonctionnant jusqu'à la température ambiante ont été réalisés à base de nanotubes de carbone. A partir d'un îlot d'or colloïdal et d'un nanotube de carbone, des transistors à un électron ont pu être assemblés, et fonctionnent comme des électromètres sensibles au quantum de charge.

Dans cette thèse, nous avons montré l'efficacité de la technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté d'un filament chaud (HFCVD) pour la croissance de nanotubes très bien cristallisés et de grande pureté, ainsi que son application à l'auto-assemblage de circuits à base de nanotubes de carbone. Le chapitre 2 présente la technique de synthèse et les caractérisations des nanotubes obtenus par microspectrométrie Raman et microscopie électronique. Nous avons montré la puissance de cette technique pour l'auto-assemblage de nanotubes de carbone connectés électriquement et qui peuvent être suspendus entre des motifs pré lithographiés. Grâce à cette technique, la connection de nanotubes a lieu par auto-assemblage et les circuits sont opérationnels sans traitement ultérieur. D'autre part, le procédé HFCVD permet un assemblage par lot des circuits et a pu être mis en oeuvre pour

réaliser des milliers de circuits sur un même substrat, avec une proportion d'obtention de CNFET opérationnels atteignant 45%.

Les caractéristiques électriques de ces circuits présentées au chapitre 3 montrent que ceux-ci se comportent comme des transistors à effet de champ à nanotubes de carbone (CNFET). L'effet de champ de ces dispositifs est de plus ambipolaire à l'air. Les performances des circuits peuvent être par la suite optimisés : la réalisation d'une grille supérieure utilisant le parylène ou un matériau à forte permittivité diélectrique (HfO_2) permet d'améliorer grandement la pente sous le seuil du transistor.

Les mesures de transport électroniques montrent que la nature du contact métal-nanotube est cruciale et est à l'origine de l'effet de champ dans les CNFET auto-assemblés (chapitre 4). Il apparaît que celui-ci est contrôlé par la structure du contact métal/nanotube. La présence de barrières Schottky aux contacts est mise en évidence, ainsi que l'effet tunnel thermiquement activé à travers ces barrières, par des mesures à température variable. L'analyse spectroscopique par XPS de la surface des électrodes révèle la formation pendant le procédé de carbure de titane, lequel permet un alignement du niveau de Fermi au milieu du gap à l'origine de l'ambipolarité de l'effet de champ. A très basse température, le transport électronique est dominé par des effets de blocage de Coulomb.

En outre, nous avons mis en avant la grande sensibilité des caractéristiques des CNFET à leur environnement local. Cette sensibilité nous a permis de réaliser des détecteurs sensibles au quantum de charge. Dans le chapitre 5, nous avons vu que l'hystérésis de la transconductance est liée à des transferts de charges entre le nanotube de carbone et des pièges de charges dans l'oxyde de grille qui induisent des cycles d'hystérésis à toute

température. Ces effets de transfert de charges nous ont permis d'utiliser le CNFET comme point mémoire d'une mémoire flash. La compréhension des ces phénomènes hystérétiques nous a permis de réaliser un transfert de charges contrôlé. Nous avons ainsi développé un double procédé d'auto-assemblage de points mémoire à un électron. L'électromètre de ce dispositif est constitué du CNFET auto-assemblé. La réalisation du point mémoire est assurée par auto-assemblage par voie chimique d'or colloïdal sur la surface du circuit. A basse température, le nanotube est sensible à une modification d'un quantum de charge de la charge portée par le nanocristal d'or auquel il est couplé. Nous avons ainsi mis en avant l'extrême sensibilité de détection de charge d'un CNFET.

Enfin, nous nous sommes intéressés au transport électronique à très basse température au chapitre 6. Nous avons étudié les phénomènes de blocage de Coulomb le long du nanotube et déterminé les tailles des îlots le long de celui-ci. De plus il apparaît des effets de confinement quantique permettant d'avoir accès aux niveaux excités du point quantique, lesquels peuvent faire intervenir des interactions électrons-phonons. Pour certains échantillons, nous avons observé le transport électronique dans des doubles points quantiques couplés. Finalement, nous avons mis en évidence la grande sensibilité du nanotube au désordre local, lequel induit une distribution de barrières de potentiels le long du nanotube. Le nanotube est alors scindé en plusieurs îlots quantiques et le transport électronique a lieu *via* des jonctions tunnel multiples.

Nous avons donc montré que le contact métal-nanotube est un point-clef de l'électronique des nanotubes de carbone. Une analyse fine de la structure de ce contact permettra de mieux connaître sa nature et de l'optimiser (thèse M.-F. Diawoo). De plus, des études lo-

cales en microscopie en champ proche permettent d'étudier les mécanismes de croissance en fonction des paramètres de préparation des substrats et de dépôt HFCVD, ainsi que de sonder localement les barrières le long du nanotube afin de mieux comprendre les mécanismes qui régissent l'effet de champ et le transport le long du nanotube (thèse A. Iaia). D'autre part, la grande sensibilité du CNFET comme électromètre ouvre des possibilités pour la réalisation de dispositifs à un électron. Il est encore possible d'optimiser ces circuits (en termes de taille d'îlot et de couplage avec le nanotube) de sorte que ces mémoires puissent fonctionner jusqu'à température ambiante. De plus, les éléments nanométriques formant la partie active de ce système sont auto-assemblés, ce qui permet une intégration à grande échelle.

Des circuits mésoscopiques pourraient donc, grâce à de tels procédés d'auto-assemblage être employés dans l'électronique standard et ouvrir la voie de l'électronique moléculaire industrielle.