



## L'électronique moléculaire aux Etats-Unis

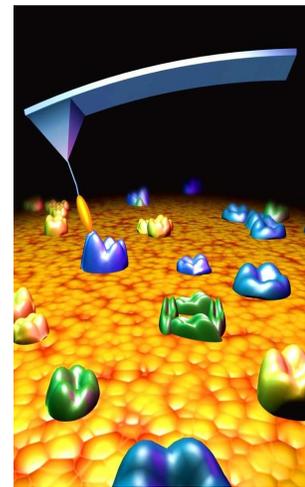
Sommaire

Juillet 2007

### Introduction

#### I) Les molécules organiques

- I.1) Intérêt et difficultés
- I.2) Les outils de la caractérisation électrique des molécules
- I.3) La fabrication de jonctions moléculaires
- I.4) Les premiers dispositifs à rupture de jonction
- I.5) Vers les premiers dispositifs électroniques organiques
- I.6) Modélisation et simulation multi échelles



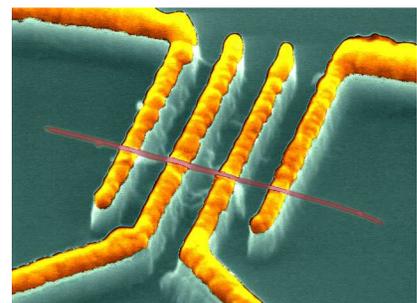
*Illustration graphique de l'imagerie moléculaire  
Crédits : Stuart Lindsay*

#### II) Le graphène

- II.1) Propriétés électroniques
- II.2) Obtention d'échantillons de graphène
- II.3) Caractérisation des propriétés physiques du graphène
- II.4) Le graphène et l'électronique moléculaire

#### III) Les nanotubes de carbone

- III.1) Intérêt et difficultés
- III.2) Des dispositifs à base de nanotubes de carbone
- III.3) D'autres applications en électronique pour les nanotubes de carbone



*Image d'un nanotube de carbone multiparois déposé sur des électrodes  
Credit: University of Basel*

### Conclusion

## *Editorial*

### *De la microélectronique à l'électronique moléculaire...*

En consacrant ce numéro de Juillet à l'électronique moléculaire, nous avons souhaité décrire les principales voies qu'explorent aujourd'hui les chercheurs américains pour offrir à l'industrie de la microélectronique la révolution qu'elle espère et qui doit permettre de dépasser les limites physiques prévues et bientôt atteintes des filières silicium.

L'évolution qu'a connue la microélectronique en trente ans est sans équivalent : la taille des dispositifs a diminué de trois ordres de grandeur, la dimension des plaquettes de silicium a pratiquement décuplé, en passant de 50 à 450 mm, et le coût moyen d'un transistor est aujourd'hui proche de 100 nano dollar ! En comparant les filières industrielles de 1974 à celles d'aujourd'hui, on se rend compte des importants problèmes technologiques qui ont dû être résolus, notamment pour faire passer la longueur de canal d'un transistor de 1 micron à 35-45 nm, l'épaisseur de l'oxyde de grille de 200 à 22-25 angströms, et pour diminuer les tensions de commande de 3 à 1 volt. Poursuivre cette évolution pose de nouveaux défis technologiques, et même si divers types d'approches sont étudiés pour les surmonter, les solutions ne sont pas triviales. Il faut maintenant pouvoir répondre aux problèmes posés par des oxydes de grille trop minces, par la dégradation des mobilités, par les effets de canal court ou encore par les fluctuations. Même si certaines pistes proposées par les chercheurs semblent prometteuses, on sait qu'il faut le plus souvent plus de 10 ans pour qu'une innovation démontrée en laboratoire soit utilisée dans une chaîne de production, et on peut se demander s'il n'est pas déjà un peu tard.

En admettant que les scientifiques et les technologues trouvent les bonnes solutions, les nouvelles filières seront-elles pour autant économiquement viables ? Comme le rappelait en mai dernier le Dr Wild de Freescale dans un exposé sur l'avenir du CMOS (Nanotech 2007, Santa Clara), une usine de circuits intégrés coûte aujourd'hui au moins 3 milliards de dollars, elle nécessite des surfaces énormes de salles blanches (plus de 10000 m<sup>2</sup> en classe 1) et une instrumentation de plus en plus coûteuse : un stepper typique utilisé pour la photolithographie coûte au moins 50 millions de dollars. Dans ce contexte, il semble inévitable que cette industrie continue à se concentrer, et à terme, il ne restera probablement que quelques unités de production sur l'ensemble de la planète. Mais alors, qui acceptera d'investir pour développer les outils hyper sophistiqués dont a besoin cette industrie, s'ils ne seront vendus qu'en très petit nombre ?

C'est dans ce contexte que les espoirs se portent vers l'électronique moléculaire. La possibilité de gagner encore au moins un ordre de grandeur dans les dimensions des dispositifs élémentaires quand ils reposeront sur une molécule unique de quelques nanomètres, les perspectives offertes par les processus d'auto assemblage au niveau moléculaire, les procédés "bottom up" sont autant d'arguments en faveur de l'électronique moléculaire pour cette révolution annoncée pour l'après silicium.

Roland Herino  
*Attaché pour la Science et la Technologie  
Consulat Général de France à Houston*

## Introduction

Les scientifiques ont prévu depuis longtemps que la spectaculaire évolution technologique des circuits intégrés, qui se traduit par la fameuse loi de Moore, c'est-à-dire un doublement du nombre de composants par circuit tous les 18 mois, va se heurter prochainement à des limitations physiques incontournables qui nécessiteront une remise en question complète des filières technologiques actuelles. L'évolution des technologies CMOS permettra de repousser ces limites à moyen terme, mais il est indispensable pour le plus long terme de pouvoir mettre au point de nouveaux dispositifs, et plusieurs voies sont explorées simultanément dans les laboratoires. L'électronique moléculaire fait l'objet d'une attention croissante depuis plusieurs années : elle consiste à utiliser des molécules, le plus souvent organiques, pour exécuter des fonctions équivalentes à celles des transistors, des diodes, des commutateurs et autres composants utilisés en microélectronique sur silicium. Par extension, on parle encore d'électronique moléculaire même quand il ne s'agit plus de molécules organiques uniques, mais de couches mono moléculaires organisées, et plus généralement quand on exploite les propriétés électroniques de nano objets ou de nano structures dont au moins une des dimensions est dans l'échelle des dimensions moléculaires.

L'électronique moléculaire offre clairement plusieurs avantages par rapport à l'électronique conventionnelle sur silicium, tout d'abord en ce qui concerne la miniaturisation des composants qui peut théoriquement descendre jusqu'aux tailles ultimes des atomes et des molécules, et les gains énergétiques qui y seront associés, mais aussi peut être un jour par une production industrielle à plus faible coût grâce à des méthodes de fabrication plus simples que la lithographie, mises en œuvre dans une approche "bottom-up".

Dans ce dossier, nous avons tenté de faire une revue des différentes approches qui sont développées aujourd'hui dans les laboratoires américains pour mettre au point de nouveaux dispositifs électroniques à l'échelle moléculaire. Dans une première partie, nous traiterons des efforts relatifs aux molécules organiques, et nous décrirons dans les deux parties suivantes les investigations qui visent à exploiter les propriétés électroniques exceptionnelles des matériaux carbonés que sont le graphène et les nanotubes de carbone.

## I) Les molécules organiques

### I.1) Intérêt et difficultés

La possibilité d'utiliser une molécule organique unique pour assurer une fonction électronique simple constitue une véritable révolution pour le développement des circuits intégrés : la réduction drastique des dimensions des dispositifs élémentaires qui en résulte conduirait à un saut spectaculaire dans la densité d'intégration, sans pour

autant poser les problèmes de dissipation énergétique qui sont parmi les plus limitants actuellement. Toutefois, il faudra surmonter beaucoup de difficultés avant de pouvoir envisager la production de circuits à partir de dispositifs moléculaires, et même si plusieurs réalisations de laboratoire peuvent être très encourageantes, les problèmes majeurs posés par la manipulation de molécules uniques, leur localisation et leur adressage électrique ne sont pas encore suffisamment maîtrisés pour que l'on puisse envisager la production de dispositifs intégrés.

Les outils qui permettent de travailler à l'échelle des atomes et des molécules que sont les microscopes à sonde locale sont relativement récents, et ils ont été principalement développés pour permettre l'observation et l'analyse des surfaces avec une résolution atomique. Ils peuvent être adaptés pour la manipulation de molécules et être alors utilisés comme premiers outils de caractérisation électrique au niveau moléculaire. Ils peuvent servir également à développer des méthodes nouvelles de dépôt moléculaire qui pourront évoluer pour permettre une fabrication en série, comme on le verra plus en détail dans le paragraphe suivant.

Un autre point délicat est celui des contacts : imposer le passage d'un courant à travers une molécule unique nécessite que l'on sache réaliser un contact électrique entre chacune de ses extrémités et un matériau métallique. Il faut donc pouvoir fabriquer des électrodes dont l'écartement doit correspondre à la taille de la molécule, c'est-à-dire de l'ordre du nanomètre, et il est bien clair que la lithographie n'est pas la bonne méthode à cette échelle. Il faut aussi que le contact soit de qualité : il n'est pas forcément suffisant de "poser" la molécule entre deux électrodes, et on cherche à la lier au matériau d'électrode par une liaison covalente. Une des voies souvent utilisées consiste à exploiter l'affinité chimique entre le soufre et l'or. On peut ainsi facilement greffer sur une électrode d'or une molécule dont on aura fonctionnalisé l'extrémité avec un groupement thiol. On décrira dans la suite comment ces problèmes de contact sont traités, et on donnera les caractéristiques des premiers dispositifs réalisés en laboratoire.

Au-delà des difficultés expérimentales, le développement de l'électronique moléculaire nécessite un effort particulier en matière de modélisation et de simulation. La prévision ou la compréhension du comportement électrique d'une molécule nécessite une analyse physique multi-échelles, depuis l'échelle nanométrique pour l'étude du transport de charges dans la molécule, jusqu'à l'échelle macroscopique pour envisager l'élaboration de véritables circuits moléculaires. Nous donnerons quelques exemples de groupes qui se consacrent à ces questions plus théoriques dans le dernier paragraphe de cette partie.

## I.2) Les outils de la caractérisation électrique des molécules

Le développement de l'électronique moléculaire n'aurait jamais été possible sans le développement des microscopies de proximité qui permettent l'observation et l'analyse des surfaces avec une résolution le plus souvent atomique. La difficulté principale est en effet de pouvoir interagir avec une seule ou un petit nombre de molécules avec des instruments macroscopiques. Ceci ne peut se faire qu'à l'aide des instruments de haute précision, comme le microscope à effet tunnel (STM, pour Scanning Tunnelling Microscope) ou à force atomique (AFM, pour Atomic Force microscope). En schématisant, on peut décrire la plupart des dispositifs actuels de l'électronique moléculaire comme un ensemble constitué d'une part par le système moléculaire étudié lui-même, et d'autre part par l'instrumentation complexe qui l'environne et le pilote.

### a) Le microscope à effet tunnel

L'outil le plus utilisé dans les recherches relevant de l'électronique moléculaire est incontestablement le microscope à effet tunnel. C'est un instrument relativement jeune, inventé en 1981 par Rohrer et Binnig, chercheurs des laboratoires IBM à Zurich. Son principe de fonctionnement repose sur l'observation du courant "tunnel" obtenu entre une pointe extrêmement fine (de la dimension de quelques atomes) et la surface de l'échantillon à étudier soumis à une différence de potentiel: pointe et échantillon sont séparés par un espace vide (et donc isolant) très étroit, au travers duquel le courant électrique ne peut théoriquement pas circuler sauf... par effet tunnel. Ce courant tunnel dépend exponentiellement de l'épaisseur de l'intervalle isolant, ce qui donne à l'instrument une précision inégalée quant à l'analyse topographique de la surface. Le STM ne peut ainsi être utilisé que pour étudier des surfaces conductrices, mais ceci ne constitue pas a priori une limitation dans le cas de l'électronique moléculaire. Une deuxième contrainte vient du fait que le système d'analyse doit être placé dans le vide car la vapeur d'eau de l'air ambiant se condense spontanément sur la pointe de l'instrument pour former une goutte d'eau qui perturbe les mesures.

Le STM est un outil particulièrement efficace et très utilisé pour l'électronique moléculaire : il permet de voir et déplacer atomes ou/et molécules individuellement, et sa pointe peut être utilisée pour réaliser l'un des contacts nécessaires aux mesures électriques, ce qui est l'une des difficultés majeures dans ce type de recherche. Pour ne donner qu'un exemple parmi tant d'autres, on citera les groupes de Lloyd A. Bumm de l'université de l'Oklahoma, de J. M. Tour de Rice University (Texas), et de P. S. Weiss de l'université de Pennsylvanie, qui ont mis au point des techniques permettant de mesurer la conductance de véritables "fils moléculaires", chaînes carbonées conjuguées faites de doubles liaisons et de cycles benzéniques. Ces chaînes carbonées sont insérées

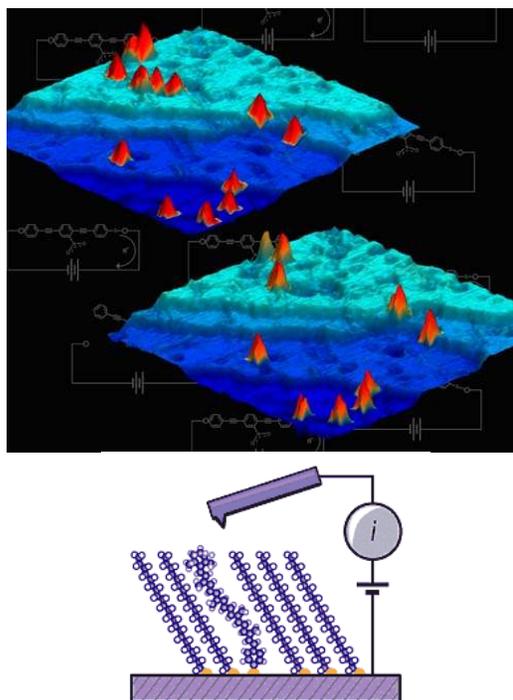


Figure 1 : Images par STM de molécules insérées dans une monocouche de dodecanethiol

au sein d'une monocouche auto assemblée de molécules organiques isolantes formée à la surface d'un échantillon recouvert d'une couche d'or. Les molécules sont accrochées par une de leurs extrémités à la surface en or grâce à des groupements thiols et elles sont maintenues dressées verticalement sur le substrat par l'effet coopératif des molécules de la couche isolante, comme les poils d'un tapis. Lors de son déplacement à la surface de la couche mono moléculaire, la pointe STM vient au contact de l'extrémité libre d'un 'fil moléculaire' unique, et lui applique une tension électrique, ce qui a pour effet de modifier sa structure électronique: on crée ainsi un dispositif rudimentaire de mémoire organique à molécule unique (Figure 1).

### b) Le microscope à force atomique

Un autre outil très utilisé par les chercheurs du domaine est le microscope à force atomique (AFM). Comme le STM, l'AFM possède une pointe ultra-fine positionnée sur un micro levier que l'on déplace à la surface de l'échantillon. Son principe est toutefois différent : il ne nécessite pas le passage de courant, mais repose sur l'analyse des forces mécaniques d'interaction entre la pointe et la surface. Plusieurs modes de fonctionnement peuvent être utilisés: contact permanent, intermittent ou non contact. Les forces de répulsion et/ou d'attraction entre les atomes de la surface et la sonde déforment le levier, et le contrôle de cette déformation permet de relever la topologie de la surface. La résolution verticale est de l'ordre de l'angström ce qui permet de visualiser des marches atomiques sur une surface. Avec une telle résolution, l'AFM permet de localiser et de déplacer des

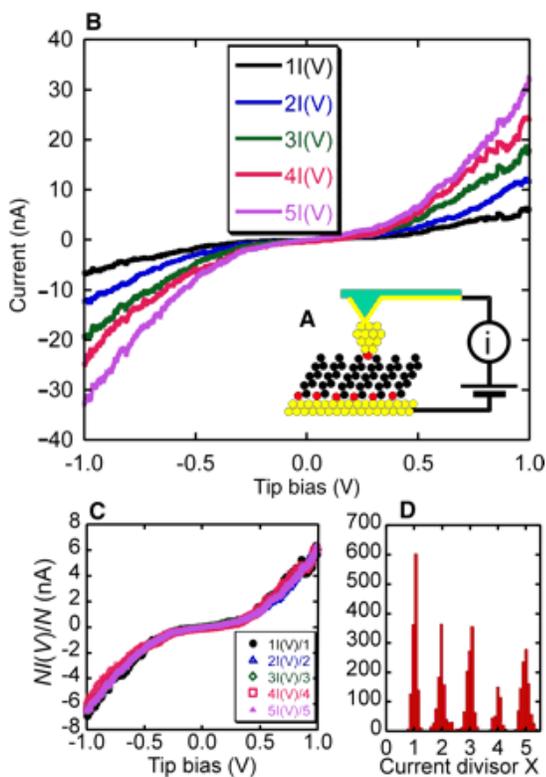


Figure 2 : Mesure de conductivité de molécules d'octanethiol grâce à un CAFM (Conductive AFM)<sup>2</sup>.

groupes d'atomes avec une relative facilité. En revanche, il ne permet pas en principe d'appliquer une polarisation électrique, comme on peut le faire avec le STM.

Quelques groupes ont cependant développé des méthodes pour contourner cet obstacle et mesurer des conductivités à l'aide de pointes AFM. Ainsi, le groupe de S. M. Lindsay à Arizona State University<sup>1</sup> a mis au point une technique lui permettant non seulement, de mesurer des courants à l'aide d'une pointe AFM, mais également de fixer chimiquement la pointe à la molécule étudiée<sup>2</sup> (Figure 2). La configuration utilisée permet de résoudre le problème de l'asymétrie des contacts qui est inhérent à toute mesure de conductivité par STM. La molécule étudiée (1,8-octanedithiol) est terminée à ses deux extrémités par des groupements thiol, et la pointe AFM étant recouverte d'or, les deux groupements thiol se fixent respectivement à la pointe et à la surface en or, liant ainsi la molécule de façon symétrique entre les deux contacts. Cette configuration est réputée être parmi les plus fiables pour mesurer des conductivités de molécules. La Figure 2 montre les courbes courant-tension mesurées avec ce système. La taille de la pointe est telle que ce sont plusieurs molécules qui sont simultanément au contact : chacune contribue au courant mesuré, de sorte que la caractéristique courant-tension obtenue peut être analysée comme un multiple entier de celle d'une molécule unique. L'histogramme montre la faible dispersion des valeurs du courant total, ce qui montre la fiabilité de la mesure.

### c) Dip Pen Nanolithographie

Sous une forme modifiée, l'AFM peut aussi être utilisé pour fabriquer des nanostructures. L'exemple le plus convaincant est celui du procédé "Dip Pen Nanolithography®" (DPN®), inventé et breveté par Chad Mirkin du Northwestern University Nanotechnology et développé par l'entreprise NanoInk à Chicago, qui permet de déposer de manière précise et reproductive des molécules sur une surface<sup>3</sup>.

Son principe repose sur l'utilisation d'une pointe AFM préalablement trempée dans une solution liquide contenant les molécules à déposer (ou encore reliée à un réservoir). Un ménisque de solvant se forme naturellement entre la pointe et la surface quand elle est amenée presque au contact de la surface, et les molécules sont transférées du ménisque à la surface (Figure 3). En déplaçant la pointe, on peut ainsi "écrire" et dessiner des motifs, comme avec une plume trempée dans une bouteille d'encre. Pour obtenir des nanostructures stables, il est possible d'utiliser des molécules qui s'ancrent sur la surface par effet électrostatique ou par chimisorption. Ainsi, les premiers tests ont été réalisés sur une surface d'or avec des molécules dont une extrémité porte un groupement thiol. On a pu montrer ensuite que la méthode peut être adaptée à un choix important de matériaux de surface et de molécules : bio-polymères, protéines, ADN, petites molécules organiques (ex: éthylène glycol), nanoparticules de catalyseur (oxydes métalliques), d'or ou de platine.

La méthode présente une excellente résolution spatiale de l'ordre de 5 nm, et permet de réaliser des motifs aussi fins que 15 nm. Il s'agit donc d'un procédé intéressant pour l'électronique moléculaire puisqu'il peut être utilisé à la fois pour l'écriture de motifs au niveau moléculaire, l'alignement, et l'inspection. Le système DPN® a ainsi été utilisé pour améliorer le contact de nanotubes de carbone avec des électrodes métalliques. La pointe AFM permet d'abord de "dessiner" l'extrémité des électrodes à l'échelle nanométrique, puis de "fonctionnaliser" ces dernières, en y déposant des molécules qui aideront à l'adhérence des nanotubes. Les nanotubes sont ensuite déposés et alignés entre les deux électrodes.

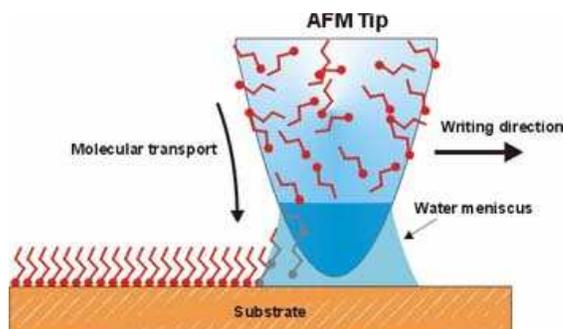


Figure 3: Principe de fonctionnement du DPN

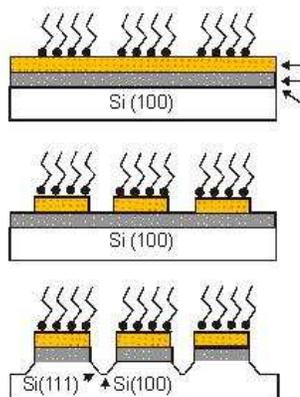


Figure 4 : Procédé de lithographie par DPN®.

Le système DPN® permet également de faire de la lithographie à l'échelle nanométrique, par exemple pour graver une couche de SiO<sub>2</sub> natif sur du Si (Figure 4). On dépose successivement sur la couche d'oxyde une couche de titane de 5nm et une couche d'or de 10nm. Le procédé DPN® permet de dessiner très finement le masque de gravure en déposant des molécules d'octadecanethiol sur l'or suivant le motif choisi. L'or non protégé est ensuite gravé sélectivement par voie chimique, ce qui laisse en surface un masque en or pour l'étape suivante de gravure du titane et de l'oxyde<sup>4</sup>.

Depuis son invention en 1998, le DPN® est passé rapidement du prototype de laboratoire à un instrument commercialisé. Il est disponible sous forme d'un système entièrement automatisé appelé NSCRIPTOR DPN®, pour un prix inférieur à 250k\$. Ce procédé est actuellement utilisé par plus de 50 laboratoires, et plus de 500 articles scientifiques le concernant ont été publiés.

### I.3) La fabrication de jonctions moléculaires.

On a déjà souligné qu'une difficulté majeure de l'électronique moléculaire concerne le contact molécule – électrode. Si le STM est un outil qui permet de réaliser un contact électrique avec l'extrémité d'une molécule unique, il reste le problème que le plus souvent, les contacts avec chacune des extrémités ne sont pas symétriques car la pointe et le substrat se comportent de façon très différente. En outre, dès que l'on désire passer en mode "courant", et que l'on supprime le contrôle rétroactif permettant de stabiliser la pointe (qui maintient le courant constant), cette dernière se met à dériver sur l'échantillon, entraînant la ou les molécules avec elle. Il est donc important de pouvoir fabriquer des contacts métalliques fixes, et les techniques couramment utilisées sont la lithographie par faisceau d'électron ou encore le "nanoimprint". Toutefois, elles permettent difficilement d'obtenir des gaps inter électrodes inférieurs à la dizaine de nanomètres, ce qui est encore presque un ordre de grandeur supérieur à la taille d'une molécule.

Une solution intéressante peut se trouver dans les systèmes à rupture de jonction. Il consiste à fabriquer un pont métallique comportant un rétrécissement, que l'on vient rompre soit par un effet mécanique, soit par un autre procédé s'appuyant sur les effets de l'électromigration, ou encore sur une combinaison des deux.

#### a) Procédé mécanique

Pour fabriquer un pont métallique, on utilise des techniques classiques de micro-usinage : par exemple, dépôt d'une couche d'or sur un matériau isolant (polyimide, SiO<sub>2</sub>), gravure de l'or pour former une ligne d'or comportant un rétrécissement, puis élimination chimique de l'isolant sous jacent<sup>5</sup>. Deux contacts aux extrémités permettent de faire circuler un courant électrique à travers le pont. Le substrat est ensuite déformé progressivement par l'application d'une pression mécanique, jusqu'à la rupture du pont, qui se fait au niveau du rétrécissement et qui est immédiatement détectée par la chute du courant (Figure 5). L'espace vide entre les deux contacts au niveau de la rupture est alors extrêmement petit (quelques nanomètres), et peut être contrôlé en amplifiant ou en réduisant la force d'appui qui déforme le substrat. On peut ensuite insérer les molécules dans l'espace, et, par l'intermédiaire de groupements thiols, les greffer sur le métal de chaque côté du gap ainsi réalisé.

Les premières expériences de systèmes à rupture de jonction ont été décrites en 1997 par le groupe de Mark Reed (Yale) et James Tour (Rice University)<sup>6</sup>. Il s'agissait alors d'un fil d'or préalablement entaillé que l'on cassait mécaniquement dans une solution de 1,4-dithiobenzène. Grâce aux groupements thiols, les molécules de dithiobenzène adhéraient très bien aux surfaces en or pour former une monocouche auto assemblée. Après évaporation du solvant, les extrémités des deux bouts de fil d'or étaient rapprochées très lentement jusqu'à observer un début de conduction. Des courbes I-V asymétriques ont été obtenues de façon reproductible, que les auteurs ont attribué au comportement de molécules uniques. Toutefois, aucune technique complémentaire n'a permis de le démontrer rigoureusement. Depuis ces premiers travaux, des

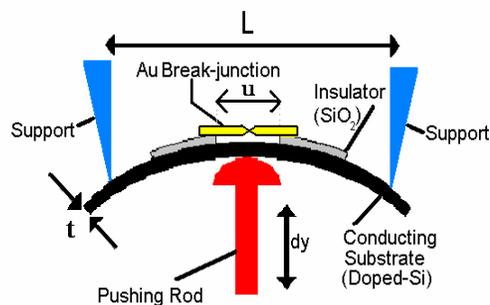


Figure 5: Schéma de principe de la technique de caractérisation à rupture de jonction.

progrès importants ont été faits, notamment dans la définition de la zone de cassure, grâce aux techniques de lithographie électronique. Les chercheurs sont aujourd'hui parvenus à enregistrer avec précision des courbes I-V provenant sans ambiguïté de molécules uniques.

### b) Procédé par électromigration

Il s'agit d'exploiter le phénomène d'électromigration pour réaliser la rupture du fil conducteur qui servira d'électrode. Ce procédé a été mis au point au Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL) dans le groupe de Paul L. McEuen et A. Paul Alivisatos<sup>7</sup>. On fait passer un courant électrique dans un fil fin métallique préalablement entaillé à l'endroit où la jonction est désirée, et sous l'effet de l'électromigration, le fil s'amincit au niveau de l'entaille pour finalement se rompre en laissant un vide de seulement quelques nanomètres dans lequel on peut ensuite insérer des molécules uniques (Figure 6). L'intérêt de cette technique est que les électrodes obtenues sont maintenues proches de la surface du substrat. Il est ainsi plus facile de réaliser des composants de type transistor, par exemple si le fil est déposé sur une surface en silicium dopé qui peut jouer le rôle de grille. Des comportements de type transistor ont effectivement été mesurés en utilisant des molécules de fullerène ou des nanocristaux de CdSe<sup>8</sup>. Ce procédé a permis de réaliser des études systématiques de l'influence de la tension de grille, de la température, ou du champ magnétique.

Toutefois, on ne peut pas modifier facilement la distance séparant les électrodes, contrairement à la technique à rupture de jonction. Pour palier cette difficulté, les chercheurs fabriquent simultanément un grand nombre de jonctions, et choisissent celle qui est la plus appropriée à la molécule qu'ils désirent mesurer.

### c) Procédé hybride

Les procédés mécanique et à électromigration ont chacun des avantages complémentaires, et plusieurs groupes ont naturellement proposé de les combiner. Le groupe de Dan Ralph à Cornell University est très actif dans ce domaine<sup>9</sup>. Les chercheurs réalisent par lithographie des

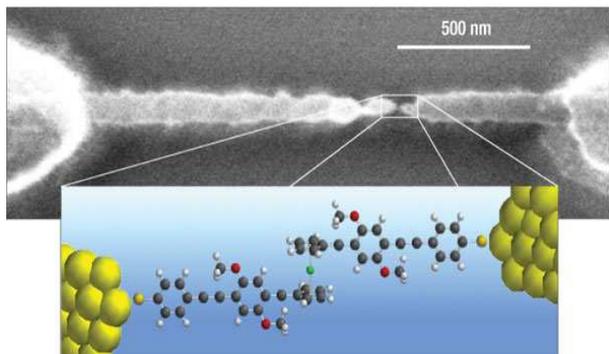


Figure 6 : Image par microscopie électronique d'une jonction en or fabriquée par électromigration<sup>7</sup>.

ponts métalliques suspendus à seulement 40 nm au dessus d'un substrat en silicium conducteur qui servira d'électrode de grille. Ils utilisent l'électromigration pour rompre les ponts et former des jonctions moléculaires. Enfin, le substrat est déformé légèrement, ce qui permet d'ajuster la taille de l'espace de rupture, tout en maintenant la jonction suffisamment proche du substrat pour qu'il puisse jouer le rôle de grille<sup>10</sup>.

La technique d'électromigration est fondamentale dans ce procédé, car le substrat en silicium, même aminci, est trop rigide pour permettre d'utiliser le procédé de déformation mécanique : il se briserait avant le pont en or. Il possède cependant suffisamment de flexibilité pour autoriser les petites déformations qui permettent de contrôler l'écartement de la jonction.

## I.4) Les premiers dispositifs à rupture de jonction.

Les techniques décrites précédemment ont servi à mettre au point les premiers dispositifs d'électronique moléculaire, et nous décrivons ci-dessous quelques exemples typiques.

### a) Transistor à un seul électron avec des fullérenes

Le groupe de Dan Ralph à l'université Cornell a inséré des molécules de fullerène C60 dans des jonctions contrôlables mécaniquement, obtenues par le procédé hybride décrit dans le paragraphe précédent<sup>8</sup>. Les courbes I-V (Figure 7) obtenues à très basse température (4.2K) montrent un comportement de type blocage de Coulomb qui est fonction de l'espacement de la jonction source-drain. La molécule de fullerène se comporte comme un îlot quantique, ce qui donne au dispositif un comportement de transistor à électron unique. En analysant les caractéristiques du dispositif en fonction du déplacement mécanique, il est possible de caractériser précisément les capacités des jonctions tunnel entre la molécule C60 et les électrodes de source, drain et grille, et la charge de la molécule.

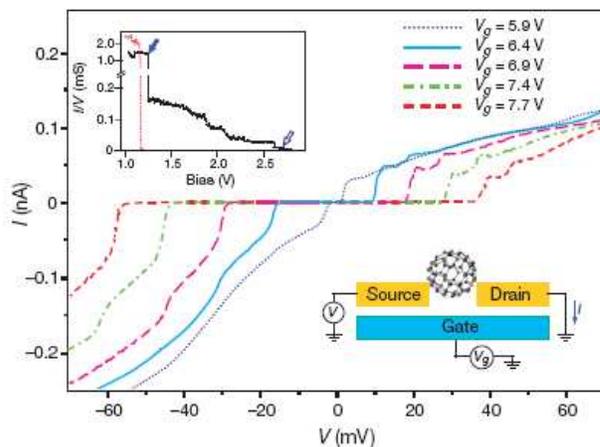


Figure 7: Schéma de principe du dispositif. Une molécule de fullerène est insérée entre les électrodes<sup>8</sup>.

### b) Blocage de Coulomb et effet Kondo avec des organométalliques

En utilisant la seule technique d'électromigration, le même groupe de l'université Cornell a réussi à contrôler le contact avec des molécules organométalliques uniques et à en caractériser la conduction. Ces molécules, synthétisées dans le laboratoire du Prof Héctor Abruña, comportent un atome métallique central, de Cobalt, Manganèse ou Fer, au milieu d'une structure organique constituée de cycles benzéniques et de groupements thiols aux extrémités. Elles ont la taille et les propriétés de fixation adéquates pour s'insérer parfaitement dans la nano-jonction métallique qui mesure entre 0.5 et 2 nm. L'atome central métallique leur confère à basse température (1.5 à 4.2K) des propriétés très intéressantes qui apparaissent sur les caractéristiques I-V<sup>11</sup>. On observe en effet un blocage de Coulomb, que l'on interprète par des mécanismes de sauts électroniques entre les électrodes et l'atome métallique central, les autres parties de la molécule servant de canaux de conduction. Par ailleurs, quand l'atome central est du Cobalt, les chercheurs ont mis en évidence un effet Kondo, qui se traduit par un maximum de conductance à tension nulle. Cet effet résulte d'un couplage fort entre les électrodes et l'atome de Cobalt, et a des conséquences physiques intéressantes comme la séparation du pic de conductance sous champ magnétique.

### c) Mémoires à molécules uniques

Dans un article récent<sup>12</sup>, IBM a rapporté la réalisation d'une mémoire moléculaire basée sur un dispositif à rupture de jonction (Figure 8) fonctionnant avec des molécules organiques synthétisées par le groupe de James Tour à Rice University. Ces molécules de 1.5 nm de long, dotées de groupements thiols aux deux

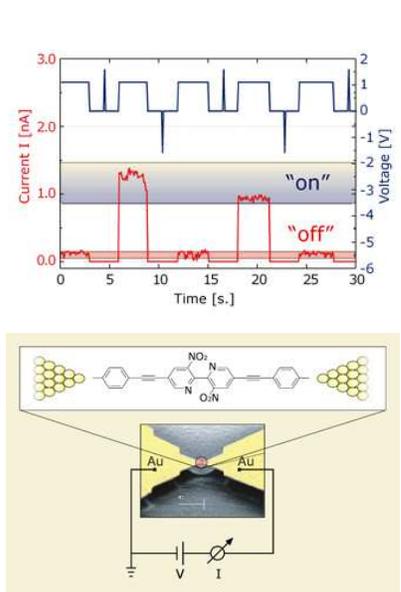


Figure 8 : Dispositif de mémoire moléculaire utilisant un dispositif à rupture de jonction<sup>12</sup>.

extrémités pour leur permettre d'adhérer aux électrodes, possèdent deux états conducteurs différents, faciles à programmer par une simple tension électrique de 1.6V, et faciles à lire, comme montré sur la Figure 8. Les cycles de lecture-écriture sont stables dans le temps et rapides : plus de 500 cycles ont pu être effectués en une microseconde. Ce dispositif pionnier semble donc posséder les vertus d'une véritable mémoire à molécule unique.

## I.5) Vers les premiers dispositifs électroniques organiques

Les travaux sur les dispositifs moléculaires sont nombreux et variés, mais on peut les classer en deux familles principales selon qu'il s'agit de dispositifs passifs ou actifs. Dans les deux cas, ils sont obtenus en insérant une molécule organique entre deux électrodes métalliques.

### a) Les dispositifs passifs

- Le résistor

Le dispositif passif le plus simple et parmi les premiers à avoir été étudié est le fil électrique moléculaire. Il est formé généralement d'une molécule linéaire permettant le transport de charges, comme par exemple les différentes molécules de polyènes (chaîne linéaire carbonée  $[C=C-C]_n$ ), où la conduction est assurée par les électrons des orbitales  $\pi$  qui sont délocalisés le long de la chaîne<sup>13</sup>. Dans ce cas, et pour des raisons d'ajustement énergétique des orbitales en bout de chaîne avec le niveau de Fermi des électrodes, la conduction est favorisée lorsque la chaîne est la plus longue possible. Un grand nombre d'autres molécules linéaires sont connues pour leurs propriétés conductrices, comme les polybenzenes, les polythiophènes (les premiers travaux datant de 1941), polypyrrroles...

- L'isolant

En électronique moléculaire, la conduction n'est pas toujours la propriété recherchée. Les molécules isolantes ont aussi leur rôle à jouer dans certains dispositifs, comme le redresseur de courant que l'on verra par la suite. Dans la nature, les molécules isolantes sont plus courantes que leurs homologues conductrices, puisqu'il suffit le plus souvent qu'il n'y ait pas de délocalisation d'électrons sur la longueur de la molécule pour qu'elle soit isolante. Cependant, en pratique le caractère isolant n'est pas une propriété suffisante. Ainsi, les longues chaînes d'alcane  $[C-C]_n$  sont bien isolantes mais manquent de rigidité, ce qui est source de courts circuits. C'est pourquoi les chercheurs ont recours à des molécules plus complexes. Par exemple, le redresseur de courant d'Aviram et Ratner utilise une molécule rigide d'adamantyl, qui remplit bien les conditions de rigidité et isolation, mais qui est difficile à synthétiser<sup>14</sup>. Une autre approche consiste à utiliser des systèmes  $\pi$ , généralement suffisamment rigides, et dont la conductivité est annihilée

en jouant sur la torsion entre les unités. Une torsion adéquate peut en effet réduire fortement la communication électronique entre les unités et rendre la molécule isolante, comme par exemple dans le cas de deux unités phényles tournées à angle droit en position méta. Enfin il a été montré que des complexes organométalliques, comme le trans-acétylène platine(II), peuvent remplir les critères de rigidité et isolation électrique.

- La diode

Dans leur article fondateur de 1974<sup>14</sup>, Aviram et Ratner révélèrent le premier composant d'électronique moléculaire. Il s'agissait d'une diode moléculaire formée par l'association d'un site donneur et d'un site accepteur séparés par un motif isolant (Figure 9). Le principe de fonctionnement est basé sur la différence d'énergie entre les orbitales des sites donneur et accepteur : les électrons peuvent passer de la cathode à l'accepteur, puis du donneur à l'anode sous une faible tension appliquée, alors que faire circuler les électrons dans l'autre sens se révèle beaucoup plus difficile. La présence du motif isolant entre les sites donneurs et accepteurs (alcane simple comme sur la Figure 9, ou motif plus complexe comme l'adamantyl) est essentielle à la préservation de la différence d'énergie entre les orbitales  $\pi$  des deux sites, tout en autorisant un certain transport électronique. Etant donné le caractère isolant du motif en question, ce transport s'effectue par effet tunnel. Il peut ainsi être contrôlé en jouant sur la longueur du motif, la dépendance du courant étant alors exponentielle.

Dès 1961, les travaux de McConnell<sup>15</sup> prédisaient l'effet tunnel et les propriétés de redressement de courant observés sur ces dispositifs. Cependant, même aujourd'hui, l'adéquation entre théorie et expérience reste assez médiocre. Les effets moléculaires intrinsèques sont le plus souvent indissociables des phénomènes qui se produisent à l'interface molécule/électrode. Cette

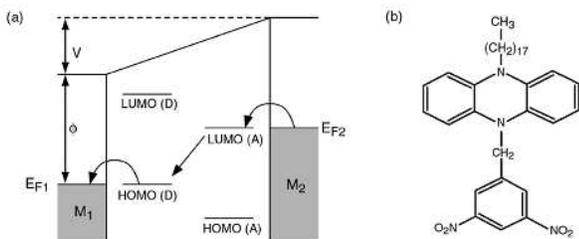


Figure 9: Redresseur de courant moléculaire formé par l'association d'un motif donneur d'électrons (D) et d'un motif accepteur d'électrons (A), séparés par un motif isolant ( $\sigma$ ). Gauche : Diagramme énergétique du composant. Sous une faible tension appliquée dans le sens passant, le niveau de Fermi de la cathode ( $EF_2$ ) monte et celui de l'anode ( $EF_1$ ) descend légèrement. Les électrons peuvent circuler entre la cathode et la LUMO de l'accepteur, puis entre l'HOMO du donneur et l'anode.

Crédits: A. Aviram and M. R. Ratner

interface est complexe, puisqu'elle couple les niveaux électroniques discrets de la molécule à la structure de bande de l'électrode métallique. Un degré de complexité additionnel provient du désordre géométrique inhérent aux liaisons de coordination métal-molécule. Les changements de conformation moléculaire peuvent influencer fortement le transport de charges et être responsables des phénomènes de commutation parasites souvent observés dans ces structures. Il semble qu'un meilleur contrôle soit obtenu en utilisant des jonctions molécule-semiconducteur (particulièrement le silicium) dans lesquelles la molécule est accrochée à l'électrode par l'intermédiaire d'une liaison covalente.

Lors de la fabrication de diodes moléculaires, se pose également une autre difficulté intrinsèque, liée à l'asymétrie des molécules. Contacter et caractériser une molécule unique se révèle très difficile en pratique, mais au moins assure l'obtention du caractère unidirectionnel recherché. En revanche, les chercheurs travaillent plus souvent avec des ensembles de molécules qui s'orientent aléatoirement de façon spontanée, ce qui en moyenne annule l'unidirectionnalité. Des travaux ont porté sur l'utilisation de films monomoléculaires de Langmuir-Blodgett (LB), autoassemblés de telle manière à ce que toutes les molécules soient orientées de façon identique<sup>16</sup>. L'effet de redressement électrique a ainsi pu être observé, mais l'interprétation des mesures reste questionnable en raison de la nature des contacts de Van der Waals entre les molécules et l'électrode métallique. De tels contacts, instables par nature, mais nécessaires à la formation du film de LB, pourraient tout aussi bien être à l'origine de l'effet redresseur. Dans toutes ces études, il s'avère que le contact molécule électrode est tout aussi important que la nature même des molécules.

### b) Les dispositifs actifs

Les dispositifs actifs sont essentiellement les transistors à molécule unique et les interrupteurs moléculaires. Le développement de ces dispositifs est le plus souvent guidé par l'expérience plutôt que par des modèles théoriques pour l'instant très peu développés. La structure typique d'un transistor moléculaire est celle d'une molécule unique intercalée entre deux électrodes très faiblement espacées (de 1 à 4 nm), le substrat jouant le rôle de grille. Ces configurations ont été utilisées pour étudier la physique fondamentale des dispositifs moléculaires : étude de la réponse spectroscopique de la molécule en fonction de paramètres comme la température ou le champ électromagnétique, phénomène de résonance mécanique, appelé effet Kondo lié à un état particulier d'oxydation d'une molécule en solution. Cependant plusieurs facteurs comme la fabrication de ces transistors, la manière dont la molécule est assemblée à travers la jonction, la présence de liaisons covalentes ou non-covalentes avec les électrodes, et enfin le type de matériau choisi pour les électrodes, jouent un rôle critique en masquant ou révélant les propriétés moléculaires étudiées<sup>17</sup>.

Le deuxième dispositif actif est l'interrupteur moléculaire, il met en jeu une famille de molécules aux topologies originales, tels les caténanes, rotaxanes ou noeuds moléculaires. Ces molécules, connues depuis plus de 20 ans, sont composées d'une partie mobile qui peut être déplacée électriquement, chimiquement ou optiquement, permettant de passer d'une configuration stable à un autre métastable de conductivité différente. Le mécanisme de commutation d'une molécule synthétique de rotaxane<sup>18</sup> est présenté sur la Figure 10.

On peut schématiser grossièrement la molécule par un axe moléculaire en forme d'haltère, entouré d'un anneau mobile, qui est en fait un macrocycle. L'application d'impulsions de polarisation positive ou négative change l'état d'oxydation de la molécule, ce qui a pour effet de déplacer l'anneau d'une position à l'autre, et donc d'induire le changement de conformation. Le même type de mécanisme est observé pour les molécules bistables de caténanes.

Le groupe du professeur Fraser Stoddart du California NanoSystems Institute (CNSI) à l'Université de Los Angeles (UCLA) conduit des travaux basés sur l'utilisation de ces molécules pour construire, dans une approche bottom-up, des mémoires moléculaires de très haute densité de stockage et de faible puissance. Ce groupe et celui du professeur Jim Heath à Caltech ont rapporté très récemment<sup>19</sup> une avancée importante. Ils ont mis au point un prototype de mémoire de la taille d'un globule blanc d'une capacité de 160Kb, ce qui correspond à une densité de  $10^{11}$  bits/cm<sup>2</sup>. Une telle densité n'est pas attendue avant 2020 avec les mémoires de type DRAM. Une monocouche de molécules bistables de rotaxane sert d'élément de stockage. Le dispositif se compose d'une matrice croisée de 400 nanofils de silicium (électrodes inférieures) et de 400 nanofils de titane (électrodes supérieures). Une monocouche de molécules de rotaxane est prise en sandwich entre les deux réseaux de nanofils. La jonction moléculaire, réalisée à chaque croisement définit une cellule mémoire qui ne dépasse pas 15 nm en largeur. En comparaison les mémoires les plus denses actuelles possèdent des motifs de base de 140 nm de large. Bien que le circuit comporte un grand nombre de défauts, les cellules de mémoires valides ont été configurées pour former un circuit fonctionnel à accès sélectif pour stocker et lire l'information. L'ensemble des tests effectués sur les 128 bits de départ montrent que seulement 25% ont commuté. Parmi ces 25%, la plupart n'ont pas dépassé la demi-douzaine de commutations. Beaucoup de problèmes ainsi que l'amélioration de la gravure restent à résoudre avant de pouvoir utiliser ce type de mémoire. Néanmoins, ce prototype de mémoire moléculaire démontre qu'une partie des problèmes liés à l'intégration de nanofils et de matériaux moléculaires sont solubles en utilisant une architecture tolérant les défauts. Les résultats récents de nano-imprint laissent penser que la fabrication à grande échelle de ce type de circuits pourrait être possible<sup>20</sup>.

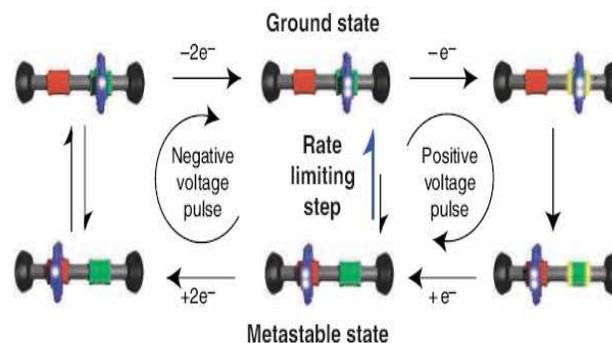


Figure 10: Principe du mécanisme électrochimique de commutation d'une molécule synthétique de rotaxane

En Californie, plusieurs acteurs académiques et industriels conduisent des travaux de recherche sur les mémoires moléculaires à haute densité. On peut par exemple citer le groupe du professeur Ludwig Bartels de UC Riverside, la start-up ZettaCore, le centre de recherche NASA Ames, l'équipe de Stanley Williams au HP Lab de Palo Alto, le centre de recherche d'IBM à Almaden et enfin Intel et la startup Nanosys à Palo Alto.

## I.6) Modélisation et simulation multi échelles

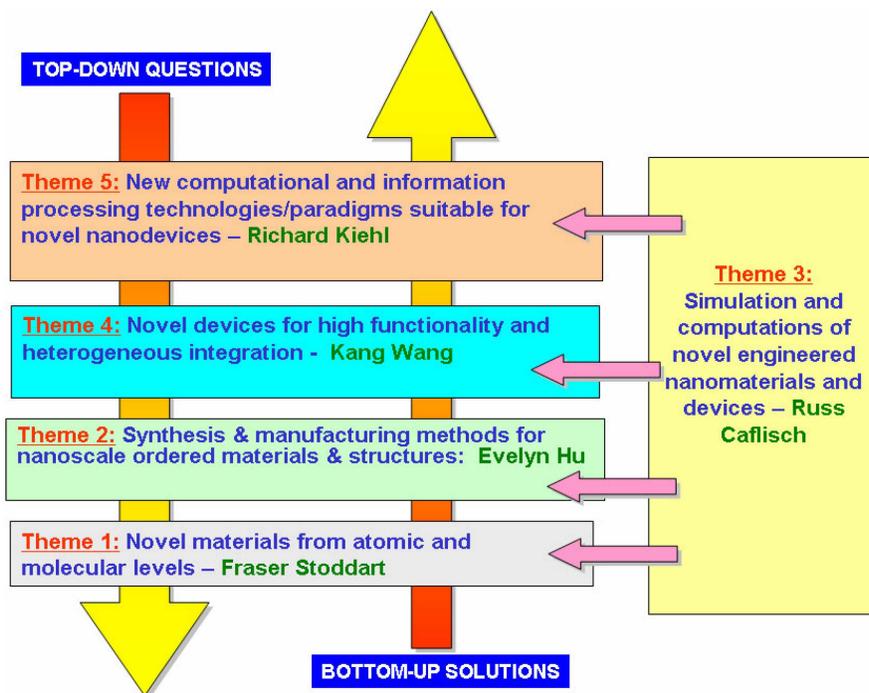
La conception de dispositifs d'électronique moléculaire et leur fabrication repose sur une excellente connaissance de la physique fondamentale impliquée. Le développement de modèles théoriques permettant de simuler les mécanismes mis en jeu est donc une priorité tant sur le plan de la science fondamentale que de la recherche appliquée. Grâce à ces modèles théoriques et outils de simulations, les chercheurs mettent au point de nouveaux modèles de dispositifs qui sont ensuite fabriqués par itérations successives, puis caractérisés. Plusieurs méthodes de modélisation informatique sont à considérer selon les échelles : au niveau électronique, pour calculer le transport d'électrons à travers des molécules organiques collées sur des surfaces inorganiques, au niveau moléculaire pour déterminer la structure des films organiques auto-assemblés sur des surfaces inorganiques, à l'échelle mésoscopique pour comprendre et prévoir la formation des motifs mésoscopiques de surface, et enfin à l'échelle macroscopique pour simuler le comportement des éléments de circuit moléculaires intégrés dans un plus grand dispositif. Plusieurs groupes aux Etats-Unis travaillent sur ces aspects de modélisation et simulation multi-échelles. A CalTech, le Materials and Process Simulation Center (MSC) étudie, modélise et conçoit des nano dispositifs moléculaires. Ils collaborent avec plusieurs chercheurs académiques (James R. Heath de Caltech; J. Fraser Stoddart de UCLA; Rick Kiehl de l'Université du Minnesota; Ned Seeman de NYU; Mark E. Davis de Caltech; Yushan Yan de UC riverside) et des industriels (Intel et HP Labs).

Il faut souligner que les travaux de recherche réalisés ces dernières années sur des dispositifs électroniques constitués d'une seule molécule révèlent des désaccords importants entre théorie et expériences. Par exemple, si la théorie prédit avec succès l'allure des caractéristiques courant/tension pour des molécules de 1,4 benzenedithiol (BDT), l'amplitude du courant prévu par la théorie est plus élevée de près de trois ordres de grandeur que celle mesurée.

Au vu de ces difficultés, et suite à une proposition d'un groupe de scientifiques dont le professeur Peter Cummings, le Department of Energy a lancé, en 2003 et pour une durée de 3 ans, un projet intitulé "Integrated Multiscale Modeling of Molecular Computing Devices" qui implique 6 universités et le Oak Ridge National Laboratory (ORNL)<sup>21</sup>.

### Le programme de recherche FENA (Functional Engineered Nano-Architectonics)

Créé en 2004, FENA a pour objectif de développer la recherche appliquée en microélectronique dans les grandes universités américaines, il est géré à travers MARCO (Microelectronics Advanced Research Corporation), une organisation de recherche à but non lucratif financée par le Département de la Défense américain (DoD), et les associations d'industriels du secteur des semiconducteur (SEMI, SIA, etc). FENA a pour vocation de concevoir et étudier de nouveaux nanomatériaux et dispositifs fonctionnels, de nouvelles architectures de calculs pour la future génération de systèmes de traitement de l'information au delà des limites de la technologie CMOS conventionnelle. Les activités de recherche sont divisées en 5 thèmes : nouveaux nanomatériaux, méthodes de synthèse et de fabrication de nanomatériaux et structures ordonnés, simulation et modélisation, nouveaux dispositifs fonctionnels et intégration hétérogène, nouvelles technologies de traitement d'information. Le schéma ci-dessous illustre la coordination entre ces activités et donne le nom des principaux responsables.



Le premier thème, dirigé par le professeur Fraser Stoddart est spécifiquement orienté sur l'électronique moléculaire. Le centre de recherche FENA dirigé par le professeur Kang Wang de UCLA place donc le thème de la nanoélectronique au cœur de la recherche universitaire américaine. Il regroupe en effet pas moins de 11 universités : UC Berkeley, UC Santa Barbara, UCLA, UC Riverside, USC, Caltech, Arizona State University, University of Minnesota, MIT, State University of New York, North Carolina State University.

Pour en savoir plus :

FENA - <http://www.fena.org/> - MARCO / FRCP - <http://fcrp.src.org/default.asp>

Semiconductor Research Corporation (SRC) - <http://www.src.org/default.asp>

## II) Le graphène

L'intérêt que l'on porte au graphène comme matériau pour l'électronique est très récent, mais il suscite beaucoup d'espoirs qui sont à l'origine du développement rapide des activités de recherche qui lui sont consacrées. La structure bidimensionnelle d'un feuillet de graphène est connue depuis très longtemps puisque l'un des matériaux naturels parmi les plus répandus, le graphite, est constitué par l'empilement non compact de tels feuillets. Toutefois, pour étudier le graphène en tant que tel, il faut être capable d'isoler un très petit nombre de feuillets, voire idéalement un seul, ce qui est très difficile expérimentalement, et c'est sans aucun doute cette difficulté qui a freiné le développement de mesures physiques de ses propriétés. Les progrès récents accomplis dans la préparation d'échantillons de graphène ont permis de mettre en évidence des propriétés remarquables, comme un effet Hall quantique anormal, ou le transport balistique des électrons à température ambiante<sup>22 23</sup>, qui ont renforcé l'intérêt des théoriciens pour ce type de structure carbonée.

### II.1) Propriétés électroniques.

Les études théoriques et les modélisations représentent une très forte proportion des travaux actuellement publiés aux Etats-Unis sur le sujet. Ils portent bien entendu sur une structure parfaite. Le graphène est le premier véritable exemple de cristal bidimensionnel. Sa structure de bande est celle d'un semiconducteur de gap nul (Figure 11), avec un spectre d'énergie linéaire. Ses propriétés électroniques sont exceptionnelles dans la mesure où les porteurs de charge ne peuvent pas être décrits comme des électrons par l'équation de Schrödinger, mais comme des fermions de Dirac, des particules relativistes de masse effective nulle qui se propagent avec une vitesse 300 fois plus faible que celle de la lumière<sup>24</sup>. Les recherches en cours visent à comprendre comment ces caractéristiques particulières peuvent permettre d'interpréter les propriétés électroniques observées expérimentalement. Les principaux groupes américains qui abordent ces questions sont indiqués dans le tableau récapitulatif placé en fin de chapitre.

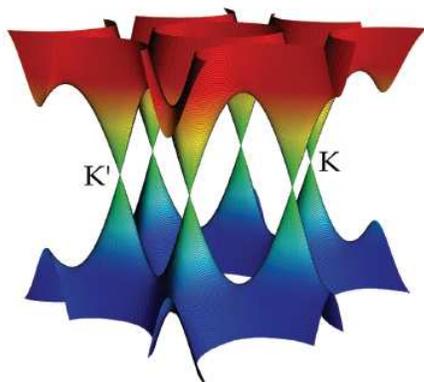


Figure 11: Structure de bande d'une monocouche de graphène, faisant apparaître un gap nul.

### II.2) Obtention d'échantillons de graphène.

L'épaisseur d'une monocouche hexagonale d'atomes de carbone qui forme un feuillet de graphène est de 0,34 nm (Figure 12). On comprend qu'il soit particulièrement délicat d'obtenir expérimentalement un échantillon constitué d'un seul feuillet, et on est donc amené à différencier plusieurs types de graphène : monocouche, bicouche ou multicouche, sachant qu'au-delà de 10 couches, on peut considérer qu'on est en présence d'un film mince de graphite. D'un point de vue expérimental, l'identification de ces différentes catégories de graphène reste problématique dans la mesure où les observations optiques ne sont pas adaptées à de si faibles épaisseurs. Pour pouvoir observer le graphène au microscope optique, il faut le placer au contact d'un échantillon de silicium recouvert d'une couche de silice d'épaisseur soigneusement choisie afin d'obtenir un faible contraste interférentiel par rapport à une zone sans graphène. Par ailleurs, beaucoup d'observations sont réalisées par microscopie à sonde locale (microscope à force atomique) ou par microscopie électronique. Il faut noter qu'après avoir étudié les spectres Raman d'échantillons constitués de 1 à 20 feuillets de graphène, et observé que les raies spectrales évoluaient en fonction du nombre de couches<sup>25</sup>, le groupe du Professeur Eklund de Pennsylvania State University suggère qu'il pourrait s'agir d'une méthode précise pour déterminer le nombre de couches d'un échantillon.

Les premières tentatives pour isoler des échantillons de graphène ont reposé sur l'exfoliation chimique<sup>26</sup>, méthode qui consiste à intercaler entre les feuillets des couches moléculaires. En choisissant des molécules de taille adaptée, on peut séparer suffisamment les plans de graphène pour considérer qu'il s'agit de feuillets isolés encapsulés dans une matrice tridimensionnelle. On peut aussi éliminer chimiquement la matrice et obtenir des feuillets isolés. Toutefois, ces méthodes sont d'un intérêt limité en raison de leur caractère difficile à contrôler.

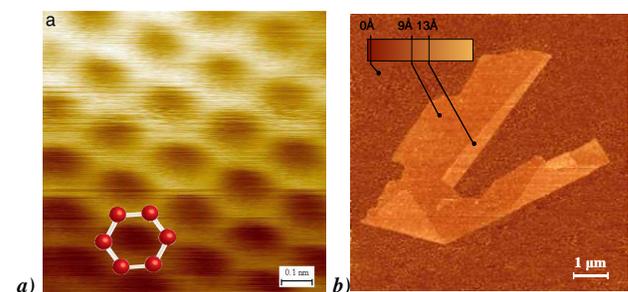


Figure 12: a) Observation au microscope à effet tunnel (STM) d'une monocouche de graphène l b) Feuille de graphène visualisée au microscope à force atomique, la zone pliée possède une hauteur de 4Å soit celle d'une monocouche de graphène.

Source: a) George W. Flynn (Columbia University, NY)  
b) National Academy of Sciences, USA

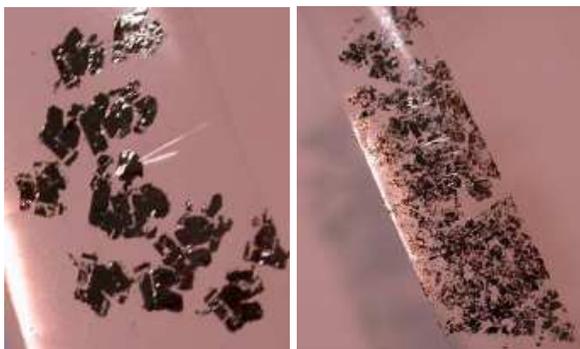


Figure 13: Clivage de feuilles de graphène à partir de graphite. L'obtention de graphène est réalisée en appliquant à plusieurs reprises une bande adhésive sur une surface de graphite jusqu'à obtenir des échantillons composés de quelques couches de graphène.

Crédits: Joshua Moskowitz (Cornell University) et Daniel Kuncik (Princeton University)

En fait, la plupart des expérimentateurs travaillent sur des échantillons de graphène obtenus par clivage mécanique du graphite, la même technique donc que celle qui a permis d'isoler le graphène pour la première fois. Il est possible actuellement d'obtenir par clivage des cristallites de graphène de très bonne qualité de près de 100 micromètres de longueur (Figure 13).

Des méthodes plus élaborées dérivées du simple clivage mécanique ont été développées. Par exemple, l'équipe du Professeur Kim à Columbia University (NY) utilise une pointe AFM qui porte un cristal de graphite et que l'on déplace à la surface d'un substrat de silicium oxydé en surface<sup>27</sup> : en ajustant la force d'appui du cantilever sur la surface, on peut déposer ainsi des multicouches de graphène, et en faire immédiatement après l'image par AFM (Figure 14). Un procédé très différent a été développé à Northwestern University (Illinois) par l'équipe du Professeur Ruoff (aujourd'hui à University of Texas Austin) pour fabriquer des couches de plus grande taille: sa technique consiste à traiter des échantillons de graphite oxydés en milieu aqueux<sup>28</sup>. Le graphite oxydé conserve sa structure originale en feuillet, mais chaque plan comporte des groupes hydroxyles et époxydes qui les rend hydrophiles, de sorte que les molécules d'eau peuvent s'insérer facilement entre les couches. En chauffant les échantillons hydratés, on provoque la lamination des couches sous l'effet de l'évaporation de l'eau. On obtient ainsi des feuilles de graphène oxydées qui sont par la suite réduites par ajout d'hydrazine. Le graphène obtenu d'une épaisseur moyenne de 1 nm possède une conductivité qui se situe entre celle du graphite et celle du graphite oxydé.

Plus récemment, de nouvelles voies pour obtenir du graphène monocouche et multicouche ont été proposées, qui reposent soit sur la croissance épitaxiale par dépôt CVD (Chemical Vapour Deposition) d'hydrocarbures sur des substrats métalliques, soit sur la décomposition thermique du SiC chauffé à 1300°C. L'équipe du

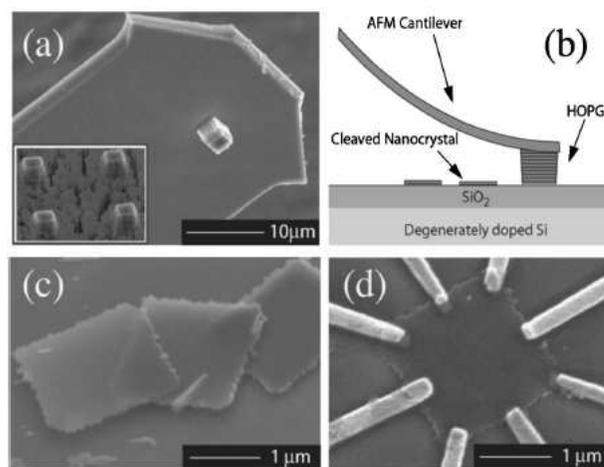


Figure 14 : a) Image réalisée au microscope électronique d'un échantillon de graphite de forme cubique monté sur un micro-cantilever b) Schéma de principe du procédé d'obtention de graphène qui consiste à frotter un morceau de graphite sur une surface de silicium c) Couches de graphite clivées sur un substrat de SiO<sub>2</sub>/Si d) Exemple de composant mésoscopique réalisé à partir de fines couches de graphite obtenues par clivage.

Crédit : Philip Kim (Columbia University, NY)

Professeur Walter de Heer au Georgia Institute of Technology (Atlanta, GA) qui utilise cette dernière technique en collaboration avec une équipe du CNRS à Grenoble a récemment caractérisé les propriétés électroniques de ses échantillons et obtenu des valeurs de mobilité de porteurs exceptionnellement élevées<sup>29</sup>. La croissance épitaxiale de graphène est ainsi certainement la meilleure approche pour produire un matériau de qualité pour les applications en électronique, et on peut s'attendre à ce que ce type de méthode fasse rapidement des progrès importants.

### II.3) Caractérisation des propriétés physiques du graphène.

Les groupes qui maîtrisent la préparation d'échantillons de graphène réalisent des caractérisations physiques qui permettent à la fois d'apprécier la qualité de leurs couches et d'étudier la physique de ce matériau. Le nombre de groupes qui s'intéressent aux propriétés du graphène augmente rapidement, même si beaucoup d'entre eux n'ont pas encore publié. Nous donnerons quelques exemples de travaux récents significatifs. L'équipe de Kim (Columbia University) s'intéresse notamment à des études des propriétés de conduction à partir de dispositifs mésoscopiques simples réalisés par lithographie à faisceau d'électrons<sup>30</sup> (Figure 15). La spectroscopie électronique du graphène est beaucoup développée par les groupes de Rotenberg<sup>31</sup> et Lanzara<sup>32</sup> à Berkeley. Dans les laboratoires IBM de Yorktown, l'équipe de Phaedon Avouris a étudié des transistors à effet de champ réalisés à partir de nano rubans de graphène de différentes géométries et épaisseur, pour en

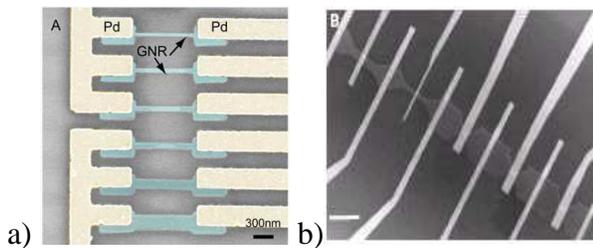


Figure 15: a) Observation de nanorubans de graphène (GNR) fabriqués par lithographie à partir d'un échantillon obtenu par clivage. La largeur des GNR varie de 20 à 200 nm; b) Observation de plusieurs canaux de graphène de différentes largeurs, les électrodes sont placées sur les parties les plus larges de la structure, les grilles sont localisées sur les restrictions, l'échelle est de 2 µm.

Source : Phaeton Avouris (IBM, NY) et Philip Kim (Columbia University, NY)

analyser les propriétés de transport, notamment en fonction de la température<sup>33</sup> (Figure 15). Le groupe de Georgia Tech (de Heer) qui caractérise les propriétés électroniques de ses couches de graphène par des mesures de magnéto conductivité a de son côté démontré que les échantillons multicouches qu'ils produisent par sublimation du silicium à partir d'échantillons de SiC conservent les propriétés du graphène et se comportent comme une superposition de couches comme si elles étaient isolées les unes des autres<sup>34</sup>.

## II.4) Le graphène et l'électronique moléculaire

L'intérêt suscité par le graphène repose tout d'abord sur les valeurs élevées de la mobilité des porteurs de charge qui avoisine les 10000 cm<sup>2</sup>/V.s<sup>35</sup>, avec la particularité d'un transport balistique à température ambiante à l'échelle submicronique, de sorte que la mobilité apparaît peu affectée par la concentration des porteurs ou le dopage chimique. Un autre intérêt du graphène réside

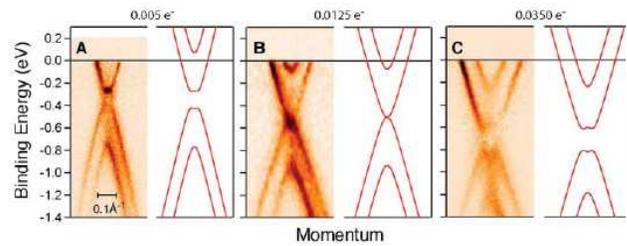


Figure 16 : Evolution du gap du graphène en fonction de l'absorption de potassium : théorique (lignes continues) et mesurée.

Source: Eli Rotenberg (Lawrence Berkeley National Laboratory, CA)

dans le fait qu'il paraît possible dans certaines conditions d'obtenir des gaps semiconducteurs ajustables<sup>31</sup> comme par exemple dans des échantillons bicouche (Figure 16), ou avec du graphène obtenu par épitaxie sur des substrats cristallins comme SiC (De Heer, Georgia Tech). Il faut aussi mentionner l'excellente stabilité chimique de ce type de structures carbonée. Par rapport aux autres approches pour l'électronique moléculaire, le graphène présente l'avantage potentiel de pouvoir être utilisé dans une technologie "top-down", comme le silicium, dans laquelle après obtention d'une couche de graphène, il est possible d'y implanter des canaux conducteurs, des barrières, des points quantiques en utilisant la lithographie électronique et la gravure sèche (Avouris, IBM Yorktown), ou un simple masquage par un fil de quartz lors du dépôt d'électrodes<sup>36</sup>. Cependant, même si quelques dispositifs ont pu être fabriqués et testés, il reste encore beaucoup de chemin à parcourir avant de savoir si le graphène peut vraiment succéder au silicium comme matériau pour l'électronique, la première barrière à franchir étant de parvenir à contrôler l'élaboration d'échantillons de grande taille. Les industriels de la microélectronique suivent de près les progrès des recherches, et comme INTEL par exemple, participent au soutien de certaines équipes universitaires.

	Spécialité	Organisme	Responsable Groupe	Site Internet
Graphène	Fabrication et Caractérisation	Cornell University	Paul mceuen	<a href="http://www.lassp.cornell.edu/lassp_data/mceuen/homepage">www.lassp.cornell.edu/lassp_data/mceuen/homepage</a>
		Georgia Tech	Walter A. de Heer	<a href="http://www.physics.gatech.edu/npeg/npeg.html">www.physics.gatech.edu/npeg/npeg.html</a>
		Columbia University	Philip Kim	<a href="http://pico.phys.columbia.edu/">http://pico.phys.columbia.edu/</a>
		UC Berkeley	Eli Rotenberg	<a href="http://www-bl7.lbl.gov/BL7/who/eli/eli.html">www-bl7.lbl.gov/BL7/who/eli/eli.html</a>
		MIT	Mildred Dresselhaus	<a href="http://mgm.mit.edu/">http://mgm.mit.edu/</a>
		Pennsylvania State University	Peter Eklund	<a href="http://www.personal.psu.edu/faculty/p/c/pce3/">www.personal.psu.edu/faculty/p/c/pce3/</a>
		UC Berkeley	Alessandra Lanzara	<a href="http://www.physics.berkeley.edu/research/lanzara/">www.physics.berkeley.edu/research/lanzara/</a>
		UC San Diego	Dimitri Basov	<a href="http://infrared.ucsd.edu/">http://infrared.ucsd.edu/</a>
		Pennsylvania State University	Ying Liu	<a href="http://www.phys.psu.edu/~liu/">http://www.phys.psu.edu/~liu/</a>
		Northwestern University	Rodney Ruoff	<a href="http://bucky-central.mech.northwestern.edu/">http://bucky-central.mech.northwestern.edu/</a>
		IBM Watson	Phaeton Avouris	<a href="http://www.research.ibm.com/nanoscience/">http://www.research.ibm.com/nanoscience/</a>
	Théorie et Modélisation	Boston University	Antonio H. Castro Neto	<a href="http://physics.bu.edu/~neto/">http://physics.bu.edu/~neto/</a>
		University Texas Austin	Allan MacDonald	<a href="http://www.ph.utexas.edu/~macdgrp/">www.ph.utexas.edu/~macdgrp/</a>
		Indiana University	Herbert A. Fertig	<a href="http://www.physics.indiana.edu/faculty/Fertig.shtml">www.physics.indiana.edu/faculty/Fertig.shtml</a>
Columbia University		Aron Pinczuk	<a href="http://www.ap.columbia.edu/apam/AP/Pinczuk.html">www.ap.columbia.edu/apam/AP/Pinczuk.html</a>	
UC Berkeley		Steven G. Louie	<a href="http://civet.berkeley.edu/louie/research.htm">http://civet.berkeley.edu/louie/research.htm</a>	
		Purdue University	Mark S. Lundstrom	<a href="http://cobweb.ecn.purdue.edu/~lundstro/">http://cobweb.ecn.purdue.edu/~lundstro/</a>

Récapitulatif des différents groupes impliqués dans le développement d'applications en électronique à base de graphène

### III Nanotubes de carbone

#### III.1) Intérêt et difficultés.

##### a) Propriétés électroniques des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont certainement les nano-objets les plus étudiés actuellement, tant leur propriétés intrinsèques sont intéressantes, aussi bien du point de vue fondamental que de celui des applications. D'un point de vue mécanique, ils présentent à la fois une excellente rigidité comparable à celle de l'acier, tout en étant extrêmement légers, et sont ainsi particulièrement attractifs pour des applications dans le domaine des matériaux composites. Du point de vue électrique, selon leur structure, les nanotubes de carbone ont un comportement soit métallique, soit semiconducteur, et de nombreux travaux de recherche visent à exploiter ces propriétés pour réaliser des dispositifs électroniques de dimensions nanométriques. La mobilité des électrons dans les nanotubes est très élevée, avec des valeurs pouvant atteindre  $100000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  à température ambiante<sup>37</sup> et la conductivité est telle qu'elle permet d'envisager l'utilisation des nanotubes dans des applications mettant en jeu des courants élevés ( $10^9 \text{ A/cm}^2$ ).

##### b) Les principaux obstacles à surmonter

Ces propriétés attrayantes ne doivent pas cacher les difficultés qu'il faut surmonter avant qu'il soit possible de fabriquer de manière bien contrôlée des composants fiables et performants. Une des difficultés majeures réside dans la sélection des nanotubes pendant ou après leur synthèse. La plupart des méthodes de synthèse ne permettent pas de contrôler la chiralité et le diamètre des nanotubes, de sorte qu'elles conduisent à des mélanges de nanotubes de différentes structures, et souvent donc à des mélanges d'objets conducteurs et semiconducteurs, qui doivent ensuite être séparés pour être utilisés dans des dispositifs spécifiques. Cette inhomogénéité est un des plus gros challenges que tentent de surmonter les chercheurs en mettant au point des techniques de tri des nanotubes qui s'appuient sur l'analyse de leurs propriétés électriques ou dimensionnelles. L'autre voie explorée consiste à faire croître longitudinalement des nanotubes à partir de germes sélectionnés pour leurs caractéristiques<sup>38</sup>.

Une autre difficulté est liée à la très grande sensibilité des propriétés électroniques des nanotubes à leur environnement local : cette caractéristique qui s'avère intéressante pour le développement de capteurs chimiques peut être une limitation dans un dispositif dont la conductivité doit rester bien contrôlée. Toutefois, elle peut être exploitée pour induire un dopage en électrons ou en trous par greffage à la surface du nanotube d'espèces convenablement choisies. Enfin la manipulation des nanotubes, étape indispensable pour pouvoir les positionner dans un système, n'est pas chose facile, qu'il s'agisse de nanotubes individuels ou de

groupes de nanotubes. Beaucoup de travaux portent sur la mise au point de méthodes qui permettent d'isoler, de manipuler ou d'organiser ces nano objets, dont beaucoup font appel à des processus d'auto organisation que l'on peut induire par une fonctionnalisation de la surface des nanotubes. Les équipes qui s'intéressent au développement de dispositifs électroniques sont ainsi toutes confrontées à ces difficultés majeures, et développent pour les surmonter des approches variées, que nous décrirons brièvement dans la suite en présentant leurs activités.

Au delà des problèmes d'ordre technologique se pose la question de l'architecture des circuits qui pourront être développés. Il semble aujourd'hui assez difficile de pouvoir atteindre en électronique moléculaire le très faible niveau de défauts de la technologie silicium. Un certain nombre d'équipes parmi lesquelles celles de Andrée Dehon (University of Pennsylvania, PA), Paul Franzon (Carolina State university, NC), Duncan Stewart (Hewlett Packard), Yehia Massoud (Rice University, TX) ou Konstantin K. Likharev (Stony Brook University, NY) cherchent donc à développer de nouvelles architectures de circuits qui puissent tolérer la présence d'un certain pourcentage de transistors défectueux.

#### III.2) Des dispositifs à base de nanotubes de carbone.

Les premières tentatives d'élaboration de composants électroniques se sont orientées sur l'utilisation d'un seul nanotube comme partie active du dispositif. Toutefois, en raison de la difficulté d'isoler et de positionner un nanotube unique, beaucoup d'équipes se sont intéressées à l'utilisation de plusieurs nanotubes dont on contrôle l'orientation. A ce jour, les chercheurs ont réalisé des diodes, transistors, cellules mémoire, portes logiques à base de nanotubes avec des performances bien supérieures à celles réalisées par les composants actuels.

##### a) Comment fabriquer des dispositifs avec des nanotubes ?

L'objectif est de pouvoir remplacer le transistor traditionnel en silicium par un dispositif qui s'appuie sur un seul nanotube et qui conduirait à une amélioration des performances tout en permettant d'augmenter fortement la densité d'intégration d'un circuit. Les premiers transistors à effet de champ utilisant des nanotubes simple paroi ont été réalisés dans les années 1998-99. Actuellement plusieurs équipes au sein d'universités et d'entreprises s'intéressent à ces dispositifs, les groupes de Phaedon Avouris (IBM, NY) et de Hongjie Dai (Stanford University, CA) semblent être les leaders dans ce domaine.

Une difficulté majeure est le positionnement d'un seul nanotube sur les électrodes métalliques qui permettront de le polariser. Dans les premiers travaux publiés, les chercheurs ont utilisé un solvant organique pour réaliser une suspension de nanotubes qui est ensuite déposée sur

un substrat, souvent constitué de silicium très fortement dopé et recouvert d'une couche de silice. Il faut ensuite localiser les nanotubes et réaliser des contacts électriques avec des motifs métalliques en utilisant la lithographie à faisceau d'électron<sup>39</sup>. Il est aussi possible de déposer les nanotubes sur un substrat sur lequel on a préalablement déposé des électrodes. Par exemple, la méthode utilisée par le groupe de Charlie Johnson (University of Pennsylvania, PA) consiste à déposer les nanotubes à partir d'une solution réalisée à l'aide de surfactants<sup>40</sup>. Le substrat sur lequel ils ont préalablement formé des électrodes métalliques distantes de 400 nm par lithographie à faisceau d'électrons est trempé dans la solution, puis chauffé pour éliminer le solvant et le surfactant. Avec ce procédé et en jouant sur la densité des électrodes à la surface du substrat, les chercheurs arrivent à connecter environ 50% des électrodes avec des nanotubes uniques, ou avec un nombre limité de nanotubes. Cependant, les dispositifs obtenus ont des caractéristiques variables selon que les nanotubes qui relient les électrodes sont de nature métallique ou semiconductrice, ou mélangés.

Une autre méthode consiste à décorer la surface du substrat (généralement de la silice) avec des molécules qui favorisent ou empêchent l'accrochage de nanotubes. Ainsi, des groupements amine permettent de retenir les nanotubes alors que des groupements hydrophobes ont un effet inverse. Les chercheurs d'IBM utilisent la fonctionnalisation de la surface des nanotubes avec des molécules qui se lient fortement aux surfaces métalliques oxydées, mais pas à la silice<sup>41</sup>. La méthode consiste à former à la surface d'un substrat de silice des bandes d'aluminium qui sont ensuite oxydées en  $Al_2O_3$ , sur lesquelles viennent se fixer les nanotubes fonctionnalisés. Un recuit permet d'éliminer la fonctionnalisation, et il ne reste plus qu'à déposer des contacts métalliques aux extrémités des nanotubes fixés sur les bandes d'alumine. Les chercheurs obtiennent ainsi des transistors à effet de champ dont la longueur de canal est de 400 nm et qui présentent d'excellentes caractéristiques avec de très faibles courants de fuite, ce qui atteste de l'efficacité du recuit pour restaurer les propriétés électroniques des nanotubes. D'autres groupes font croître les nanotubes par CVD (Chemical Vapour Deposition) directement sur le substrat, et il faut alors déposer les contacts sur les nanotubes après les avoir localisés (par AFM ou encore par microscopie électronique à effet de champ)<sup>42</sup>.

### b) Le problème des contacts électriques

Comme pour tout matériau utilisé pour l'électronique, la réalisation de contacts ohmiques avec le nanotube est un élément clé qui détermine les performances électriques du dispositif. L'existence de barrières énergétiques à l'interface métal - nanotube a été observée par la plupart des groupes, et l'équipe d'IBM a montré que les caractéristiques des transistors obtenus avec des nanotubes simple paroi étaient contrôlées par la barrière Schottky qui se forme au niveau des contacts<sup>43</sup>. Il semble

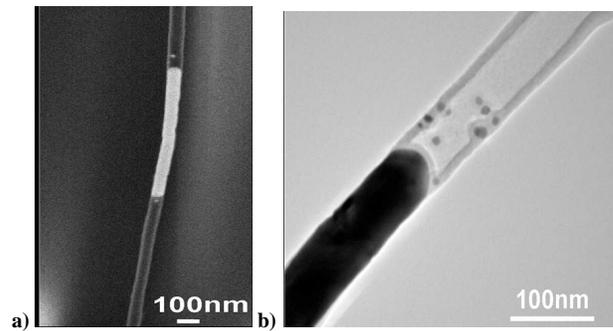


Figure 17: a) Jonction nanotube de carbone / nanofil d'or / nanotube de carbone. b) Agrandissement de la jonction entre un nanofil d'or (foncé) et un nanotube de carbone (clair).

Source: Fung Suong Ou (Rensselaer Polytechnic Institute, NY)

qu'avec des objets unidimensionnels comme les nanotubes, il n'y ait pas de blocage du niveau de Fermi à l'interface comme c'est le cas avec le silicium, et que la hauteur de barrière Schottky soit principalement déterminée par la différence énergétique entre le travail de sortie du métal et la bande de valence/conduction du nanotube. Ainsi, en utilisant le palladium dont le travail de sortie est d'environ 5 eV, le groupe de Dai a obtenu des transistors dont le comportement balistique permet de penser que les contacts sont pratiquement ohmiques. Plus récemment, le même groupe a utilisé avec succès des contacts avec le ruthénium. Il semble par ailleurs que la résistance de contact soit aussi dépendante du diamètre du nanotube. On ne sait toujours pas réaliser de bons contacts sur des nanotubes de diamètre de l'ordre de 1 nm, qu'il soient métalliques ou semiconducteurs, alors que des solutions ont été trouvées pour des nanotubes de diamètre supérieur à 1,5 nm. Une alternative consiste à créer de structures hybrides combinant les propriétés des nanotubes de carbone à celles nanofils métalliques afin de réaliser des jonctions métal - nanotube de carbone de bonne qualité<sup>44</sup> (Figure 17).

Les questions qui portent sur les contacts électriques sont loin d'être bien comprises, et de nombreux travaux portent encore sur ces aspects qui sont essentiels pour permettre la fabrication de dispositifs qui puissent réellement exploiter les propriétés de conduction exceptionnelles des nanotubes. Une équipe des Sandia National Laboratories a ainsi récemment mené une étude théorique des problèmes de contact nanotube - métal qui prend en compte la géométrie particulière qui est mise en jeu, et qui permet de comprendre les effets de taille du nanotube sur la qualité du contact, et permet d'expliquer en partie la diversité des résultats expérimentaux obtenus<sup>45</sup>.

### c) Le dopage

La présence de molécules à la surface d'un nanotube a pour effet de modifier son comportement électrique<sup>46</sup>, et peut ainsi induire un "dopage" qui, s'il n'est pas contrôlé, peut altérer sensiblement les paramètres du transport comme la mobilité des porteurs, comme c'est le cas avec l'oxygène, par exemple. Plusieurs groupes se sont intéressés aux effets de dopage consécutifs à divers traitements chimiques de la surface des nanotubes, comme le groupe de Louis Brus (Columbia University, NY) qui a étudié l'influence de l'oxydation réversible à faible pH des nanotubes simple paroi<sup>47</sup>, ou encore le groupe d'Avouris qui a analysé l'effet de dopage P induit par des acides organiques, qui se traduit par un déplacement de la tension de seuil des transistors<sup>48</sup>.

Le "dopage" d'un nanotube peut aussi être induit par un effet purement électrostatique. L'équipe de Ji Ung Lee (General Electric Research Center, NY) a ainsi réalisé une jonction PN dans un nanotube en créant de chaque côté du nanotube des zones N et P par application d'un champ électrique par l'intermédiaire de deux grilles polarisées différemment<sup>49</sup>. Ce dispositif a été exploité pour mettre en évidence une électroluminescence dans le nanotube attribuée à la recombinaison des porteurs injectés qui sont fortement accélérés dans la jonction<sup>50</sup>.

### d) Le transport de charge dans les transistors à nanotube de carbone

Lorsque de bons contacts ohmiques sont réalisés, on observe que le transport électrique dans un transistor à effet de champ à nanotube est très proche d'un régime balistique<sup>51</sup>. De forts courants (de l'ordre du micro ampère) sont obtenus pour des polarisations de drain relativement faibles (quelques dixièmes de volts), et les rapports d'intensité entre les états on/off sont bien meilleurs que ceux obtenus en technologie Silicium. Sous champ électrique élevé, un couplage fort électron-phonon optique domine le transport, et le courant sature au niveau de 20  $\mu\text{A}$  pour des tubes longs (plus de 100 nm). Avec des tubes plus courts, on peut atteindre des densités de courant de trois ordres de grandeur plus importantes que celles que peut supporter un métal comme le cuivre.

Certains groupes ont rapporté un échauffement important sous fort champ des nanotubes conducteurs déposés sur un substrat isolant, laissant penser que le courant de saturation pourrait être limité par effet Joule<sup>52</sup>. Ce problème lié à la dissipation thermique dépend de la longueur du nanotube, ainsi que du substrat sur lequel il repose et de la nature des contacts. D'ailleurs, les nanotubes qui sont suspendus entre les électrodes sont sous fort champ le siège de courants environ 10 fois plus faibles, ce qui est analysé comme le résultat de la suppression des canaux de relaxation des phonons par le substrat<sup>53</sup>. Là encore, plus de recherches sont nécessaires pour mieux comprendre le comportement sous champ fort et le transport thermique dans les nanotubes à simple paroi, avant de pouvoir les exploiter dans des dispositifs ou pour des réaliser des interconnexions.

### e) Les dispositifs à nanotubes multiples

En raison des difficultés rencontrées dans l'élaboration de dispositifs basés sur un nanotube unique, une autre voie s'est développée qui consiste à utiliser comme éléments actifs une population importante de nanotubes, dont on peut ou non contrôler l'alignement.

- Réseau de nanotubes alignés

L'équipe de John Rogers à Urbana-Champaign (Illinois) a développé une approche qui utilise des réseaux de nanotubes auto-alignés fabriqués sur un substrat isolant<sup>54</sup> (Figure 18). Pour obtenir des rangées de nanotubes alignés horizontalement, les chercheurs ont fait croître par dépôt en phase vapeur (CVD) des nanotubes de carbone sur un substrat de quartz sur lequel ils ont préalablement déposé des bandes parallèles de nanoparticules de fer qui catalysent la croissance des nanotubes dans la direction désirée. Les nanotubes monoparois obtenus ont un diamètre de 1 nanomètre pour une longueur qui peut aller jusqu'à 300 micromètres. Les chercheurs ont exploité ces rangées de nanotubes en réalisant des transistors qui sont fabriqués en implantant des électrodes de source et drain à l'extrémité des nanotubes par un procédé de lithographie avec lift-off. Les transistors obtenus qui sont constitués d'environ un millier de nanotubes affichent une mobilité de 1000  $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ , une transconductance de 3000  $\text{S.m}^{-1}$  et un courant de sortie de l'ordre de l'Ampère, ce qui représente un courant 1000 fois supérieur à celui obtenu dans les transistors à nanotubes uniques. Du fait de ses dimensions importantes, ce type de transistor ne vise pas à être utilisé dans les microprocesseurs mais plutôt dans des systèmes nécessitant une amplification des courants importante à une fréquence élevée. L'utilisation de nanotubes alignés est également envisageable pour fabriquer des transistors sur des substrats flexibles, ainsi l'équipe de Chongwu Zhou de l'University of Southern California a réalisé de tels transistors sur des substrats flexibles plastiques<sup>55</sup>.

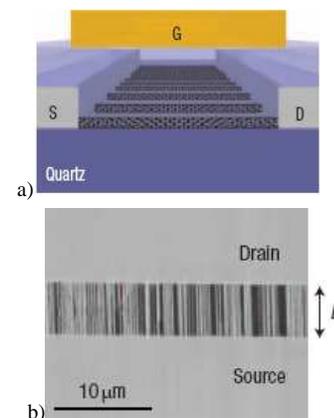


Figure 18: a) Représentation schématique d'un transistor à base de nanotubes alignés (S source, D drain, G grille). b) Image du dispositif au microscope électronique à balayage (L représente la longueur du canal).

Source : John Rogers (Urbana-Champaign, IL)

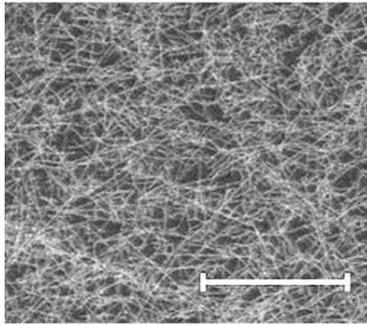


Figure 19 : Image d'un film de nanotubes non ordonnés en microscopie à balayage (la barre d'échelle mesure 20  $\mu\text{m}$ )

Source : Michael S. Fuhrer (University of Maryland)

- Nanotubes non ordonnés

Les films minces de nanotubes de carbone non ordonnés peuvent être une alternative plus simple à réaliser, et être utilisés comme couche semiconductrice ou comme électrode conductrice (Figure 19). Pour obtenir de tels films, le groupe de Hongjie Dai (Stanford University, CA) dépose sur un substrat de quartz des nanoparticules de fer qui servent de catalyseur à la croissance de nanotubes de carbone simple paroi en utilisant le méthane comme précurseur<sup>56</sup>. Les chercheurs obtiennent ainsi une monocouche de nanotubes interconnectés, dont environ 70% sont semiconducteurs, sur laquelle ils évaporent des électrodes métalliques à travers un masque. Le comportement électrique des dispositifs obtenus est celui de transistors et la couche semiconductrice dans l'air est globalement de type P. Les caractéristiques électriques obtenues sont insuffisantes pour un circuit électronique, mais permettent d'exploiter les dispositifs comme capteurs biochimiques<sup>57</sup>.

### III.3) D'autres applications en électronique pour les nanotubes de carbone.

#### a) Les nanotubes dans les NEMS (Nano Electro Mechanical Systems)

Un nanosystème électromécanique (NEMS pour Nano Electro Mechanical System) est un dispositif comprenant un ou plusieurs éléments mécaniques, qui utilise l'électricité comme source d'énergie pour réaliser une fonction d'actionneur (et/ou de capteur) et dont au moins un des constituants est de dimension nanométrique. Avec leurs propriétés mécaniques et électroniques remarquables, les nanotubes de carbone semblent des candidats de choix pour être exploités dans des NEMS. Plusieurs prototypes d'actionneurs ont déjà été proposés par certaines équipes, et nous décrivons ci-dessous les principales réalisations.

- Oscillateur électromécanique

Les équipes de Paul Mceuen à Cornell University (Ithaca, NY), Alex Zettl à University of California Berkeley (Berkeley, CA) et Saeed Mohammadi à Purdue

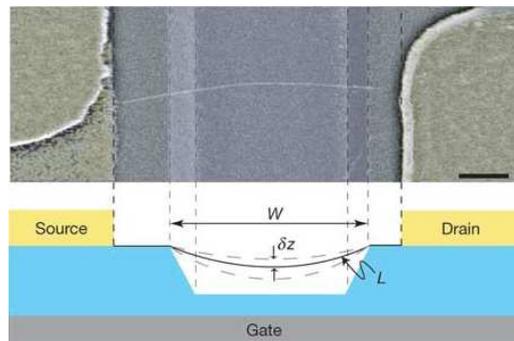


Figure 20 : Image d'un oscillateur à nanotube suspendu en microscopie électronique (la barre d'échelle mesure 300 nm). Le schéma représente une vue de profil de l'oscillateur, la longueur de la tranchée  $W$  est typiquement de 1,2 à 1,5  $\mu\text{m}$  pour une profondeur de 500nm.

Source : Paul Mceuen (Cornell University, NY)

University (West Lafayette, IN) travaillent sur la réalisation d'oscillateurs électromécaniques conçus à partir d'une structure identique à celle d'un transistor à nanotube suspendu dans le vide. Cependant, c'est un nanotube conducteur d'environ 2  $\mu\text{m}$  de long qui est déposé entre source et drain, et sous l'effet de la polarisation de grille, le nanotube est attiré en direction de la grille par les forces électrostatiques (Figure 20). Si on impose une tension alternative entre source et drain, le nanotube est attiré puis repoussé en fonction des alternances du courant, de sorte que l'on peut générer ainsi une oscillation mécanique du nanotube à des fréquences allant de 5 MHz à 1,3 GHz avec des facteurs de qualité variant de 50 à 100. Ces résultats sont prometteurs car les possibilités d'application de tels oscillateurs ajustables sont nombreuses, comme par exemple pour fabriquer des détecteurs d'ondes radio fréquence dans les téléphones portables<sup>58</sup> ou réaliser des détecteurs de masse de très grande sensibilité ( $10^{-18}$  g)<sup>59</sup>.

- Interrupteur - mémoire

Un NEMS bistable basé sur un nanotube a été présenté récemment par une équipe menée par Horacio Espinosa (Northwestern University, IL)<sup>60</sup>. Le dispositif se compose d'un nanotube conducteur multiparois fixé à une électrode qui le maintient tendu dans le vide au dessus d'une deuxième électrode, l'ensemble formant un porte à faux (Figure 21). En imposant une tension entre les deux électrodes, on courbe le nanotube vers l'électrode du bas pour atteindre un équilibre où la force électrostatique est compensée par la force élastique due à la déformation du nanotube. Pour une tension plus forte, on rompt l'équilibre et le nanotube vient pratiquement au contact de l'électrode : le passage de courant se traduit par une chute de potentiel dans le circuit, et donc par une diminution de la polarisation appliquée au nanotube, qui conduit à une nouvelle position d'équilibre différente de la précédente. On met ainsi en évidence deux positions d'équilibre stable pour deux tensions différentes (Figure 21).

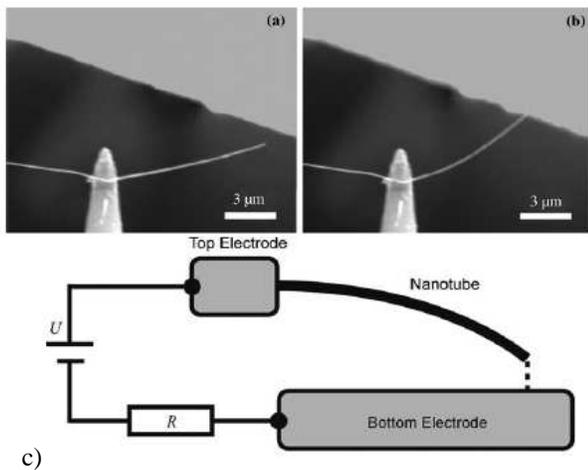


Figure 21: Images d'un interrupteur à nanotube en microscopie électronique a) en position ouverte, b) en position fermée c) schéma de principe de l'interrupteur à nanotube.

Source: Horacio Espinosa (Northwestern University, IL)

Ce système bistable dont le fonctionnement a été étudié en détail par microscopie électronique pourrait ainsi être exploité dans des interrupteurs, mémoires RAM et composants logiques.

Signalons par ailleurs la start-up Nantero (Woburn, MA) qui annonce le développement d'un prototype de mémoire NRAM (Nonvolatile RAM) à base de nanotubes suspendus entre des électrodes : en fonction de la polarisation appliquée, le nanotube peut être soit tendu au dessus du substrat, soit venir au contact du substrat, ces deux situations correspondant à deux états électriques différents "0" et "1" qui peuvent être adressés et lus facilement. La densité d'intégration et donc de stockage ainsi atteinte serait très largement supérieure à celle des dispositifs actuels les plus avancés. Il ne semble pas cependant que la société en soit actuellement au stade de la commercialisation de ces mémoires.

### b) Les nanotubes pour les interconnexions

Le problème des interconnexions devient un facteur de plus en plus pénalisant pour l'augmentation de la densité d'intégration des circuits intégrés: résistances et capacités parasites, dissipation de chaleur, électromigration du métal, etc. sont autant de difficultés que la réduction des dimensions des dispositifs rend plus cruciales. La conductivité électrique très élevée des nanotubes de carbone, leur excellente conductivité thermique et leurs très faibles dimensions sont des éléments très attractifs pour qu'on envisage de les exploiter pour les interconnexions. Plusieurs voies sont explorées, que ce soit à partir de nanotubes uniques ou de nanotubes assemblés pour former des fils conducteurs. Le groupe de Peter Burke (University of California, Irvine) a ainsi caractérisé la conductance dynamique de nanotubes de carbone simple paroi sur toute la gamme de fréquences jusqu'à 10 GHz et montré qu'ils pouvaient transporter des densités de courant alternatif élevées, aussi bien sous

faible champ que fort champ, sans dégradation de leur conductivité<sup>61</sup>. Des études comparables sont menées dans les laboratoires de INTEL: les performances semblent moins bonnes quand il s'agit de nanotubes multiples empilés<sup>62</sup>, mais elles restent cependant bien meilleures que celles des pistes en cuivre, et il pourrait s'agir là d'une alternative viable à moyen terme.

L'utilisation de nanotubes dans les interconnexions exige qu'on soit capable de maîtriser leur fabrication pour réaliser des structures complexes. Le groupe de Sungho Jin (University of California, San Diego) a ainsi publié des résultats très intéressants où les chercheurs montrent qu'ils peuvent orienter la direction de croissance de nanotubes suivant la forme désirée à l'aide d'un ou plusieurs champs électriques, et obtenir ainsi des coudes, des hélicoïdes ou des jonctions en forme de Y<sup>63 64</sup>.

Il reste cependant beaucoup à faire avant de pouvoir utiliser les nanotubes dans les interconnexions, les efforts devant porter à la fois sur des méthodes de croissance et d'organisation dont les conditions expérimentales soient compatibles avec la technologie silicium et sur un bon contrôle des contacts électriques avec les nanotubes. Les grands groupes de la microélectronique comme IBM ou INTEL investissent d'ailleurs largement dans ces domaines, soit directement dans leurs laboratoires propres, soit en soutenant des équipes universitaires.

### c) Les nanotubes comme matériau d'électrode

Des films minces formés de nanotubes non ordonnés peuvent être utilisés comme électrodes transparentes et remplacer avantageusement les films conducteurs minéraux d'ITO (Indium Tin Oxyde) dans un certain nombre d'applications. Les méthodes d'élaboration utilisent soit la CVD, soit le "spin coating" à partir de solutions ou de dispersions de nanotubes. Les films de nanotubes non ordonnés présentent des caractéristiques très intéressantes avec des résistances de couche très faibles, une grande transparence optique, associée à une très bonne résistance mécanique, une grande souplesse et une excellente stabilité chimique. Des dispositifs comme des diodes électroluminescentes organiques<sup>65</sup>, des cellules solaires<sup>66</sup>, des transistors transparents<sup>67</sup>, des dispositifs électrochrome<sup>68</sup> ont été réalisés en utilisant ces films de nanotubes à la place de l'ITO (Figure 22).

## Conclusion.

Ce tour d'horizon des diverses approches développées dans les laboratoires américains autour de la thématique de l'électronique moléculaire montre bien à quel point cette recherche est riche et passionnante. La possibilité de concevoir, de synthétiser et de manipuler des molécules ou des objets de taille moléculaire pour qu'ils remplissent des fonctions électroniques ouvre des perspectives nouvelles pour le développement des technologies de l'information. Toutefois, à ce jour, le chemin semble encore bien long avant que l'on soit en mesure de produire au niveau industriel des systèmes et des

dispositifs viables, tant sur le plan technique qu'économique. Il reste à résoudre beaucoup de problèmes fondamentaux comme ceux liés à la compréhension et la modélisation du transport électronique à l'échelle moléculaire. Il faut aussi pouvoir surmonter de nombreuses difficultés technologiques, qui ne vont pas d'ailleurs sans poser de questions de physique fondamentale, comme la connexion de ces molécules ou nano objets avec l'appareillage macroscopique environnant. Il y a également des questions plus techniques comme la fabrication en nombre et en série de dispositifs, ou encore leur protection ou leur passivation pour qu'ils conservent des caractéristiques stables dans le temps. Par ailleurs, il semble encore utopique de penser que l'on pourra atteindre avec des dispositifs moléculaires un degré de fiabilité comparable à celui des circuits intégrés silicium, et il faut ainsi développer une nouvelle architecture plus tolérante quant au nombre de défauts. Toutes ces questions sont autant de défis qui motivent une activité scientifique qui ne cesse de s'intensifier. Même si les perspectives de débouchés commerciaux sont encore du domaine du long terme, les avancées que réalisent les laboratoires et que nous avons tenté de décrire dans ce dossier permettent de se convaincre que l'électronique moléculaire pourra jouer un rôle majeur dans l'avenir des technologies de l'information.

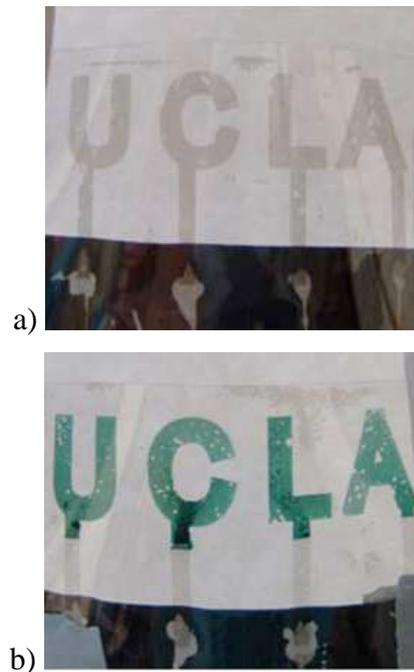


Figure 22 : Photo d'un dispositif électrochrome dont les deux électrodes sont réalisées avec des films de nanotubes de carbone a) hors polarisation, b) sous polarisation, le matériau actif se colore.

Source: George Gruner (University of California, Los Angeles)

	Spécialité	Organisme	Responsable Groupe	Site Internet
Nanotubes	Architecture	Purdue University	Roy Kaushik	<a href="http://cobweb.ecn.purdue.edu/~kaushik">http://cobweb.ecn.purdue.edu/~kaushik</a>
	Fabrication	UT Dallas	Moon Kim	<a href="http://www.utd.edu/~mjk034000">http://www.utd.edu/~mjk034000</a>
		Duke University	Jie Liu	<a href="http://www.chem.duke.edu/~jliu/labgroup/index.html">www.chem.duke.edu/~jliu/labgroup/index.html</a>
		Rice University	James Tour	<a href="http://www.jmtour.com">www.jmtour.com</a>
	Film de nanotubes	University of Southern California	Chongwu Zhou	<a href="http://nanolab.usc.edu/">http://nanolab.usc.edu/</a>
		University of Illinois	John Rogers	<a href="http://rogers.mse.uiuc.edu">http://rogers.mse.uiuc.edu</a>
		University of Illinois	Moonsub Shim	<a href="http://shimlab.mse.uiuc.edu/">http://shimlab.mse.uiuc.edu/</a>
	Interconnexions	UC Irvine	Peter John Burke	<a href="http://nano.ece.uci.edu">http://nano.ece.uci.edu</a>
		UC San Diego	Sungho Jin	<a href="http://maeweb.ucsd.edu/~jin/">http://maeweb.ucsd.edu/~jin/</a>
	Manipulation	University of Pennsylvania	Charlie Johnson	<a href="http://www.lrsrn.upenn.edu/~nanophys/index.html">http://www.lrsrn.upenn.edu/~nanophys/index.html</a>
	NEMS	Northwestern University	Horacio D. Espinosa	<a href="http://clifton.mech.northwestern.edu/~espinosa">http://clifton.mech.northwestern.edu/~espinosa</a>
		UC Berkeley	Alex Zettl	<a href="http://physics.berkeley.edu/research/zettl">http://physics.berkeley.edu/research/zettl</a>
		Purdue University	Saeed Mohammadi	<a href="http://cobweb.ecn.purdue.edu/~hinet/">http://cobweb.ecn.purdue.edu/~hinet/</a>
	Non Ordonnés	University of Pittsburgh	Alexander Star	<a href="http://www.pitt.edu/~astar/">www.pitt.edu/~astar/</a>
		UC Los Angeles	Georges Gruner	<a href="http://www.physics.ucla.edu/research/biophysics">www.physics.ucla.edu/research/biophysics</a>
		University of Maryland	Michael S. Fuhrer	<a href="http://www.physics.umd.edu/mfuhrer">www.physics.umd.edu/mfuhrer</a>
	Propriétés	Caltech	Marc Bockrath	<a href="http://nanoscale.caltech.edu/default.htm">http://nanoscale.caltech.edu/default.htm</a>
		University of Pennsylvania	Jack Fischer	<a href="http://www.seas.upenn.edu/~jefnano/">http://www.seas.upenn.edu/~jefnano/</a>
		Columbia University	Philip Kim	<a href="http://pico.phys.columbia.edu/">http://pico.phys.columbia.edu/</a>
		Michigan State University	David Tomanek	<a href="http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/nanotube.html">http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/nanotube.html</a>
Transistor unique	IBM	Phaedon Avouris	<a href="http://www.research.ibm.com/nanoscience/">www.research.ibm.com/nanoscience/</a>	
Transistor Unique - NEMS	Cornell University	Paul Mceuen	<a href="http://www.lassp.cornell.edu/lassp_data/mceuen/homepage">www.lassp.cornell.edu/lassp_data/mceuen/homepage</a>	

Récapitulatif des différents groupes impliqués dans le développement d'applications en électronique à base de nanotubes de carbone

## Références:

- <sup>1</sup> "Conductance Switching in Single Molecules Through Conformational Changes" - Z. J. Donhauser, B. A. Mantooh, K. F. Kelly, L. A. Bumm, J. D. Monnell, J. J. Stapleton, D. W. Price Jr., A. M. Rawlett, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss - Science Vol. 292. no. 5525, pp. 2303 – 2307
- <sup>2</sup> "Reproducible Measurement of Single-Molecule Conductivity" X. D. Cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, O. F. Sankey, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, G. Harris, S. M. Lindsay - Science 19 October 2001, Vol. 294. no. 5542, pp. 571 – 574
- <sup>3</sup> [http://www.nanoink.net/d/DPN\\_Journal\\_Publications\\_Year.pdf](http://www.nanoink.net/d/DPN_Journal_Publications_Year.pdf)
- <sup>4</sup> "Biofunctionalized Nanoarrays of Inorganic Structures Prepared by Dip-Pen Nanolithography" - Zhang, H.; Lee, K.-B.; Li, Z.; Mirkin, C. A. Nanotechnology 2003, 14, 1113-1117.
- <sup>5</sup> "Driving Current through Single Organic Molecules" J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. B. Weber, M. Mayor, and H. v. Löhneysen - Phys. Rev. Lett. 88, 176804 (2002).
- <sup>6</sup> "Conductance of a Molecular Junction" - M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour - Science 10 October 1997.
- <sup>7</sup> "Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration" - Park, H., Lim, A. K. L., Park, J., Alivisatos, A. P. & McEuen, P. L. Appl. Phys. Lett. 75, 301–303 (1999)
- <sup>8</sup> "Nanomechanical Oscillations in a Single-C60 Transistor" H. Park, J. Park, A. K. L. Lim, E. H. Anderson, A. P. Alivisatos, and P. L. McEuen, Nature 407, 57 (2000)
- <sup>9</sup> <http://people.ccmr.cornell.edu/~ralph/publications.html>
- <sup>10</sup> "Mechanically Adjustable and Electrically Gated Single-Molecule Transistors" - Nano Lett., 5 (2), 305–308, 2005  
Alexandre R. Champagne, Abhay N. Pasupathy, Daniel C. Ralph
- <sup>11</sup> "Transistor behavior via Au clusters etched from electrodes in an acidic gating solution: metal nanoparticles mimicking conducting polymers" - Jacob E. Grose, Abhay N. Pasupathy, and Daniel C. Ralph, Burak Ulgut and Héctor D. Abruña Physical Review B 71, 035306 (2005)
- <sup>12</sup> "Reversible and controllable switching of a single-molecule junction" - Lörtscher E, Cizek JW, Tour J, Riel H - Small. 2006 Aug;2(8-9):973-7.
- <sup>13</sup> "Discovery of a metastable  $\pi$ -state in a superfluid" - S. Backhaus, R. W. Simmonds, S.V. Pereversev, A. Loshak, J. C. Davis & R. E. Packard - Nature 392, 687-690 (1998).
- <sup>14</sup> Aviram A.; Ratner M. A. Chem. Phys. Lett. 1974, 29, 277.
- <sup>15</sup> H. McConnell, J. Chem. Phys. 35, 508 (1961)
- <sup>16</sup> Metzger, Acc. Chem. Res, 1999
- <sup>17</sup> Liang, M. P. Shores, M. Bockrath, J. R. Long, H. Park, Nature 417, 725 (2002)
- <sup>18</sup> "Whence Molecular Electronics?" - Amar H. Flood, J. Fraser Stoddart, David W. Steuerman, James R. Heath SCIENCE VOL 306 17 DECEMBER 2004
- <sup>19</sup> "A 160-kilobit molecular electronic memory patterned at  $10^{11}$  bits per square centimeter" J.E. Green, J.W. Choi, A. Boukai, Y. Bunimovich, E. Johnston-Halprin, E. DeIonno, Y. Luo, B.A. Sheriff, K. Xu, Y.S. Shin, H.-R. Tseng, J.F. Stoddart, J.R. Heath, Nature 2007, 445, 414-417- Nature vol 445, January 2007
- <sup>20</sup> "Circuit fabrication at 17 nm half-pitch by nanoimprint lithography", Jung, G. Y. et al., Nano Lett. 6, 351–354 (2006).
- <sup>21</sup> "Integrated multiscale modeling of molecular computing devices" - Peter T Cummings, Yongsheng Leng - Journal of Physics: Conference Series, Volume 16, Issue 1, pp. 269-272 (2005)  
[http://www.scidac.gov/BES/BES\\_IMMCD.html](http://www.scidac.gov/BES/BES_IMMCD.html)
- <sup>22</sup> "Graphene: carbon in two dimensions" - Mikhail I. Katsnelson – Jan-Feb 2007, Volume 10, Number 1-2
- <sup>23</sup> "The rise of graphène" – A.K. Geim, K.S Novoselov- Nature Materials, Vol 6, March 2006  
<http://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0702/0702595.pdf>
- <sup>24</sup> "Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films" - A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa and P.C. Eklund – Nano letters, Vol. 6, No. 12, 2667-2673 (2006)
- <sup>25</sup> "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene" - K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov - Nature 438, 197-200 (2005)
- <sup>26</sup> "Intercalation compounds of graphite" - M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus - Advances in Physics 51, 1 (2002)  
<http://mgm.mit.edu/papers/w959.pdf>
- <sup>27</sup> "Fabrication and electric-field-dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices" - Yuanbo Zhang, Joshua P. Small, William V. Pontius, and Philip Kim - Applied Physics Letters 86, 010473 (2005)
- <sup>28</sup> "Graphene-based composite materials" - Sasha Stankovich, Dmitriy Dikin, Richard D. Piner, Kevin A. Kohlhaas, Alfred Kleinhammes, Yuanyuan. Jia, Yue Wu, SonBinh T. Nguyen, Rodney S. Ruoff – Nature 442, 282-286 (2006)
- <sup>29</sup> "Electronic Confinement and Coherence in atomically Epitaxial Graphene" - Claire Berger, Zhimin Song, Xuebin Li, Xiaosong Wu, Nate Brown, Cécile Naud, Didier Mayou, Tianbo Li, Joanna Hass, Alexei N. Marchenkov, Edward H. Conrad, Phillip N. First, Walt A. de Heer - Vol. 312, No. 5777, pp. 1191 – 1196 (2006)
- <sup>30</sup> "Fabrication and electric-field-dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices" - Yuanbo Zhang, Joshua P. Small, William V. Pontius, and Philip Kima -Applied Physics Letters 86, 073104 (2005)
- <sup>31</sup> "Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene" - Taisuke Ohta, Aaron Bostwick, Thomas Seyller, Karsten Horn, Eli Rotenberg - Science 313, 951 (2006);
- <sup>32</sup> "Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate" - E. Rollings, G.-H. Gweon, S.Y. Zhou, B.S. Mun, J.L. McChesney, B.S. Hussain, A.V. Fedorov, P.N. First, W.A. de Heer and A. Lanzara - J. Phys. Chem. Solids, 67, 2172 (2006),
- <sup>33</sup> – "Graphene Nano-Ribbon Electronics" -Zhihong Chen, Yu-Ming Lin, Michael J. Rooks and Phaedon Avouris - <http://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0701/0701599.pdf>
- <sup>34</sup> "Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based Nanoelectronics" - Claire Berger, Zhimin Song, Tianbo Li, Xuebin Li, Asmerom Y. Ogbazghi, Rui Feng, Zhenting Dai, Alexei N. Marchenkov, Edward H. Conrad, Phillip N. First, and Walt A. de Heer - J. Phys. Chem. B, 108, 19912-19916 (2004) - <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0410240>
- <sup>35</sup> "Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene" - K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, A. K. Geim - Science DOI: 10.1126/science.1137201 (2007)
- <sup>36</sup> "Lithography-Free Fabrication of Graphene Devices" - N. Staley, H. Wang, C. Puls, J. Forster, T.N. Jackson, K. McCarthy, B. Clouser, Y. Liu (2006)- <http://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0612/0612128.pdf>
- <sup>37</sup> "Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotube" - T. Dürkop, S. A. Getty, Enrique Cobas, and M. S. Fuhrer, Nano Letters, Vol. 4, No. 1, 35-39 (2004)  
<http://www.physics.umd.edu/mfuhrer/publications/extraordinarymobility.pdf>
- <sup>38</sup> "Single Wall Carbon Nanotube Amplification: En Route to a Type-Specific Growth Mechanism" - Richard E. Smalley, Yubao Li, Valerie C. Moore, B. Katherine Price, Ramon Colorado, Jr., Howard K.

- Schmidt, Robert H. Hauge, Andrew R. Barron, and James M. Tour - J. Am. Chem. Soc., 128 (49), 15824 -15829, 2006  
<http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/040/40198.htm>
- <sup>39</sup> "Spin Splitting and Even-Odd Effects in Carbon Nanotubes" - David H. Cobden, Marc Bockrath, Paul L. McEuen, Andrew G. Rinzler and Richard E. Smalley - Physical Review Letters Volume 81, Number 3 (1998) - <http://nanoscale.caltech.edu/publications/pdf/spinsplit.pdf>
- <sup>40</sup> "High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water" - M.F. Islam, E. Rojas, D.M. Bergey, A.T. Johnson, and A.G. Yodh, NanoLetters 3, 269-273 (2003).
- <sup>41</sup> "Field-effect transistors assembled from functionalized carbon nanotubes" - Christian Klinke, James B. Hannon, Ali Afzali, and Phaedon Avouris - Nano Lett., 6 (5), 906 -910, (2006)
- <sup>42</sup> "Rapid imaging of nanotubes on insulating substrates" - T. Brintlinger, Yung-Fu Chen, T. Dürkop, Enrique Cobas, and M. S. Fuhrera, John D. Barry and John Melngailis - Applied Physics Letters, Volume 81, Number 12 (2002)
- <sup>43</sup> "Carbon Nanotubes as Schottky Barrier Transistors" - S. Heinze, J. Tersoff, R. Martel, V. Derycke, J. Appenzeller, and Ph. Avouris - Phys. Rev. Lett. 89, 106801 (2002)
- <sup>44</sup> "Multisegmented one-dimensional hybrid structures of carbon nanotubes and metal nanowires" - Fung Suong Ou, M. M. Shaijumon, Lijie Ci, Derek Benicewicz, Robert Vajtai, P. M. Ajayan - Applied Physics Letters 89, 243122 (2006) -  
<http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/040/40950.htm>
- "Electrical contacts to nanotubes and nanowires : why size matters" - F. Leonard and A.A. Talin - Nanotech 2007 (Santa Clara, Californie)
- <sup>46</sup> "Chemical doping of single-wall carbon nanotubes" - Jack Fisher - Acc Chem Res;35(12):1079-86 (2002)
- <sup>47</sup> "Reversible Oxidation Effect in Raman Scattering from Metallic Single-Wall Carbon Nanotubes" - Zhonghua Yu and Louis E. Brus - J. Phys. Chem. A, 104 (47), 10995 -10999, (2000)
- <sup>48</sup> "Interaction of solid organic acids with carbon nanotube field effect transistors" - Christian Klinke, Ali Afzali, and Phaedon Avouris - <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0702198>
- <sup>49</sup> "Carbon nanotube p-n junction diodes" - J. U. Lee, P. P. Gipp, and C. M. Heller Applied Physics Letters - Volume 85, Issue 1, pp. 145-147 (2004)
- <sup>50</sup> "Photovoltaic effect in ideal carbon nanotube diodes" - Ji Ung Lee - Appl. Phys. Lett. 87, 073101 (2005)
- <sup>51</sup> "Electro-Thermal Transport in Metallic Single-Wall Carbon Nanotubes for Interconnect Applications" - E. Pop, D. Mann, J. Reifenberg, K. E. Goodson and H. Dai, Intl. Electron Devices Meeting (IEDM), pp. 253-256, Washington, DC, Dec. 2005  
<http://hspot.stanford.edu/pdfs/EPop-IEDM05.pdf>
- <sup>52</sup> "Nonlinear transport and heat dissipation in metallic carbon nanotubes" - Kuroda, M. A., Cangelaris, A. & Leburton - J.P.. Phys. Rev. Lett. 95, 266803-6 (2005).
- <sup>53</sup> "Negative differential conductance and hot phonons in suspended nanotube molecular wires" - Eric Pop, David Mann, Jien Cao, Qian Wang, Kenneth Goodson, and Hongjie Dai - Phys. Rev. Lett. 95,155505-08 (2005).
- <sup>54</sup> "High-performance electronics using dense, perfectly aligned arrays of single-walled carbon nanotubes" - S.J. Kang, C. Kocabas, T. Ozel, M. Shim, N. Pimparkar, M.A. Alam, S.V. Rotkin, J.A. Rogers - Nature Nanotechnology 2, 230-236 - 2007
- <sup>55</sup> "Novel Nanotube-on-Insulator (NOI) Approach toward Single-Walled Carbon Nanotube Devices" - Xiaolei Liu, Song Han, and Chongwu Zhou - Nano Letters, Vol. 6, No. 1, 34-39, 2006
- <sup>56</sup> "Functionalization of Carbon Nanotubes for Biocompatibility and Biomolecular Recognition" - Moonsub Shim, Nadine Wong Shi Kam, Robert J. Chen, Yiming Li, and Hongjie Dai - Nano Letters.; 2002; 2(4) pp 285 - 288
- <sup>57</sup> "Noncovalent functionalization of carbon nanotubes for highly specific electronic biosensors" - Robert J. Chen, Sarunya Bangsaruntip, Katerina A. Drouvalakis, Nadine Wong Shi Kam, Moonsub Shim, Yiming Li, Woong Kim, Paul J. Utz, and Hongjie Dai, Proceed. National Acad. Sciences, April 29, vol. 100 no 9, 4984-4989 (2003)
- <sup>58</sup> "A tunable carbon nanotube electromechanical oscillator" - Vera Sazonova, Yuval Yaish, Hande Ustunel, David Roundy, Tomas A. Arias, and Paul L. McEuen, Nature 431, 284 (2004) - [http://www.lassp.cornell.edu/lassp\\_data/mceuen/homepage/Publication/s/Vera\\_Nature.pdf](http://www.lassp.cornell.edu/lassp_data/mceuen/homepage/Publication/s/Vera_Nature.pdf)
- <sup>59</sup> "Ultrahigh Frequency Nanotube Resonators" - H. B. Peng, C.W. Chang, S. Aloni, T. D. Yuzvinsky, and A. Zettl - Phys. Rev. Lett. 97 087203 (2006)  
<http://www.physics.berkeley.edu/research/zettl/pdf/323.PRL97-087203peng.pdf>
- <sup>60</sup> "In Situ Electron Microscopy Electromechanical - Characterization of a Bistable NEMS Device" - Changhong Ke and Horacio D. Espinosa - small, 2, No. 12, 1484 - 1489 - 2006)
- <sup>61</sup> "Microwave Transport in Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes" - Z. Yu and P. J. Burke - Nano Letters, Vol. 5, No. 7, 1403-1406 (2005) - <http://nano.ece.uci.edu/papers/nl050738k.pdf> )
- <sup>62</sup> "High-frequency electrical properties of individual and bundled carbon nanotubes" - J. J. Plombon, Kevin P. O'Brien, Florian Gstrein, and Valery M. Dubin, Yang Jiao - Appl. Phys. Lett. 90, 063106 (2007) INTEL
- <sup>63</sup> "Novel electrical switching behaviour and logic in carbon nanotube Y-junctions" - Prabhakar R. Bandaru, Chiara Daraio, Sungho Jin, and Apparao M. Rao, Nature Materials 4 (9), pp 663-666 (2005).
- <sup>64</sup> "Control of Carbon Capping for Regrowth of Aligned Carbon Nanotubes" Joseph F. AuBuchon, Li-Han Chen, and Sungho Jin, Journal of Physical Chemistry B. 109, pp 6044-6048. (2005).
- <sup>65</sup> "Transparent, conductive, and flexible carbon nanotube films and their application in organic light-emitting diodes" - Daihua Zhang, Kounghmin Ryu, Xiaolei Liu, Evgueni Polikarpov, James Ly, Mark E. Tompson, and Chongwu Zhou - Nano Letters, Vol. 6, No. 9, 1880-1886 (2006)
- <sup>66</sup> "Single Wall Carbon Nanotube Scaffolds for Photoelectrochemical Solar Cells. Capture and Transport of Photogenerated Electrons" - Kongkanand, A.; Domínguez, R. M.; Kamat, P. V. Nano Lett., 2007, 7, 676-680
- <sup>67</sup> "Novel nanotube-on-Insulator (NOI) approach toward Single-Walled Carbon nanotube devices"- Xiaolei Liu, Song Han, and Chongwu Zhou -Nano Letters, Vol. 6, No. 1, 34-39 (2006)
- <sup>68</sup> "Patternable transparent carbon nanotube films for electrochromic devices" - Liangbing Hu and George Gruner, Dan Li and Richard B. Kaner, Jiri Cech - Journal of Applied Physics 101, 016102 -2007

## SCIENCES PHYSIQUES ETATS-UNIS

NANOSCIENCES, MICROELECTRONIQUE,  
MATERIAUX  
Juillet 2007

---

### Pour vous abonner gratuitement à :

SCIENCES PHYSIQUES ETATS-UNIS  
et être informé en priorité de la disponibilité  
des prochains numéros, il suffit d'envoyer un  
courrier électronique à l'adresse:  
*subscribe.be.etatsunis@adit.fr*  
Vous recevrez en retour une confirmation  
d'abonnement.

---

Directeur de la publication :  
Michel ISRAEL

Rédacteurs en chef :  
Roland HERINO  
Daniel OCHOA

Rédacteurs :  
Raphaël ALLEGRE  
Romaric FAYOL

---

SCIENCES PHYSIQUES ETATS-UNIS  
est une publication trimestrielle de  
la Mission pour la Science et la Technologie  
de l'Ambassade de France aux Etats-Unis,  
dont la diffusion est assurée par l'ADIT

Vous y trouverez un archivage des anciens numéros  
et découvrirez aussi les autres publications de la Mission  
pour la Science et la Technologie

-S&T Presse  
-Flash TIC  
-Revue santé Etats-Unis  
-Revue de l'environnement  
-Etats-Unis Espace  
-Etats-Unis Microélectronique/ Matériaux  
(archives précédant la fusion)

Retrouvez SCIENCES PHYSIQUES ETATS-UNIS ainsi  
que toute l'actualité technologique aux Etats-Unis et dans  
le reste du monde sur le site:

<http://www.bulletins-electroniques.com/>

### DOSSIERS ETATS-UNIS SCIENCES-PHYSIQUES

- Février 2007 : La nanophotonique aux Etats-Unis.
- Octobre 2006 : Comment maîtriser les risques posés par les nanotechnologies ? L'approche Américaine.
- Juin 2006 : Recherche et Industrie Photovoltaïque (PV) aux Etats Unis
- Février 2006 : Recherche et production industrielle des nanotubes de carbone - Recherche américaine : vers un modèle ouvert basé sur la collaboration
- Octobre 2005 : Nanotechnologies et santé publique - A l'interface du nanomonde - De nouvelles cellules photovoltaïques - Du nouveau dans les semiconducteurs
- Août 2005 : La photolithographie
- Février 2005 : L'électronique grand public aux Etats-Unis

### AUTRES RAPPORTS ETATS-UNIS

- Juin 2007 : La nanophotonique en Californie
- Janvier 2007 : Retour des Démocrates au Congrès : orientation des politiques dédiées à l'environnement, au développement durable et à la santé
- Novembre 2006 : Aperçus sur l'énergie aux Etats-Unis
- Mars 2006 : Forum Energie et Nanotechnologie : stockage et distribution
- Mars 2006 : Associations, accréditation, autorégulation : les règles du marché de l'enseignement supérieur américain
- Janv 2006 : Regards français sur la Silicon Valley
- Janv 2006 : Présence française dans le domaine High Tech dans la région de San Francisco
- Sept 2005 : Les efforts de Recherche et Développement en nanotechnologies aux USA
- Sept 2005 : La Politique Fédérale de R&D en Nanotechnologies aux Etats Unis
- Sept 2005 : Initiative jeunes entrepreneurs - Mobilité de jeunes chercheurs/entrepreneurs vers la France
- Sept 2005 : Enseignement universitaire et recherche : comparaison entre les USA, le Japon et la France
- Sept 2005 : Le développement technologique dans la région de San Francisco
- Sept 2005 : Le Devenir des Post-doctorants en Amérique du Nord
- Mars 2005 : La spintronique aux Etats-Unis - Un Aperçu des Recherches
- Jan 2005 : Nanoélectronique – USA
- Jan 2005 : Comment fonctionnent les universités américaines ?