



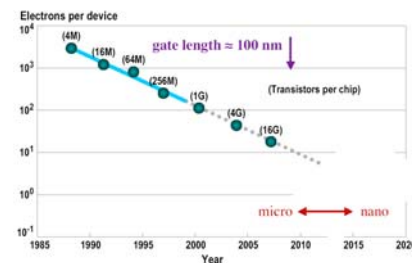
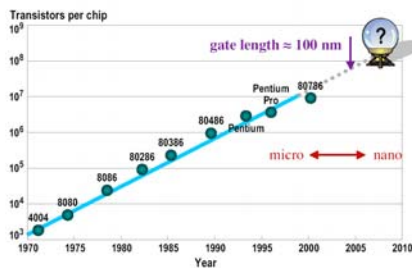
Institut des Matériaux Jean Rouxel, UMR 6502
Laboratoire de Physique des Matériaux et Nanostructures

Nanotubes de carbone et applications à l'échelle mésoscopique

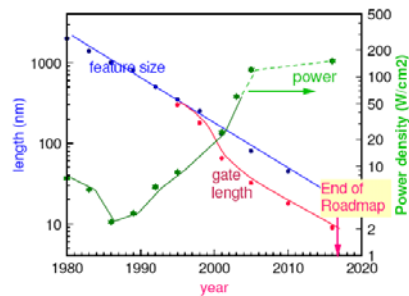
*Comment contrôler, prédire, mesurer, ... ?
Mesure-t-on bien ce que l'on pense ?
De la mesure au modèle à l'application, est ce que ça marche ?*

O. Chauvet

Les enjeux de la nanoélectronique, Loi de Moore



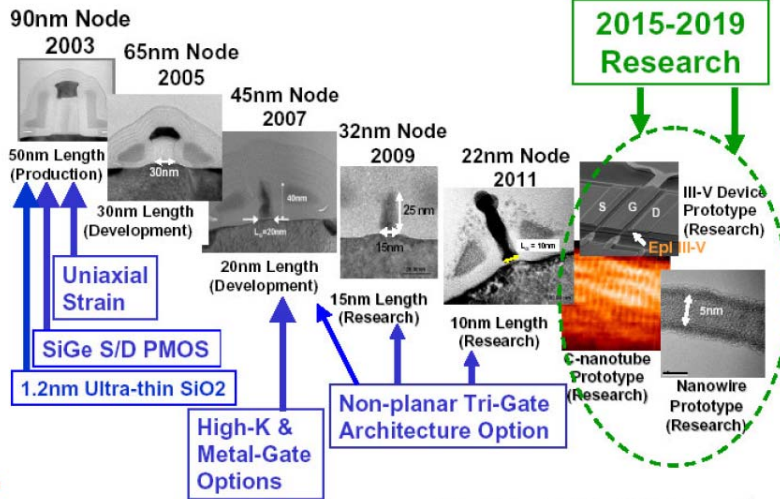
- Diminution des tailles
- Diminution du nombre d'électrons
- Densité de puissance de plus en plus importante



- Nouveaux conducteurs
- Nouveaux isolants
- Nouveaux semiconducteurs
- Nouvelle physique ?

Approches top-down ou bottom up

Transistor Scaling and Research Roadmap

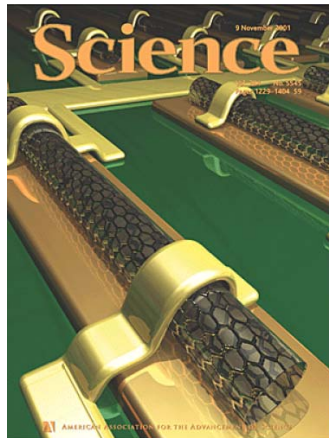


Robert Chau, Intel, ICSICT 2004

4

Demain ?

Elément logique (semi-conducteur)

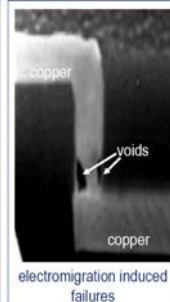
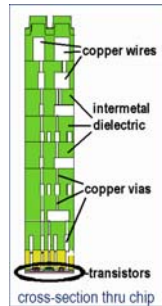


Logic Circuits with Carbon Nanotube Transistors

Adrian Bachtold,* Peter Hadley, Takeshi Nakanishi, Cees Dekker†

www.sciencemag.org SCIENCE VOL 294 9 NOVEMBER 2001

Interconnexions (Via) (conducteur)



- Pb avec Via en Cu
- Qualité (polyX)
- Résistance (défauts)
- Limitation en courant



Duisberg et coll.

Les nanotubes de carbone monoparois

graphene sheet Roll-up 0.7-2 nm SWNT

• vecteur chiral $C_n = na_1 + ma_2$

Tube (10,10)

S. Maruyama

Nanotubes conducteurs ou non

(0,0) (1,0) (2,0) (3,0) (4,0) (5,0) (6,0) (7,0) (8,0) (9,0) (10,0) (11,0)
 (1,1) (2,1) (3,1) (4,1) (5,1) (6,1) (7,1) (8,1) (9,1) (10,1)
 (2,2) (3,2) (4,2) (5,2) (6,2) (7,2) (8,2) (9,2) (10,2)
 (3,3) (4,3) (5,3) (6,3) (7,3) (8,3) (9,3)
 (4,4) (5,4) (6,4) (7,4) (8,4) (9,4)
 (5,5) (6,5) (7,5) (8,5)
 (6,6) (7,6) (8,6)
 (7,7)

a_1
 a_2

Achiral
 $\theta=0^\circ$
Zigzag (0,n)

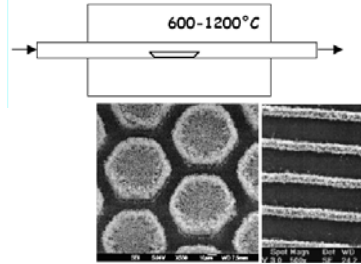
Chiral
 θ quelconque
 (n,m)

Achiral
 $\theta=30^\circ$
Armchair (n,n)

S. Maruyama

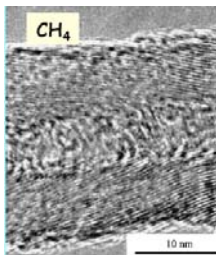
Production: par ex Chemical Vapor Deposition ...

- Four à 1 ou plusieurs zones
- Hydrocarbures (méthane, acétylène..) ou CO, mélange avec gaz inerte (Ar, He) ou réactif: H₂, N₂
- Présence de catalyseurs supportés, ou générés avec des organométalliques, spray....
- Pression souvent proche 1 atm



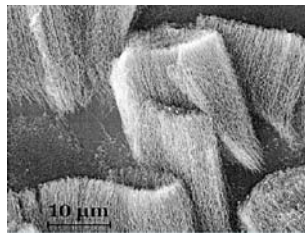
Ho et al

SWNT, double four 1200 °C

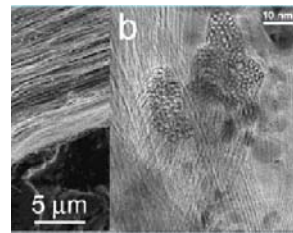


Chen et al

Tapis sur Al, spray Fe, 650 °C

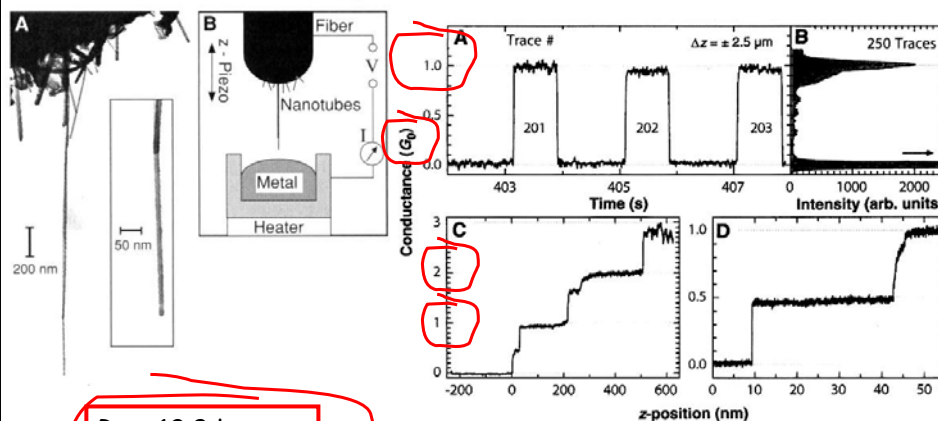


Emmenegger et al



Zhou et al

Une mesure de la résistance électrique



$$R_C \sim 12.9 \text{ k}\Omega$$

$$G_0 \sim 7.7 \cdot 10^{-5} \text{ S}$$

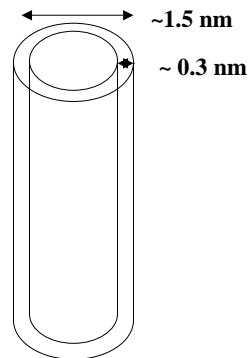
Quantum de résistance et de conductance

Carbon nanotubes Quantum Resistors
 Frank S., Poncharal P., Wang Z., de Heer W.
 Science, 280, 1744 (1998)

Pouvait on prédire la résistance électrique d'un nanotube conducteur ?

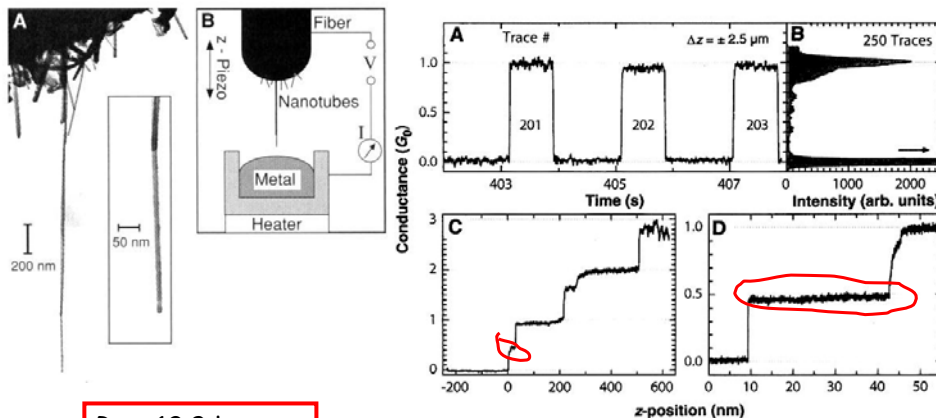
- Mesurer la résistance d'une mine en graphite de porte-mine
- Estimer la résistance d'une « mine » de la taille d'un nanotube
- Comparer à un « nanotube » qui serait en Cuivre, le « prototype du conducteur »

- Que se passe t'il ?
- Y a-t'il « erreur » ?



$$\sigma_{Cu} (300 K) \sim 5.9 \cdot 10^7 \text{ S/m}$$

N'y a t'il pas une (des) anomalie(s) ?



$$R_C \sim 12.9 \text{ k}\Omega$$

$$G_0 \sim 7.7 \cdot 10^{-5} \text{ S}$$

Carbon nanotubes Quantum Resistors
 Frank S., Poncharal P., Wang Z., de Heer W.
 Science, 280, 1744 (1998)

La loi d'Ohm n'est plus ce qu'elle était

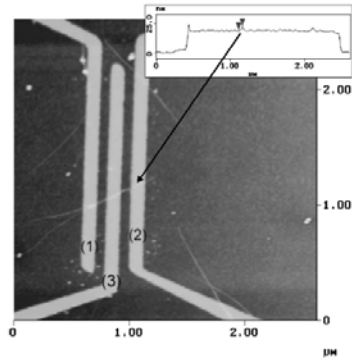
PHYSICAL REVIEW B

VOLUME 62, NUMBER 24

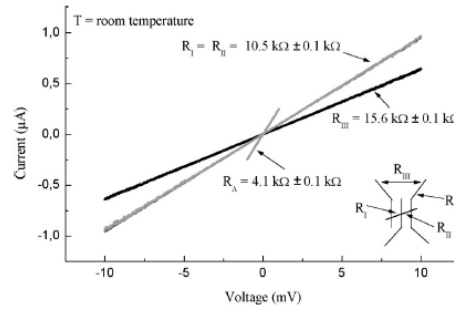
15 DECEMBER 2000-II

Phase breaking in three-terminal contacted single-walled carbon nanotube bundles

V. Krstić,^{*} S. Roth, and M. Burghard



$L = 100 \text{ nm}$
 $d = 3 \text{ nm}$



- Soustraire les résistances de contact
- Comparer $R_1 + R_2$ et R_3

$$R_1 + R_2 > R_3$$

Où est la résistance ?

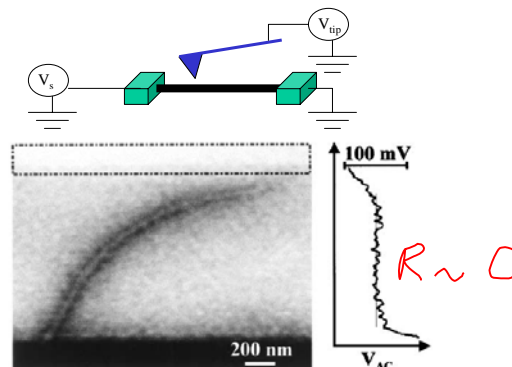
VOLUME 84, NUMBER 26

PHYSICAL REVIEW LETTERS

26 JUNE 2000

Scanned Probe Microscopy of Electronic Transport in Carbon Nanotubes

A. Bachtold,^{1,2} M. S. Führer,^{1,2} S. Plyasunov,^{1,2} M. Forero,^{1,2} Erik H. Anderson,² A. Zettl,^{1,2} and Paul L. McEuen^{1,2}



De la mesure au modèle ? Que peut on constater ?

En terme de propriétés

Avantages pour une application en nanoélectronique

Quelle physique, quelles limites ?

Conducteur classique , loi d'Ohm

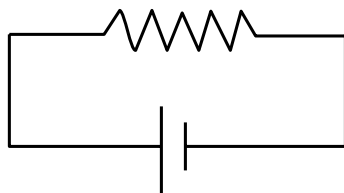
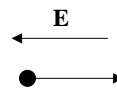
Il faut des charges mobiles

$$\mathbf{F} = q \cdot \mathbf{E}$$

$$E = U/L$$

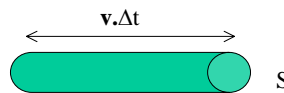
et

$$I = \Delta Q / \Delta t$$



$$U = R \cdot I$$

$$I = G \cdot U$$



$$\Delta Q = I \cdot \Delta t = n \cdot q \cdot v \cdot S \cdot \Delta t$$

$$J = I/S = n \cdot q \cdot v$$

$$E = U/L$$

Version macroscopique et non locale: on lie le courant qui traverse le conducteur à la ddp appliquée

$$\mathbf{J} = \sigma \cdot \mathbf{E}$$

$$\mathbf{E} = \rho \cdot \mathbf{J}$$

$$G = \sigma \frac{S}{L}$$

Version microscopique et locale: on considère les charges individuelles

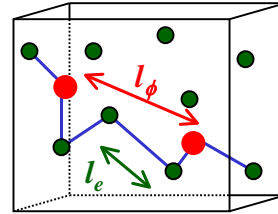
Collisions

Collisions

- élastiques: conservent énergie et phase
- inélastiques: changent énergie et phase

Longueurs

- Libre parcours moyen l : longueur de relaxation de l'impulsion
- Longueur de cohérence de phase l_ϕ : longueur moyenne au bout de laquelle l'électron perd sa phase

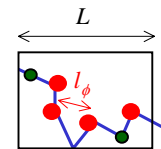


Les charges mobiles subissent constamment des collisions (sans quoi, la conduction serait infinie). On peut définir une distance moyenne entre deux collisions successives, le **libre parcours moyen**. Quand l'objet est de dimension comparable ou plus petit que le libre parcours moyen, le transport électrique n'est plus conventionnel et il n'est plus « local »

Régimes de transport

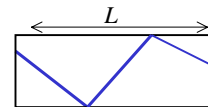
Transport (diffusif) classique: $l_\phi < l_e \ll L$

Le transport met en jeu beaucoup de collisions inélastiques, suite à quoi les électrons perdent leur phase. Ceci détruit l'intérêt d'invoquer l'onde associée à l'électron. Il se comporte bien comme une particule classique (Drude et loi d'Ohm)



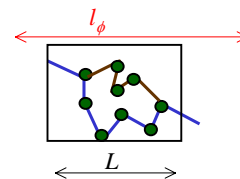
Transport balistique: $\lambda_F < L < l_e, l_\phi$

Dans ce cas, l'électron doit être décrit comme une onde dont la propagation est régie par interactions avec les bords: transmission et réflexion. (loi d'Ohm violée)



Transport diffusif (mésoscopique): $l_e < L < l_\phi$

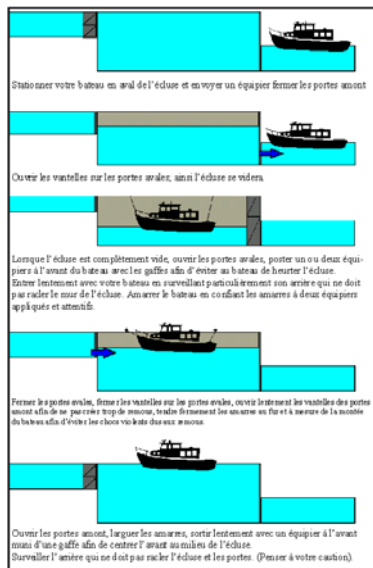
L'électron décrit un chemin aléatoire suite aux collisions élastiques mais néanmoins garde sa phase (« son caractère ondulatoire »). Il y a alors possibilité d'interférences qui vont corriger le comportement classique et qui dépendront de la configuration précise des impuretés.



Transport balistique - Similitude

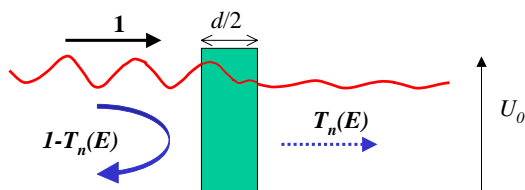


<http://freemages.free.fr/>



www.house-boat.net

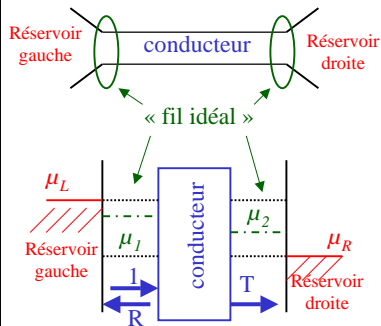
Coefficient de transmission



Si il existe dans le canal un centre de diffusion élastique (défaut, bord, parois...), selon l'énergie, l'onde pourra être transmise ou réfléchi après diffusion. Plus exactement, on introduit un *coefficient de transmission* $T_n(E)$ qui dépend du mode, de l'énergie de l'électron et du centre diffuseur et qui déterminera la probabilité T de transmission de l'électron à travers le fil.

Rque: - pour un conducteur parfait et sans diffusion, $T=1$ et toute l'onde est transmise
- dès que $L > l_e$, $T < 1$

Transport dans un fil 1D à 1 canal



On relie le conducteur (*le canal*) à deux réservoirs de grande taille (*les lacs*) par deux fils idéaux. Les réservoirs sont aux potentiels chimiques (*le niveau*) μ_L et μ_R . Les électrons ont une probabilité $T=1-R$ d'être transmis dans le canal.

On montre que la conductance totale vaut:

$$G = \frac{I}{V} = \frac{2e^2}{h} \cdot T(E_F)$$

Paradoxe: Même si $T=1$, G reste finie.

Cette conductance finie est celle du système complet électrodes+conducteur. Elle se décompose en une résistance de « contact » (Il faut une « *vantelle* » à l'écluse) en série avec la résistance intrinsèque du conducteur, qui peut être nulle pour un conducteur parfait ($T=1$) mais qu'on ne pourra jamais mesurer.

Conductance intrinsèque: $G_i = \frac{2e^2}{h} \frac{T}{1-T}$

Résistance intrinsèque: $R_i = \frac{h}{2e^2} \frac{1-T}{T}$

Résistance intrinsèque et de contact

Le système total apparaît comme composé de la résistance des contacts R_c en série avec la résistance du conducteur $1/G_0$

$$R_c = R - R_i = \frac{h}{2e^2}$$

$R_c = h/2e^2 = 12,9064 \text{ k}\Omega$ est le **quantum de résistance**
 $g_0 = 1/R_c$ est le quantum de conductance

- Quand on mesure un échantillon **mésoscopique à 1 canal** de conduction, on trouve une **résistance minimale** de $R_c = 12,9064 \text{ k}\Omega$, (qui ne dépend pas de la longueur !!), due en partie aux contacts électrodes/échantillons.
- **Pour un fil purement balistique, $T=1$ et $R=R_c$. On n'a pas accès à la conductance intrinsèque du matériau** qui est nulle
- Pour un fil diffusif, alors $T < 1$ et $R = R_c/T > R_c$
- Pour un fil tel que $T \ll 1$ (diffusion forte), alors $G_i \sim G$: l'effet des contacts n'est plus dominant et la mesure de $G = I/R$ donne à peu près la conductance intrinsèque.

Conducteur à plusieurs canaux, Formule de Landauer

Dans un conducteur à N canaux

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_n T_n(E_F)$$

Formule de Landauer

Tous les canaux agissent en parallèle, chacun contribuant pour $G_n = 2e^2 \cdot T_n/h$

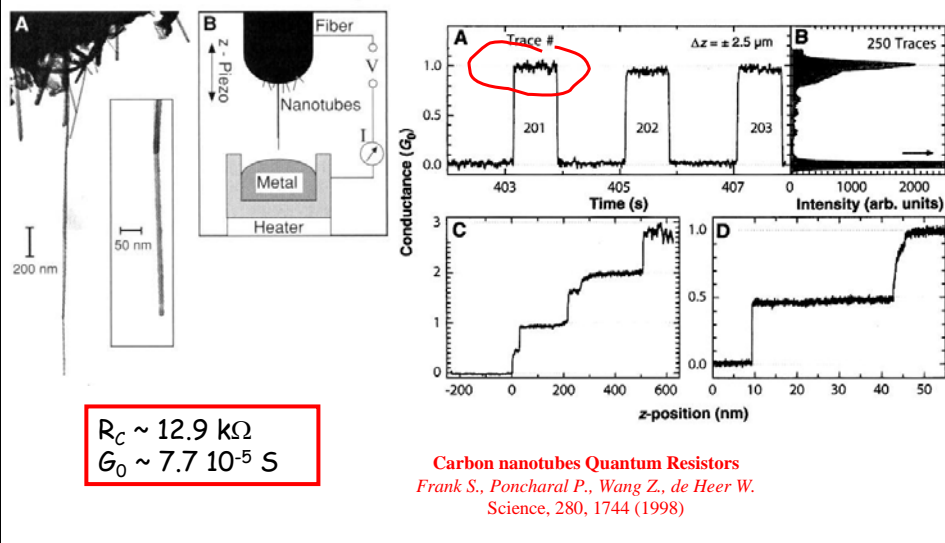
Les nanotubes de carbone conducteurs (monofeuillets) possèdent 2 canaux de conduction ($N=2$).

On doit donc mesurer $G \leq 2g_0 \sim 1/(6.45 \text{ k}\Omega)$ ou $R \geq R_c/2$

- En régime balistique, on en est proche
- En régime diffusif, on s'en éloigne.

Retour sur l'expérience

$$2g_0 \quad T \sim 1/2$$



Est ce réellement balistique?

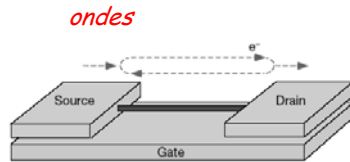
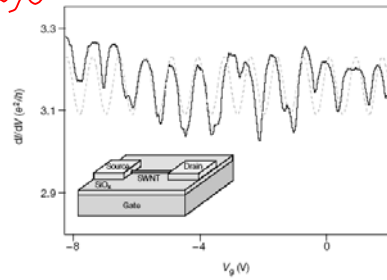
Fabry-Perot interference in a nanotube electron waveguide

Wenjie Liang^{†‡}, Marc Bockrath^{†‡}, Dolores Bozovic[‡], Jason H. Hafner^{*}, M. Tinkham[‡] & Hongkun Park^{*}

NATURE | VOL 411 | 7 JUNE 2001 | www.nature.com

Nanotube idéal $4 e^2/h$ $2g$

$T \sim 0,8$



Prédiction ?

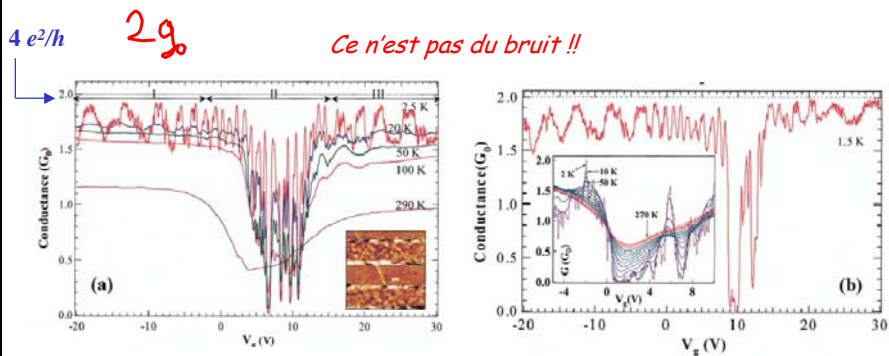
VOLUME 87, NUMBER 10 PHYSICAL REVIEW LETTERS 3 SEPTEMBER 2001

Quantum Interference and Ballistic Transmission in Nanotube Electron Waveguides

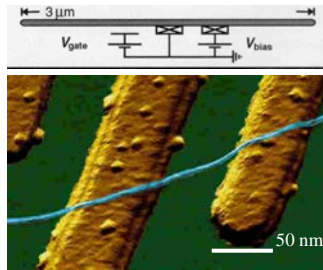
Jing Kong, Erhan Yenilmez, Thomas W. Tombler, Woong Kim, and Hongjie Dai
Department of Chemistry and Laboratory for Advanced Materials, Stanford University, Stanford, California 94305

Robert B. Laughlin
Department of Physics, Stanford University, Stanford, California 94305

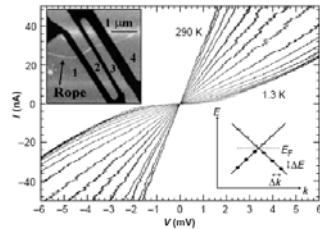
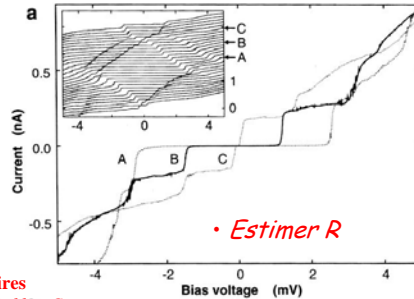
Lei Liu, C. S. Jayanthi, and S. Y. Wu
Department of Physics, University of Louisville, Louisville, Kentucky 40292



Et si c'était plus compliqué ? Pourquoi ne conduit il plus ?



Individual single wall carbon nanotubes as quantum wires
Tans J., Devoret M., Dai H., Thess A. Smalley R., Geerligs L., Dekker C.
Nature 386, 474 (1997)



Single-Electron Transport in Ropes of Carbon Nanotubes

Marc Bockrath, David H. Cobden, Paul L. McEuen,*
Nasreen G. Chopra, A. Zettl, Andreas Thess, R. E. Smalley
SCIENCE • VOL. 275 • 28 MARCH 1997 • <http://www.sciencemag.org>

Quand les contacts sont trop résistants ...

L'électron est alors coincé dans l'objet. On parle de

- boîte quantique
- quantum point contact: point quantique
- molécule unique

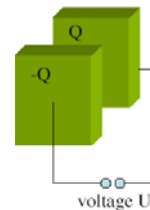
....

Le système est en fait une capacité mésoscopique plutôt qu'un conducteur mésoscopique

• Paramètre important: la capacitance

$$C = \frac{|Q|}{U}$$

Energie électrostatique de charge $E_c = \int_0^Q U dQ = \frac{q^2}{2C}$



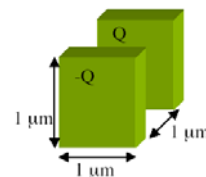
Pour mettre 1 seul électron $Q=e$, $C=1$ nF (classique) $E_c \sim 8 \cdot 10^{-9}$ eV ~ 0.1 mK !!!

• A l'échelle mésoscopique

$$C = \epsilon \epsilon_0 \frac{S}{L} \approx 10^{-16} \text{ F}$$

pour $\epsilon \sim 1$

$$E_c \sim 7 \text{ K}$$



Energie de charge, blocage de Coulomb

Cela coûte l'énergie de charge $E_c = e^2/(2C)$ pour charger la boîte avec un électron. Il en coûtera aussi E_c pour extraire l'électron.

En fait, on devra fournir $2E_c = \frac{e^2}{C}$ pour faire transiter un électron à travers le système



Tant que cette énergie n'est pas fournie, **le système reste isolant: on parle de blocage de Coulomb**

Conditions de blocage:

- E_c ne sera important que si $k_B T \ll e^2/(2C) = E_c$
- pour qu'il y ait blocage, il faut aussi que l'électron reste localisé soit dans les fils, soit dans la boîte sur un niveau d'énergie propre: **les barrières tunnel (pointillées) doivent être suffisamment opaques pour empêcher un échange rapide**

Estimation: temps caractéristique de charge/décharge: $\Delta t = R_T C$ où R_T est la résistance des barrières

Heisenberg

$$\Delta E \cdot \Delta t > h \quad \text{où} \quad \Delta E = 2E_c$$

D'où

$$R_T \gg \frac{h}{e^2}$$

← Quantum de résistance

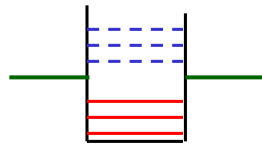
Transport dans une boîte quantique

On peut débloquent le système de deux façons: ou bien en appliquant un bias important, ou bien en jouant sur une tension de grille

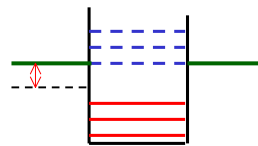
• Effet Grille

On fait passer les électrons 1 à 1

On joue sur la position du canal



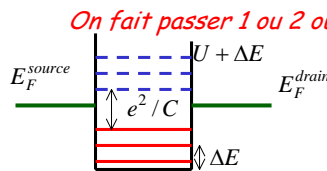
Blocage: $V_G = 0$



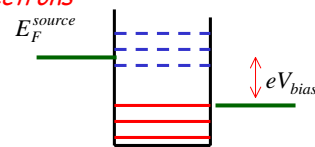
Déblocage: $V_G \neq 0$
effet tunnel résonant

• Effet Bias

On joue sur la position des réservoirs



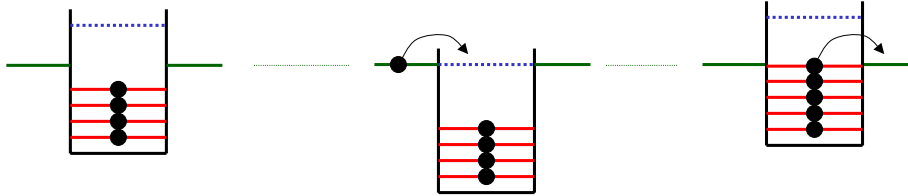
Blocage: $V_{bias} = 0$



Déblocage: $V_{bias} \neq 0$

Transistor à 1 électron

On se place avec un bias juste suffisant pour laisser passer les électrons mais très petit devant les autres énergies. On pose $\mu \approx E_F^S \approx E_F^D$



Tant que
 $\mu(N-1, V_G) < \mu < \mu(N, V_G)$

**Le système est bloqué
 avec $N-1$ é**

Si $V_G \nearrow \mu(N, V_G) \searrow$
 On peut alors avoir

$$\mu \approx \mu(N, V_G)$$

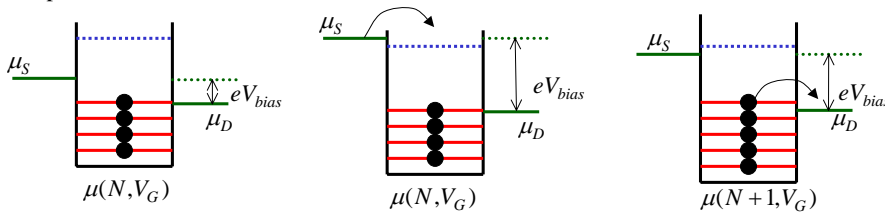
**le $N^{\text{ème}}$ é peut entrer
 (par effet tunnel)**

Le petit bias est
 suffisant pour
 permettre à 1 'électron
 de sortir:

**(on retrouve alors un
 système à $N-1$ é).**
 Il s'agit d'une écluse
 à électrons: les
 électrons ne peuvent
 passer que 1 à 1.

Marches (escalier) de Coulomb

Le même transistor peut aussi fonctionner à V_G fixe si on applique un bias suffisant pour que les potentiels de source et drain encadrent les niveaux à $N+x$ électrons.

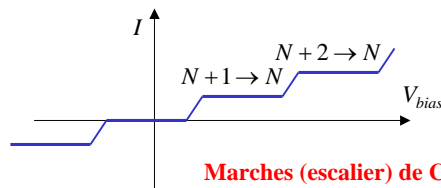
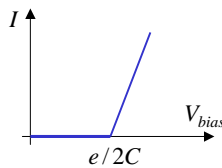


Le système reste
 bloqué (à N é) tant que
 eV_b ne dépasse pas
 l'énergie de charge

Un électron peut transiter si eV_b est suffisant pour que
 1 électron soit injecté et extrait.

$$\text{Il faut } \mu_D + eV_{bias} = \mu(N+1) - \mu(N)$$

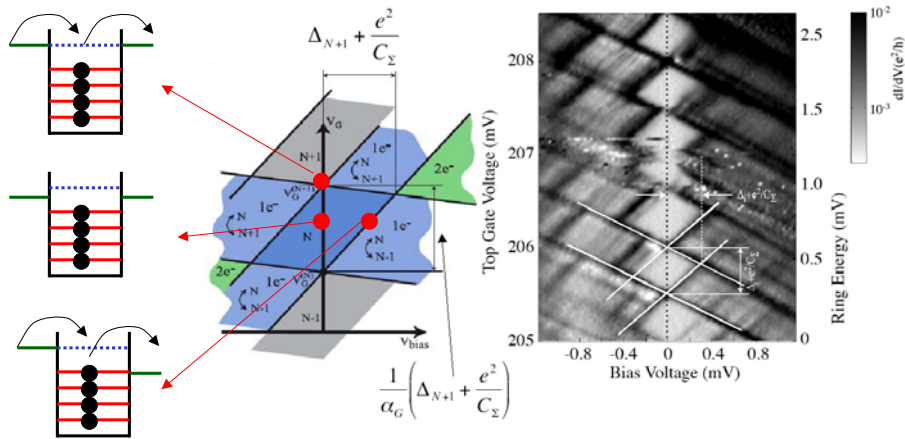
On voit donc apparaître des sauts



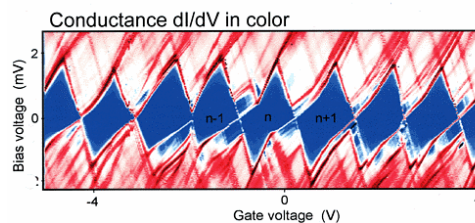
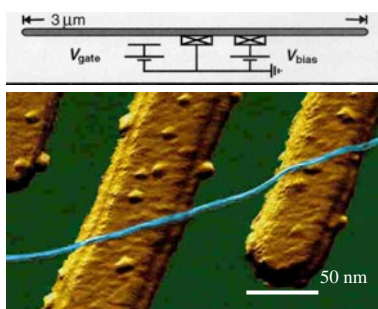
Marches (escalier) de Coulomb

Diamants de Coulomb

La signature qu'un transistor est à 1 électron se trouve dans la représentation 2D de la conductance $G=dI/dV_b$ en fonction de V_G et V_{bias} . On voit alors apparaître les **diamants de Coulomb** caractéristiques du SET.

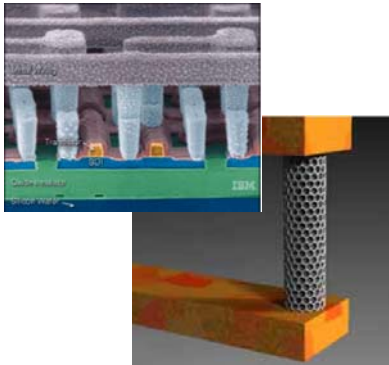


Les nanotubes peuvent aussi être des boîtes quantiques et des transistors à 1 e !

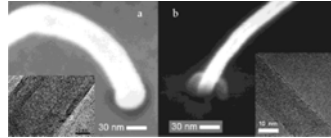


Individual single wall carbon nanotubes as quantum wires
 Tans J., Devoret M., Dai H., Thess A. Smalley R., Geerligs L., Dekker C.
 Nature 386, 474 (1997)

Alors ? VIA (Infineon@)

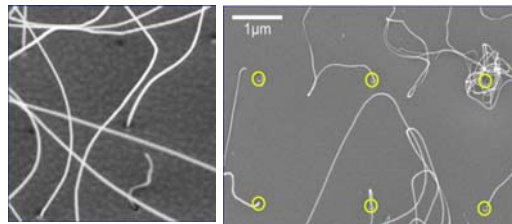
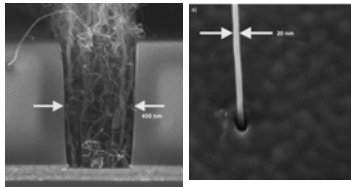


CCVD Fer, H₂/C₂H₂ à 700°C sur SiO₂



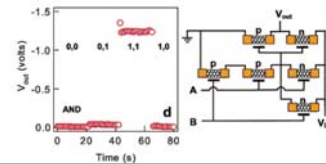
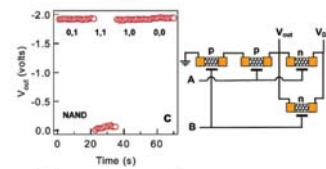
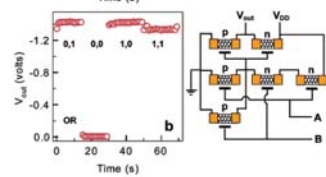
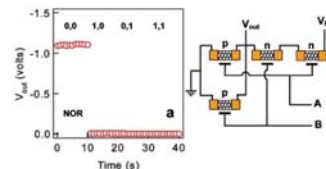
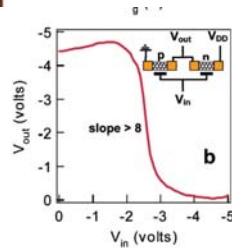
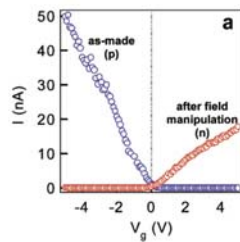
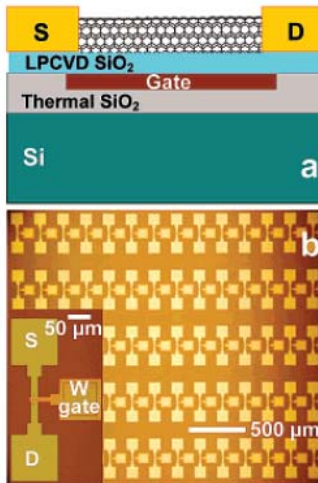
Duesberg et al., Nano Lett, 3, 257 (2003)

Réseau régulier et rempli !!



Graham et al., Small, 1, 382 (2005)

Alors ? Circuits logiques



Javey et al, Nano Lett. 2, 929 (2002)
(tubes créés in situ (CVD), post-litho)