

Transport électronique couplé à la
microscopie en champ proche des transistors
à nanotube de carbone :
Application à la détection de charges

THESE

présentée à l'Université des Sciences et Technologies de Lille
pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université
Spécialité : Micro et Nanotechnologies, acoustique et
télécommunications

par

David BRUNEL

Soutenue le **15 décembre 2008** devant le jury composé de :

Rapporteurs :	Joël CHEVRIER Stéphan ROCHE
Membres :	Annick LOISEAU Gilles DAMBRINE Christophe DELERUE Vincent DERYCKE Lionel PATRONE
Directeur de thèse :	Thierry MELIN

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué à l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie dirigé par M. Alain Cappy.

Tout d'abord, je tiens à remercier les membres de mon jury de thèse pour m'avoir fait l'honneur de leurs présences : Monsieur Gilles Dambrine, président du jury, Messieurs Joël Chevrier et Stéphan Roche, rapporteurs de ce travail, Madame Annick Loiseau, Monsieur Vincent Derycke, Monsieur Lionel Patrone et Monsieur Christophe Delerue, examinateurs.

Je souhaite remercier chaleureusement mon directeur de thèse, Monsieur Thierry Mélin qui, par sa patience, sa pédagogie, son écoute, son soutien et ses conseils, a fait de ma première expérience de recherche un moment exceptionnel. J'ai beaucoup appris de lui, et travailler avec lui est un réel bonheur. Un grand merci chef pour tout.

Ce travail de thèse a impliqué la participation de personnes dont l'expérience et les compétences en microscopie champ proche ont permis d'avancer dans la bonne direction : Merci à Dominique Deresmes, Heinrich Diesinger et Jean-Philippe Nys.

La force de l'IEMN est d'avoir beaucoup de recherches différentes concentrées au même endroit, c'est pourquoi les échanges scientifiques ont été enrichissants : Merci à Kamal Lmimouni, Stéphane Lenfant, Stéphane Pleutin, Dominique Vuillaume, Ludger Wirtz, Christophe Delerue, Nicolas Clément, David Guérin, David Troadec, Emmanuel Dubois, Guilhem Larrieu et Djamila Hourlier.

Des remerciements tout particulier à Florence Senez, qui par sa gentillesse et son dévouement, rend nos tâches administratives beaucoup plus faciles.

Ces trois années ont filé à toute vitesse car l'environnement de travail était des plus agréables et chaleureux, je tiens à remercier mes collègues du laboratoire devenus aussi mes amis : Mariusz Zdrojek (et Karina), Yannick Coffinier, Sebastien Janel (et Mélanie),

Francois Vaurette, Elisabeth Galopin, Marcin Marczak, Lukasz Borowik, Marc Ternisien, Paolo Actis, Maël Manesse et Nicolas Breil.

Merci à Renaud Leturcq, pour m'avoir accueilli chez lui et ainsi permis de finaliser l'écriture de ma thèse dans des conditions optimales.

A mes enseignants de l'ISEN Toulon qui m'ont soutenu dans mon aventure lilloise : Un grand merci à Monsieur Bernard Petitprez ainsi qu'à messieurs Goguenheim et Bravaix.

A mes amis qui m'ont soutenu également pendant ma thèse : A Killian Sinnott (et ses parents Brandon et Carmen ainsi qu'à Roos), Edith Kussener (et Jean-Christophe), Angélique Randon, Aubert de Liedekerke, Jean-Bernard Chapoton, Nicolas Bigand (et Caroline), Olivia Félici et Julien Pérez.

Il a fallu partir loin de mon Sud pour effectuer cette thèse. A ceux qui m'ont toujours épaulé et conseillé dans mes choix, sans qui je ne saurais jamais arrivé où j'en suis maintenant, à ma maman et à mon papa ainsi qu'à mon frère Christophe (et Véro).

A celle qui m'a rejoint sur la route sans plus la quitter et qui fait aujourd'hui mon bonheur, à Valeria.

Voilà, c'est la fin d'un cycle, on the road again, j'ai trouvé mon métier. Chercheur.

David BRUNEL
Bologna (Italy), Janvier 2009



*Je sais pourquoi tant de gens aiment couper du bois,
C'est une activité où l'on voit tout de suite le résultat.*
A. Einstein

Table des matières

1	Introduction	3
1.1	Les nanotubes de carbone	3
1.1.1	Propriétés structurales	3
1.1.2	Structure électronique	5
1.2	Les transistors à nanotube	10
1.2.1	Les premiers transistors à effet de champ	10
1.2.2	Le transistor à barrière Schottky	11
1.2.3	Performances des CNTFETs	15
1.2.4	Le transport balistique dans les nanotubes	16
1.3	Caractérisation des nanotubes par microscopie champ proche	19
1.3.1	Imagerie électrostatique de nanotubes polarisés (ac-EFM)	20
1.3.2	Imagerie des effets de grille locale (SGM)	21
1.3.3	Imagerie des potentiels de surface (KFM)	22
1.4	Les mémoires non volatiles à base de nanotubes	26
1.4.1	Mémoires basées sur les propriétés mécaniques des nanotubes	26
1.4.2	Mémoires basées sur les propriétés électriques des nanotubes	26
1.4.3	Détection d'électrons uniques par un transistor à nanotube	29
1.5	Conclusion	30
2	Fabrication des dispositifs	33
2.1	Introduction au FIB	33
2.1.1	Principe de fonctionnement	33
2.1.2	Les applications d'un FIB	34
2.1.3	Principe de dépôt de métal par FIB	35
2.2	Etude des matériaux déposés par FIB	37
2.2.1	Résistivité des matériaux déposés	37
2.2.2	Caractérisation du matériau déposé par IBID	38
2.2.3	Caractérisation du matériau déposé par EBID	41
2.2.4	Conclusion de la connexion par FIB	45

2.3	Connexion de nanotubes de carbone par lithographie e-beam	45
2.3.1	Principe d'un dépôt de métal par lithographie e-beam	45
2.3.2	Préparation des substrats	46
2.3.3	Dépôt de nanotubes	47
2.3.4	Alignement de contacts sur nanotubes localisés	49
2.4	Caractérisation des CNTFETs	49
2.4.1	Principe des mesures électriques	50
2.4.2	Les nanotubes de carbone monoparois semiconducteurs	50
2.4.3	Les nanotubes de carbone monoparois métalliques	51
2.5	Conclusion	52
3	Couplage Transport/KFM	55
3.1	Protocoles expérimentaux	56
3.1.1	Montage expérimental	56
3.1.2	Procédure d'exploitation des caractéristiques de transfert	56
3.1.3	Procédure d'exploitation des images KFM	58
3.2	Imagerie KFM d'un CNTFET polarisé	62
3.2.1	Détection de la tension de polarisation	62
3.2.2	Calcul des résistances effectives du dispositif	64
3.2.3	Détection des potentiels issus du dispositif	66
3.3	Détection de charges hors-équilibre par un CNTFET	69
3.3.1	Principe des injections de charges	70
3.3.2	Détection par les mesures de transport	71
3.3.3	Imagerie KFM de la réponse aux injections de charges	74
3.3.4	Modèle qualitatif du mécanisme de détection de charges	77
3.3.5	Calibrage de l'imagerie KFM au transport	78
3.3.6	Sensibilité des nanotubes comme détecteurs de charges	80
3.4	KFM sous ultravide	84
3.4.1	Mise en place expérimentale	84
3.4.2	Caractérisation électrique sous ultra-vidé	85
3.4.3	Imagerie sous ultra-vidé	86
3.5	Conclusion	88
4	Phénomènes de résonance périodique associés au transport	91
4.1	Mécanismes de diffusion dans les CNTFETs	92
4.2	Résonances phonons dans les nanotubes suspendus	94
4.3	Résonances phonons dans les CNTFETs en régime de conduction tunnel bande-à-bande.	96
4.4	Phénomènes oscillatoires dus aux injections de charges	98

4.4.1	Mise en évidence de phénomènes d'oscillations périodiques	98
4.4.2	Analyse de l'amplitude des oscillations	100
4.4.3	Analyse des histogrammes dans le cadre d'un modèle Franck-Condon	102
4.4.4	Modèle possible et discussion	103
4.5	Conclusion	105
A	Eléments complémentaires par EFM	109
A.1	Principe de l'EFM	109
A.2	Détermination du signe des charges sur le nanotube	111
A.2.1	Détermination du signe des charges le long du nanotube SC1	111
A.2.2	Détermination du signe des charges le long du nanotube SC2	112

Table des figures

1.1	Les formes allotropiques du carbone	4
1.2	Nanotubes mono et multiparois	4
1.3	Image STM d'un nanotube	5
1.4	Liaisons σ et π	6
1.5	Réseau de Bravais et première zone de Brillouin	7
1.6	Bandes π et π^*	8
1.7	Sous-bandes 1D d'un nanotube de carbone	9
1.8	Singularités de Van Hove	9
1.9	Configurations backgate et topgate	10
1.10	Le TUBEFET de S.J. Tans et son modèle Diode BARITT, 1998	11
1.11	Caractérisation électrique d'un CNTFET de type p de R. Martel, 1998	12
1.12	Barrière Schottky avec et sans oxygène	13
1.13	CNTFET ambipolaire	13
1.14	Modulation des résistances de contact	14
1.15	Fonctionnement d'un CNTFET à barrière Schottky	15
1.16	Performances des CNTFETs	16
1.17	Schéma d'un conducteur unidimensionnel	18
1.18	CNTFET balistique	19
1.19	Principe du SGM et de l'ac-EFM	20
1.20	Nanotubes imagés par ac-EFM	21
1.21	Nanotube semiconducteurs imagés par ac-EFM	22
1.22	Nanotube semiconducteur imagé par ac-EFM et SGM	23
1.23	Schéma de fonctionnement de la microscopie à force de Kelvin	24
1.24	CNTFET imagé par KFM	25
1.25	Mémoire NRAM à nanotubes	27
1.26	Mémoire non-volatile à nanotube, M.S. Führer, 2002	28
1.27	Mémoire non-volatile à nanotube, Radosavljevic, 2002	28
1.28	Mémoire non-volatile à base d'un CNTFET et de nanoparticules d'or	29
1.29	Détection de charges avec un CNTFET, Marty, 2006	30

1.30	Détection de charge unique avec un CNTFET, Gruneis, 2007	30
2.1	Photographie d'un microscope dual FIB	34
2.2	Colonne MEB verticale, colonne FIB inclinée	34
2.3	Lift-off d'une préparation TEM	34
2.4	Gravure ultime par FIB	34
2.5	Nanotube contacté par FIB, Ebessen, 1996	35
2.6	Schéma de principe du dépôt de métal par FIB	36
2.7	Dépôts EBID et IBID	38
2.8	Mesures de la résistance des auréoles issues du dépôt IBID	39
2.9	C-AFM sur une auréole conductrice issue du dépôt par IBID	40
2.10	KFM sur une auréole conductrice issue du dépôt par IBID	41
2.11	Mesures de la résistance des auréoles issues du dépôt EBID	42
2.12	Résistivité du matériau déposé par EBID en fonction de sa section	43
2.13	Mesure 4 pointes sur nanotube connecté par EBID	44
2.14	Procédé de lithographie e-beam	46
2.15	Échantillon de base pour la dispersion de nanotubes	47
2.16	Topographie AFM d'un SWCNT à proximité d'un marqueur	48
2.17	Image AFM d'un CNTFET made in IEMN	49
2.18	Schéma des mesures électriques d'un transistor à nanotube.	50
2.19	Caractérisation de nanotubes semiconducteurs	51
2.20	Caractérisation de nanotubes semiconducteurs	51
3.1	Montage expérimental de la mesure de transport couplé champ proche . . .	56
3.2	Hystérésis d'un CNTFET	57
3.3	Principe de mesures de transport	58
3.4	Schéma de l'imagerie KFM	59
3.5	Principe de mesures KFM	61
3.6	Image KFM d'un nanotube polarisé	62
3.7	Schéma capacitif de la détection KFM	63
3.8	Caractéristique de transfert du nanotube SC2	64
3.9	Images KFM du transistor SC2 dans les états passant et bloqué	65
3.10	Images KFM du transistor SC2 pour plusieurs tensions de grille	67
3.11	Potentiels de surface détectés en fonction du potentiel de grille	68
3.12	Schéma de principe d'une injection de charges locales à proximité d'un nanotube	70
3.13	Image KFM d'une injection de charges locales à proximité d'un CNTFET .	71
3.14	Réponse d'une injection locale de charges sur le transport du nanotube SC1	72
3.15	Réponse d'une injection locale de charges sur le transport du nanotube SC2	73
3.16	Images KFM de la réponse du transistor SC2 à une injection locale de charges	75

3.17	Images KFM de la réponse du transistor SC1 à une injection locale de charges	76
3.18	Modèle qualitatif du mécanisme de la réponse du nanotube de carbone soumis à une injection de charges locales à proximité	78
3.19	Réponse électrostatique du nanotube de carbone aux injections de charges en fonction de la réponse électrique.	79
3.20	Sensibilité de détection de charges	82
3.21	Photographie du microscope à force atomique sous ultra vide Omicron™ . .	84
3.22	Caractéristiques de transfert d'un nanotube sous air et sous ultra-vide . . .	85
3.23	Images KFM sous ultra-vide	86
3.24	Potentiels de surface d'un CNTFET sous ultra-vide	87
4.1	Mise en évidence de la diffusion du transport dans un CNTFET par phonons acoustiques	92
4.2	Simulation numérique de la diffusion par phonons acoustiques dans un nanotube métallique	93
4.3	Simulation numérique de la diffusion par phonons acoustiques dans un nanotube semiconducteur	93
4.4	Génération/absorption de phonons par STM dans un nanotube	94
4.5	Modèle de Franck-Condon	95
4.6	Interaction électron-phonon dans un nanotube suspendu	96
4.7	Transport bande-à-bande dans un CNTFET	97
4.8	Transport bande-à-bande assisté par phonons optiques	97
4.9	Phénomènes oscillatoires dus aux injections de charges	99
4.10	Répartition aléatoire des phénomènes oscillatoires dans le transport du nanotube SC1	101
4.11	Distributions de phonons par des probabilités totales d'avoir émis N phonons sur les N_{diff} sites possibles	103
4.12	Structure de bandes d'un CNTFET avec diffusion par phonons optiques . .	104
A.1	Principe de l'EFM	110
A.2	Nanotube SC1 imagé par EFM	111
A.3	Nanotube SC2 imagé par EFM	113

Introduction Générale

Tout commence le 29 décembre 1959 au meeting annuel de l'*American Physical Society* à Berkeley, lorsque Richard Feynman prononce dans son discours la désormais célèbre phrase : “There is plenty of room at the bottom” et pour laquelle il exprime son désir d’écrire l’encyclopédie Brittanica sur une tête d’épingle. Le discours du grand physicien est considéré comme le texte fondateur des nanosciences et nanotechnologies. Mais à cette époque où la technologie Planar émergeait sur silicium avec une taille de transistor de l’ordre du micron, l’idée de pouvoir voir ou toucher quelques atomes était encore bien difficile à imaginer. En 1965, Gordon Moore énonce une loi technologique (La Loi de Moore) selon laquelle le nombre de transistors par circuit de même taille double tous les 12 mois. Quand on regarde cette loi sur un graphique, on s’aperçoit que la taille d’un transistor doit atteindre 20 nm (1 nm=1 milliardième de mètre) à l’horizon 2012. Richard Feynman était donc un visionnaire qui avait compris que la technologie qui visait à réduire les dimensions du transistor (approche *Top-Down*) conduisait à une limite physique et qu’il fallait donc concevoir une autre approche : celle de manipuler l’atome pour en faire un composant et remonter vers le circuit. C’est ce qu’on appelle l’approche *Bottom-Up*.

Il faudra malgré tout attendre l’invention du microscope à effet tunnel (STM) en 1982 par Binnig et Rohrer [1] qui leur valut le prix Nobel de Physique en 1986 pour obtenir les premières images de surfaces métalliques à l’échelle de l’angström. C’est en 1986 que fut inventé le premier microscope à force atomique (AFM) par Binnig et Quate [2] dont le principe rappelle celui du STM et avec lequel il est possible de mesurer des forces entre une pointe et une surface isolante et d’en reconstituer la topographie avec une résolution latérale de 50Å. L’imagerie de dispositif électronique en fonctionnement devient alors possible.

Mais quels dispositifs à imager ?

C’est en 1991 que Sumio Iijima découvre dans son microscope en transmission une molécule à base de carbone sous une forme tubulaire que l’on appelle le nanotube de carbone [3]. Cette molécule aux propriétés remarquables et aux dimensions d’un système quantique 1D est un candidat potentiel très sérieux pour remplacer le silicium. En 1998,

le transistor à base de nanotube (CNTFET) fait son apparition [4] et ses performances sont remarquables, Feynman avait raison.

Cette thèse a pour objet l'étude expérimentale des propriétés de transport électronique couplée à la microscopie à force de Kelvin des transistors à nanotubes de carbone et leur utilisation comme détecteur de charges. En effet, il a été montré qu'un CNTFET pouvait être utilisé comme un détecteur de charges d'excellente sensibilité [5–7]. Nous nous intéressons donc à l'imagerie des mécanismes de détection de charges par les nanotubes de carbone.

Pour aborder ces résultats, nous présentons d'abord dans un premier chapitre les nanotubes de carbone, leurs propriétés structurales et électroniques. Ensuite, nous expliquons le principe de fonctionnement d'un CNTFET et l'évolution de la compréhension des mécanismes pour arriver à la fabrication du détecteur de la charge unique.

Dans un second chapitre, nous expliquons les technologies mises à notre disposition pour la fabrication de CNTFET avec une étude sur la faisabilité de contacts par dépôt direct de platine à l'aide d'un microscope à faisceau d'ions focalisés. Les limitations de cette technique nous ont conduit à fabriquer nos dispositifs par la voie classique de lithographie e-beam dont nous donnons les paramètres de fabrication.

Nous présentons dans un troisième chapitre l'étude de détection électrique de charges injectées par la pointe AFM à proximité du nanotube corrélées à l'imagerie de force de Kelvin (KFM). Nous observons par les mesures électriques un effet de grille opposé à celui attendu et qui est confirmé par une détection KFM. Les mécanismes de détection de charges par KFM sont analysés ainsi que la sensibilité des transistors à nanotube en tant que détecteur de charges.

Enfin, nous décrivons l'apparition d'effets de résonances dans les caractéristiques de transfert des transistors après injections de charges. Ces effets apparaissent avec une périodicité de potentiel électrostatique pour le nanotube de 160 ± 30 meV et sont discutés en terme d'effet tunnel inélastique lors de l'injection des porteurs dans le CNTFET.

Chapitre 1

Introduction

Ce manuscrit de thèse démarre par la présentation des propriétés structurales et la structure de bandes des nanotubes de carbone. L'existence de nanotubes de carbone semi-conducteurs permet la fabrication de transistors à effet de champ, appelés CNTFETs (*Carbon Nanotube Field Effect Transistors*). Dans ce chapitre, nous présentons les premiers nanotubes connectés ainsi que l'évolution du modèle utilisé pour la compréhension du fonctionnement des CNTFETs.

Ensuite, nous proposons une brève revue sur les techniques expérimentales d'imagerie électrique de CNTFETs, afin de présenter dans son contexte la microscopie à force de Kelvin (ou KFM pour *Kelvin Force Microscopy*), technique que nous avons utilisée dans notre étude.

Enfin, nous montrons en quoi les transistors à nanotubes de carbone sont d'excellents candidats pour l'électronique du futur en ce qui concerne les applications de mémoires non-volatiles ou détecteurs de charges.

1.1 Les nanotubes de carbone

1.1.1 Propriétés structurales

Les nanotubes de carbone ont été découverts en 1991 par Sumio Iijima [3]. Nommés alors microtubules hélicoïdaux de carbone graphitique, ils sont une forme filamenteuse du fullerène découvert en 1985 par Kroto et al. [8], le célèbre C_{60} (voir figure 1.1). Les nanotubes existent sous deux formes principales : les nanotubes monoparois [figure 1.2(a)] et les nanotubes multiparois [figure 1.2(b-d)]. Un nanotube multiparois est composé de nanotubes de carbone monoparois assemblés coaxialement et séparés d'une distance interfeuillet d'environ 0.34 nm. Le diamètre d'un nanotube monoparois est compris entre 0.6 et 1.6 nm pour plusieurs micromètres de longueur. Ces dimensions sont par ailleurs du

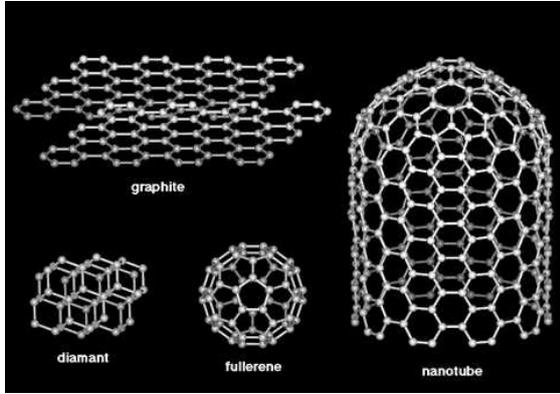


FIG. 1.1 – Structure allotropique du carbone. (figure issue de [9]).

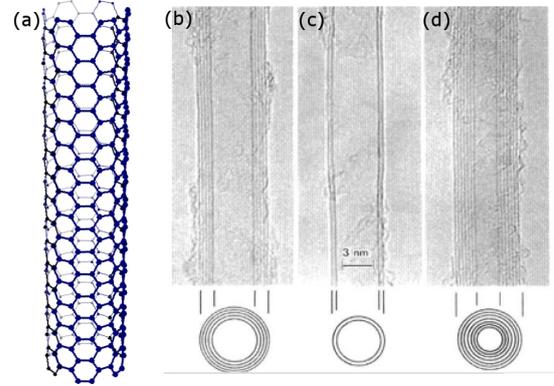


FIG. 1.2 – (a) Image d'art d'un nanotube mono-paroi. (b-d) Image TEM de nanotubes multiparois à (b) 5 parois (c) 2 parois et (d) 7 parois.

même ordre de grandeur que celles d'un brin d'ADN. Comme le montre la figure 1.1, les nanotubes de carbone présentent d'évidentes parentés avec la structure de graphite. La structure atomique du nanotube s'obtient en considérant un feuillet de graphite (appelé graphène) roulé sur lui-même de façon à obtenir un cylindre.

La description de la structure cristallographique [voir figure 1.3(A)] du nanotube de carbone se fait par l'étude du mode d'enroulement de la feuille de graphène. L'enroulement est défini par un vecteur \overrightarrow{OC} dans le plan de graphène, correspondant à la superposition de deux hexagones une fois le nanotube replié.

En choisissant comme direction de référence une direction qui s'appuie sur un côté d'un hexagone, on définit l'angle d'enroulement, comme l'angle entre l'axe du cylindre et cette direction de référence. Cet angle, appelé hélicité θ , varie de 0° à 30° compte tenu de la symétrie du réseau hexagonal et permet de classer toutes les configurations possibles en trois catégories appelées chaise (armchair), zigzag et chirale. Les tubes zigzag et chaise ont une hélicité égale à 0° et 30° respectivement. Pour ces deux types de tubes, les hexagones de la partie supérieure du tube ont la même orientation vis-à-vis de l'axe que ceux de la partie inférieure : ils sont dit non-chiraux. Cette propriété n'est pas vérifiée pour les tubes chiraux.

En considérant les vecteurs de base (\vec{a}_1, \vec{a}_2) dans le plan de graphène, le vecteur d'enroulement \overrightarrow{OC} s'écrit sous la forme :

$$\overrightarrow{OC} = \vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \text{ avec } (n,m) \in \mathbb{N} \times \mathbb{N} \neq (0,0) \quad (1.1)$$

Les nanotubes armchair, zig-zag et chiraux se définissent alors respectivement par les vecteurs (n,n) , $(n,0)$ et (n,m) . La détermination de ces entiers naturels permet alors le

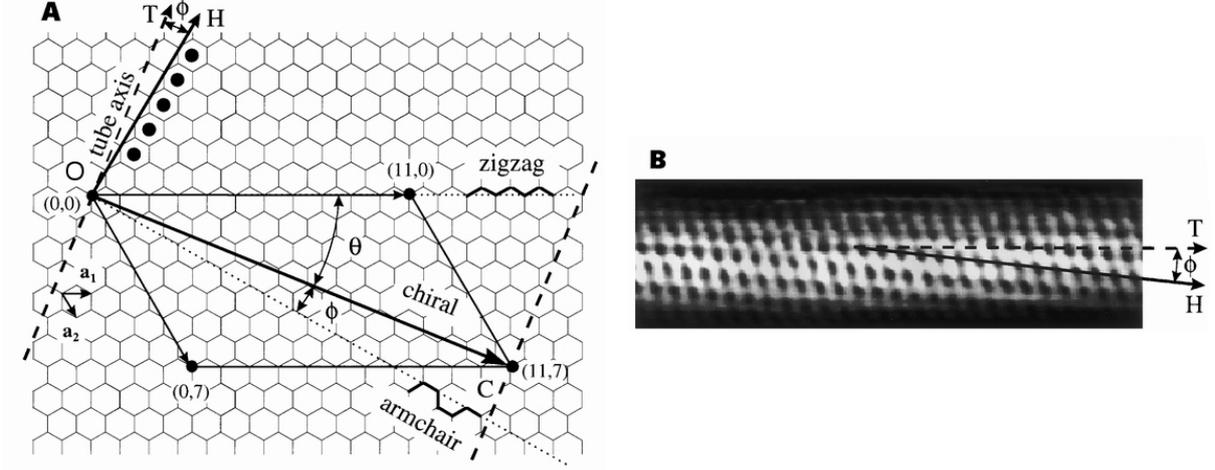


FIG. 1.3 – A : Principe d’enroulement d’un feuillet de graphène. Le plan de graphène s’enroule suivant le vecteur \vec{C} dit de chiralité. B : Détermination de l’angle ϕ d’un nanotube de carbone par imagerie à effet tunnel (STM). (Figure adaptée de [10])

calcul de diamètre du tube d_{NT} et de l’angle chiral θ définis par :

$$d_{NT} = \frac{\|\vec{C}\|}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a_{C-C}\sqrt{m^2 + nm + n^2}}{\pi} \quad (1.2)$$

avec $a_{C-C} = 1.421\text{Å}$ la distance entre deux atomes de carbone dans le graphite. et

$$\theta = \arctan\left(\frac{\sqrt{3}m}{m + 2n}\right) \quad (1.3)$$

Wildöer *et al.* [10] présentent en 1998 l’imagerie d’un nanotube de carbone par microscopie à effet tunnel (ou STM pour *Scanning Tunneling Microscopy*) dans laquelle il est possible de relever directement l’angle ϕ tel que dans la figure 1.3(B) qui permet de calculer l’angle de chiralité θ .

1.1.2 Structure électronique

Dans ce paragraphe, nous présentons l’essentiel de la structure électronique des nanotubes de carbone. Pour plus de détails et d’équations, le lecteur pourra se référer à la revue *Electronic and transport properties of nanotubes* [11] de Jean-Christophe Charlier, Xavier Blase et Stephan Roche, publiée dans *Reviews of Modern Physics* ou encore au livre *Understanding Carbon Nanotubes, From basics to applications* d’Annick Loiseau, Pascale Launois, Pierre Petit, Stephan Roche et Jean-Paul Salvetat, paru aux éditions Springer [12].

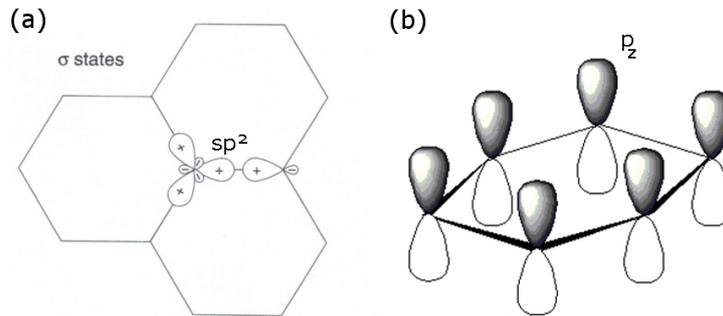


FIG. 1.4 – (a) Liaisons σ d'un plan de graphène. (b) Orbitales p d'un plan de graphène.

Du carbone au graphène

De symbole C, de la famille des cristallogènes, de numéro atomique 6, de masse volumique 2.2 g.cm^{-3} et de masse atomique 12.0107, il est le 12^{ème} élément le plus abondant. Le carbone comporte quatre électrons sur sa couche externe ($2s^2 2p^2$). Il peut former de multiples liaisons carbone-carbone par hybridation de ses orbitales : sp , sp^2 (graphite) ou sp^3 (diamant). Cette particularité explique la multitude de composés à base de carbone dont l'étude constitue la chimie organique. Pour comprendre la structure électronique d'un nanotube de carbone, il faut d'abord présenter la structure électronique du graphène.

Un plan de graphène consiste en un réseau bidimensionnel d'atomes de carbone qui forme une structure de type nid d'abeilles. L'orbitale hybride sp^2 est dans le plan Oxy et l'orbitale p_z est normale à ce plan. Les orbitales hybrides sp^2 correspondent à des liaisons fortes σ [voir figure 1.4(a)], responsables des propriétés de cohésion de la molécule. En revanche, les orbitales p_z [voir figure 1.4(b)], lorsqu'elles se recouvrent deux à deux, donnent une liaison π et contrôlent les propriétés électroniques en créant un nuage électronique normal au plan de graphène.

La maille du réseau de Bravais, représentée dans la figure 1.5(a) est définie par les deux vecteurs de base \vec{a}_1 et \vec{a}_2 et contient deux atomes de carbone. La figure 1.5(b) décrit le réseau réciproque défini par les vecteurs \vec{b}_1 et \vec{b}_2 ainsi que sa première zone de Brillouin.

En notant $a_{C-C} = 1.42 \text{ \AA}$ la distance entre deux atomes de carbone, puis $a = a_{C-C} \sqrt{3} = 2.46 \text{ \AA}$, les vecteurs du réseau de Bravais et du réseau réciproque sont :

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} a \right), \vec{a}_2 = \left(-\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} a \right) \quad (1.4)$$

et

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \right), \vec{b}_2 = \left(-\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \right) \quad (1.5)$$

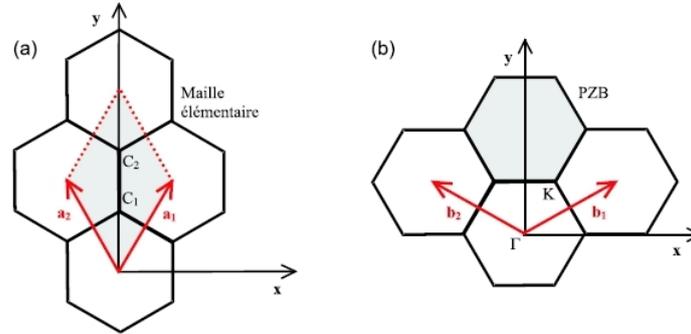


FIG. 1.5 – (a) Réseau direct d'un feuillet de graphène. \vec{a}_1 et \vec{a}_2 sont deux vecteurs de base du réseau. La partie grisée hexagonale représente une maille élémentaire, elle contient deux atomes de carbone C_1 et C_2 . (b) Réseau réciproque associé dont \vec{b}_1 et \vec{b}_2 sont deux vecteurs de base. La partie grisée hexagonale représente une première zone de Brillouin (PZB). On définit les points de haute symétrie Γ et K .

Les atomes de carbone dans le graphène sont constitués de trois orbitales hybridées sp^2 dans le plan. Comme il y a deux atomes par maille, ces orbitales vont donner naissance à six bandes d'énergie. Trois seulement sont totalement remplies et les trois autres sont trop éloignées du niveau de Fermi et ne participent donc pas aux propriétés de conduction. Pour le calcul de la structure de bandes, on ne considère que les électrons provenant des orbitales p_z . Le calcul de l'Hamiltonien dans le modèle des liaisons fortes donne la relation de dispersion suivante :

$$E(\vec{k}) = \pm \sqrt{1 + 4 \cos^2 \left(\frac{a}{2} k_x \right) + 4 \cos \left(\frac{\sqrt{3}a}{2} k_y \right) \cos \left(\frac{a}{2} k_x \right)} \quad (1.6)$$

Cette relation de dispersion nous permet de tracer les deux bandes symétriques π (E_k positif) et π^* (E_k négatif) du graphène, représentée en figure 1.6. Ces deux bandes sont reliées par les six extrémités coniques qui forment la surface de Fermi et qui correspondent aux six points K de la première zone de Brillouin. Il n'y a donc pas de bande interdite pour le graphène au niveau de Fermi. Cependant, le graphène n'est pas classé comme un métal car la densité d'états aux points K est nulle. Le graphène est classé comme un semi-métal.

Du graphène au nanotube de carbone

La transition du graphène au nanotube de carbone est décrite par le vecteur \vec{C} , dépendant directement du choix de (n, m) que l'on a introduit précédemment. Lorsque

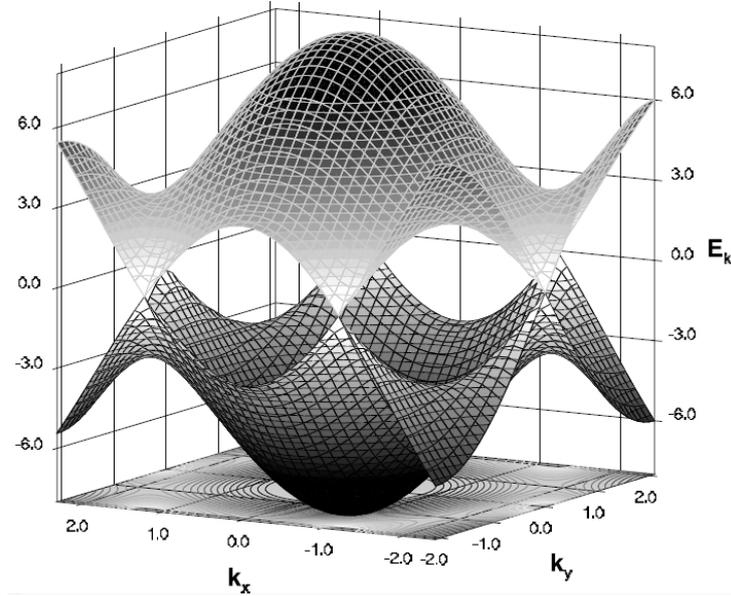


FIG. 1.6 – Représentation graphique des bandes π du graphène. (Figure adaptée de [13])

le tube se forme, seuls des niveaux discrets d'énergie sous forme de sous-bandes 1D perpendiculaires au vecteur \vec{C} sont autorisés dans le plan du graphène (voir figure 1.7). Ceci impose les conditions périodiques aux limites sur le vecteur d'onde transverse \vec{k}_\perp telles que :

$$\vec{C} \cdot \vec{k}_\perp = 2\pi p \quad (p \text{ entier}) \quad (1.7)$$

Cette condition revient à découper la première zone de Brillouin de la structure de bandes du graphène un ensemble de droites perpendiculaires à \vec{C} et espacées de :

$$|\Delta \vec{k}_\perp| = \frac{2\pi}{C} = \frac{2\pi}{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (1.8)$$

Ainsi, lorsqu'une sous-bande inclut le point K, le système est un métal avec une densité d'état non-nulle au niveau de Fermi. Lorsque le point K n'est pas inclus, il s'agit d'un système semiconducteur avec différentes tailles de bandes interdites.

Un exemple pour différentes chiralités de nanotubes de carbone est donné en figure 1.7. À gauche est représenté la zone de Brillouin et les points Γ et K, le vecteur \vec{C} est le vecteur de chiralité. Les sous-bandes 1D se placent perpendiculairement au vecteur \vec{C} suivant le vecteur d'onde transverse \vec{k}_\perp . À droite, nous avons trois exemples d'orientation de sous-bandes 1D pour différentes chiralités.

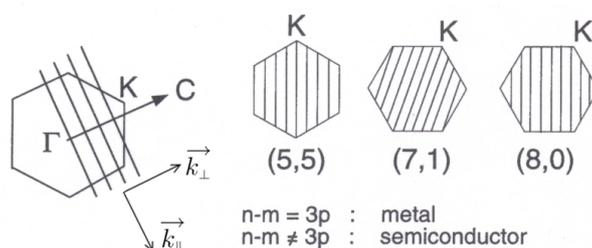


FIG. 1.7 – Zone de Brillouin de nanotube (5,5), (7,1) et (8,0), les sous-bandes se placent perpendiculairement au vecteur \vec{C} de chiralité (Figure adaptée de [12])

Densité d'états dans les nanotubes de carbone

Pour terminer cette brève présentation de la structure électronique des nanotubes de carbone, nous présentons maintenant la densité d'états tout à fait originale des nanotubes de carbone. Dans les systèmes 1D, la densité d'états aux démarrages des sous-bandes 1D est proportionnelle à $1/\sqrt{E}$. Ainsi, ces divergences apparaissent sous formes de pics, ce sont les singularités de Van Hove. Nous donnons des exemples de densités d'états pour les chiralités mentionnées en figure 1.7 et les traçons en figure 1.8. Le tube (5,5) est métallique avec une densité d'états non-nulle autour du niveau de Fermi. En regardant au niveau de Fermi du nanotube (7,1), on peut apercevoir un gap très fin. A 300K, ce tube est considéré comme métallique. Et enfin, Le tube (8,0) est un semiconducteur à “grand gap”, car on peut voir que la densité d'états est nulle autour du niveau de Fermi.

Les singularités de Van Hove de la densité d'états de nanotubes sont observables expérimentalement par microscopie à effet tunnel en mesurant le courant tunnel entre la pointe STM et la surface et en traçant la caractéristique (dI/dV) en fonction de V [10].

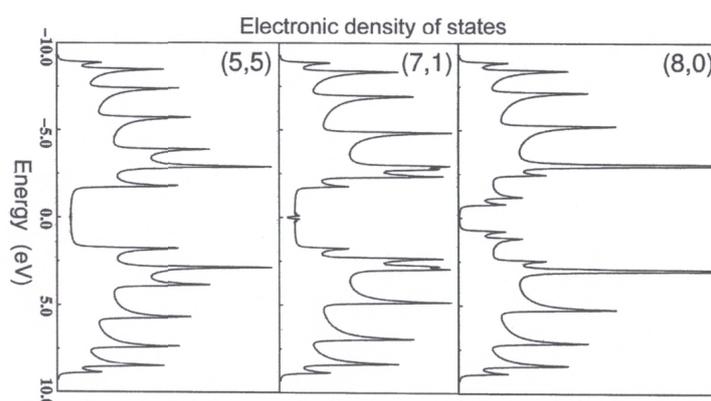


FIG. 1.8 – Densités d'états de nanotubes (5,5), (7,1) et (8,0) dont les zones de Brillouin sont décrites en figure 1.7. (Figure adaptée de [12])

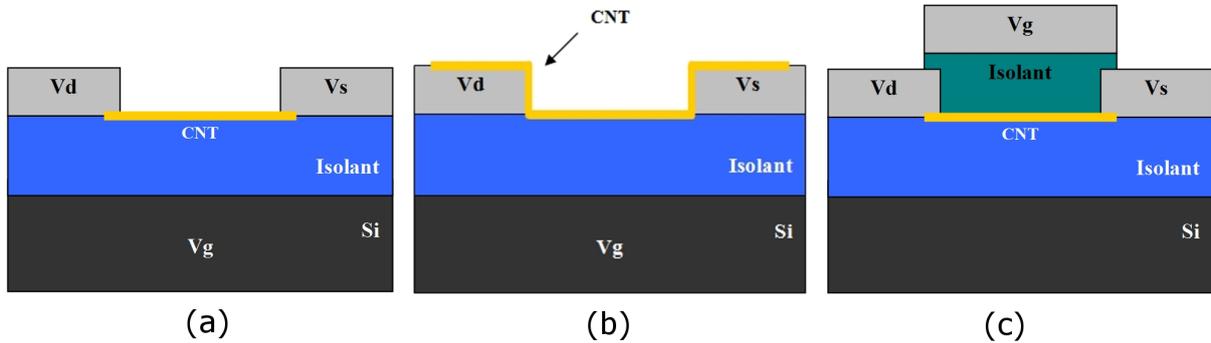


FIG. 1.9 – (a-b) Géométrie backgate avec soit (a) les électrodes déposées sur le nanotube soit (b) le nanotube de carbone déposé sur des électrodes pré lithographiées. Le potentiel de grille est appliquée sur la face arrière du substrat. (c) Géométrie topgate : l'électrode de grille est déposée sur le dispositif, séparé par une couche isolante.

1.2 Les transistors à nanotube

Dans cette section, nous présentons les transistors à nanotube de carbone, mis en évidence en 1998, et nous retraçons les évolutions dans ce domaine depuis la dernière décennie. Cette revue n'est pas exhaustive, le lecteur pourra se reporter aux auteurs suivants pour des revues plus détaillées : Tobias Dürkop de l'université du Maryland dans sa revue sur les nanotubes de carbone à haute mobilité [14] et Phaedon Avouris d'IBM Research Division dans un article de revue sur l'électronique à base de nanotubes autour des circuits logiques [15, 16].

1.2.1 Les premiers transistors à effet de champ

Pour la bonne compréhension de ce qui va suivre, nous explicitons tout d'abord les technologies employées et la définition des géométries backgate et topgate des transistors à nanotubes de carbone respectivement illustrées en figure 1.9(a-b) et 1.9(c). Plus précisément dans la configuration backgate, les électrodes peuvent être déposées sur le nanotube [fig. 1.9(a)] ou alors le nanotube de carbone peut être déposé sur les électrodes [fig. 1.9(b)].

C'est en 1997 que Bockrath *et al.* [17], de l'Université de Californie à Berkeley, réalisent les premiers contacts électriques sur un nanotube de carbone d'un diamètre de 1.4 nm. Il s'agissait d'un nanotube contacté par des électrodes en chrome/or (3 nm/50 nm) séparés de 200 à 500 nm [type fig. 1.9(a)], le transistor étant utilisé en configuration backgate. Les mesures en basse température effectuées sur cette structure montrent l'observation du chargement à un électron des niveaux d'énergie quantifiés dans les nanotubes.

La même année, Tans *et al.* [18] de l'université de Delft aux Pays-Bas déposent un

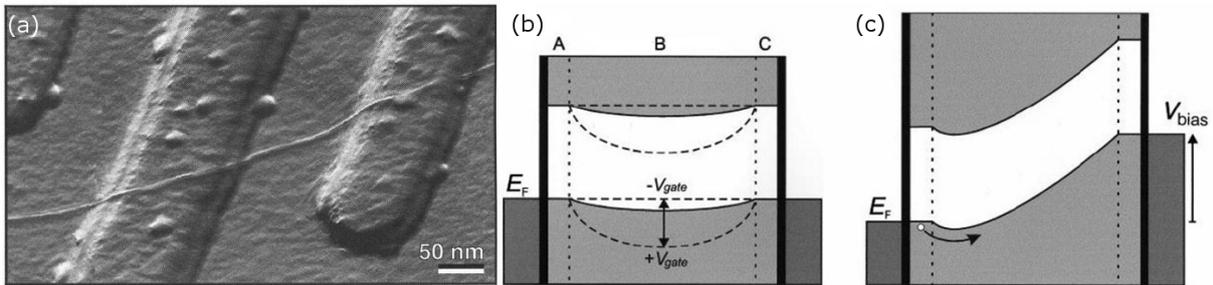


FIG. 1.10 – (a) Image AFM d'un nanotube de carbone déposé sur des électrodes de platine (Figure adaptée de [18]). (b) Diagramme de bande proposé. Le nanotube avec une bande interdite de 0,6 eV est relié aux contacts par une barrière tunnel au niveau de Fermi, indiquée sur la figure par des lignes noires verticales. En A et C, le niveau de la bande de valence est aligné avec l'énergie des niveaux de Fermi des contacts. Du fait de la différence de travaux de sortie, les bandes se courbent vers les énergies inférieures entre les électrodes (B). Pour une tension de grille V_{gate} positive, les bandes se courbent vers un état isolant. et pour une tension de grille V_{gate} négative, les bandes se courbent vers un état métallique. (c) Diagramme de bandes du TUBEFET polarisé. (Figure adaptée de [19]).

nanotube de carbone de 1 nm de diamètre sur des électrodes pré lithographiées en platine d'une épaisseur de 15 nm distantes de 140 nm [voir figure 1.10(a)]. Ils utilisent une troisième électrode à proximité du nanotube pour l'application d'un potentiel de grille. Avec ce dispositif, ils démontrent expérimentalement la quantification des états électroniques dans les nanotubes de carbone.

En 1998, Tans *et al.* [19] présentent proposent un mode de fonctionnement de type diode BARITT, dans laquelle les bandes sont courbées sur toute la longueur du nanotube, du fait des transferts de charges entre les électrodes et le nanotube à $V_{GS} = 0$ [voir la figure 1.10(b)]. L'application d'un potentiel de grille V_G modifie la charge du canal et donc sa courbure. Pour $V_G > -V_{gate}$, la courbure du tube empêcherait le passage tunnel d'un trou vers la bande de valence du nanotube. Un tel passage serait permis pour des potentiels de grilles plus négatives. Ceci explique l'action de grille sur le nanotube. Une autre manière d'avoir du courant est de polariser le tube [figure 1.10(c)] qui permet d'avoir quand même un courant malgré la courbure de bande. Les trous franchissent la barrière (flèche courbe) au niveau du contact d'injection des porteurs.

Ce modèle de courbure de bandes délocalisée le long du nanotube a été remplacé par un modèle de type barrière Schottky, détaillé dans le paragraphe suivant.

1.2.2 Le transistor à barrière Schottky

Martel *et al.* [4] présentent également en 1998 ses premiers transistors à base de nanotubes de carbone monoparois et multiparois. Les nanotubes de carbone, synthétisés par ablation laser, sont déposés sur des contacts en or d'une épaisseur de 30 nm avec une

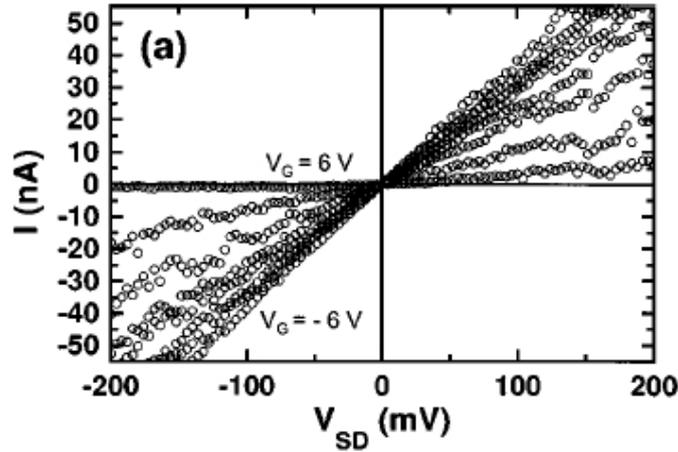


FIG. 1.11 – Caractéristique I - V_{SD} d'un CNTFET à base de nanotubes monoparois pour V_G de $-6V$ à $6V$ par pas de $1V$. (Figure adaptée de [4]).

configuration backgate (140 nm de SiO_2). Les caractéristiques de transport des dispositifs à base de monoparois et multiparois montrent que le transport est gouverné par une conduction de trous car plus le potentiel de grille est négatif, plus le courant augmente dans le canal (voir la figure 1.11).

Martel *et al.* soulèvent l'interrogation de l'origine de la prédominance de la conduction de trous. Ils proposent alors les deux hypothèses suivantes :

- Le transport est limité par l'injection des porteurs aux contacts à travers une barrière Schottky aux niveaux des contacts.
- Les porteurs sont une propriété intrinsèque du nanotube. Après un calcul de densité de trous équivalent à 1 trou pour 250 atomes de carbone, ils concluent que le nanotube est dégénéré ou dopé avec des accepteurs qui seraient issus de sa fabrication. Ce qui permettrait d'aligner la bande de valence avec le niveau de Fermi des électrodes.

En 2001, Martel *et al.* [20] découvrent la possibilité pour un transistor à nanotube de type p d'être modifié et de fonctionner en régime d'accumulation de trous et aussi d'accumulation d'électrons, c'est ce qu'on appelle un transistor ambipolaire. Le transistor est passant (état ON) pour les tensions de grille négatives, devient bloqué (état OFF) pour une tension de grille proche de zéro et redevient passant pour des tensions de grilles positives. Martel *et al.* expliquent que le comportement de type p est dû à la présence d'oxygène et qui, en formant un dipôle près du contact, modifie la différence de travaux de sortie et place le niveau de Fermi du métal proche de la bande de valence du nanotube. Lorsque le nanotube est recuit à haute température, l'oxygène est évacué, le niveau de

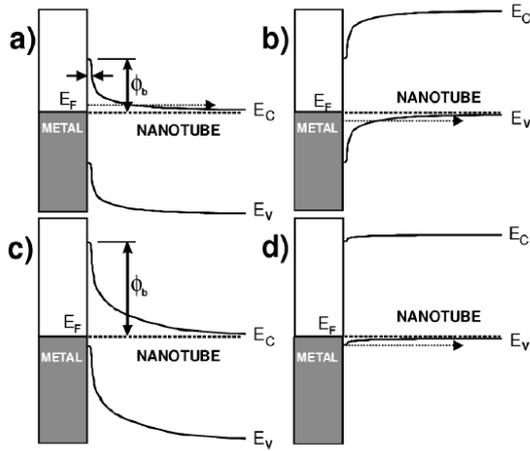


FIG. 1.12 – Diagramme de bandes d'un transistor ambipolaire. (a) et (b) Barrières pour les régions d'accumulation forte respectivement pour les électrons ($V_{GS} \gg 0$) et pour les trous ($V_{GS} \ll 0$). (c) et (d) Situation en présence d'oxygène respectivement pour les régions d'accumulation pour les électrons et pour les trous. Les flèches en pointillées montrent l'injection des porteurs à $E \approx k_B T$. (Figure adaptée [20]).

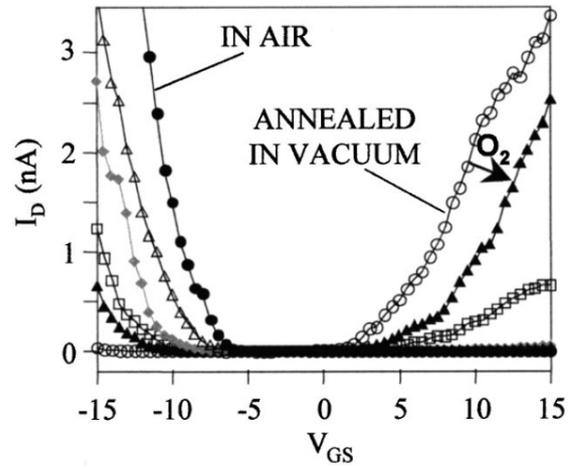


FIG. 1.13 – Transistor à base de nanotubes de carbone de type p (cercles vides) transformés en type n par des recuits thermiques. Les expositions à l'oxygène sont de 2 minutes et les pressions sont de : $P = 10^{-4}$ Torr (triangles noirs), $P = 5 \times 10^{-4}$ Torr (carrés vides), $P = 5 \times 10^{-3}$ Torr (losanges gris), $P = 10^{-1}$ Torr (triangles ouverts) et l'exposition à l'air ambiant (cercles noirs). (Figure adaptée [21]).

Fermi du métal avec celui du nanotube entraînant la possibilité aux électrons et aux trous d'être injectés dans les régimes d'accumulation forte. Ce principe de fonctionnement est décrit en figure 1.12.

Par la suite, Derycke *et al.* [21] ont montré la possibilité de contrôler l'injection des porteurs en modifiant la pression d'oxygène durant des recuits thermiques. Ils présentent une caractéristique de transfert $I_{DS}(V_{GS})$ où la conduction est modulée en faisant varier la pression d'oxygène. En diminuant la pression d'oxygène, le courant dans le tube diminue à $V_{GS} < -6$ V (type p), jusqu'à ce que le courant augmente de nouveau à $V_{GS} > 6$ V (type n) (voir la figure 1.13).

La possibilité d'avoir des transistors de types p et de type n permet la fabrication de cellules complémentaires, éléments de base pour les circuits logiques à base de nanotubes [21–23].

L'hypothèse du transistor à barrière Schottky est confirmée par les calculs théoriques de Heinze *et al.* [24]. Pour ce modèle, ils considèrent un CNTFET en configuration topgate avec un isolant de grille d'une épaisseur de 50 nm comme montré en figure 1.14(a). Ils présentent les lignes de champs des potentiels électrostatiques dans le diélectrique issues

de l'électrode de grille à $V_{GS} = 2V$. Le nanotube de carbone est alors soumis à un champ électrique moins fort qu'aux niveaux des contacts. Au niveau du nanotube, une ligne de champ à $0.6V$ passe au niveau du nanotube lorsque toutes les lignes de champs sont concentrées sur les électrodes.

Le mécanisme du CNTFET est explicité dans la figure 1.14(b) où la bande de conduction est tracée en fonction de la distance au contact pour $V_G = 4V$ et $V_G = 10V$. Ils montrent que l'injection est bloquée au contact malgré la densité de porteurs dans le canal. En augmentant la différence de potentiel entre la grille et la source, on augmente le champ électrique au contact, diminuant la largeur de la barrière Schottky (tracée en ligne pointillée) et permettant ainsi une conduction thermoionique. Le transistor à nanotube fonctionne donc par la modulation des résistances de contact plutôt que par la modulation de la conduction du canal. Heinze *et al.* [24] considèrent toutefois que pour de faibles hauteurs de barrière Schottky, on peut avoir un dispositif dont la modulation de la conduction s'effectue au niveau du canal et non au niveau des contacts.

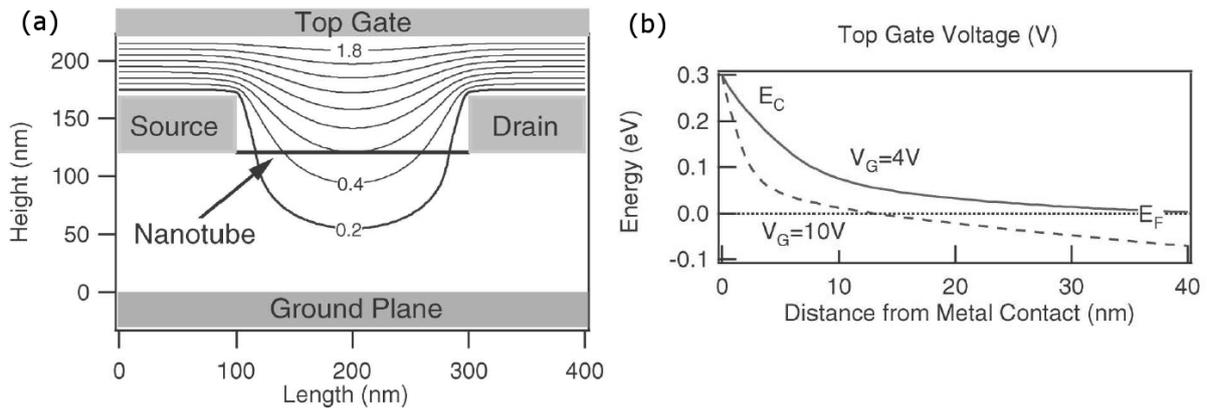


FIG. 1.14 – (a) Géométrie topgate du dispositif, les lignes indiquent les potentiels électrostatiques issus de la grille à $2V$. (b) Énergie de la bande de conduction associée à (a) à proximité d'un contact. (Figure adaptée [24]).

En conclusion de ce paragraphe, nous donnons le principe de fonctionnement d'un transistor à nanotubes à barrière Schottky de type p explicité par Appenzeller *et al.* en 2002 et schématisé en figure 1.15 [25]. On considère les bandes de conduction et de valence d'un nanotube de carbone alignées aux niveaux de Fermi des contacts de drain et source et polarisé à V_{DS} . Ceci implique la formation d'une barrière Schottky en (i) et (iii), (ii) [voir la figure 1.15].

Le principe est le suivant : à une tension V_{DS} donnée, une augmentation d'un potentiel de grille V_G implique la réduction de la largeur de barrière Schottky, facilitant le passage

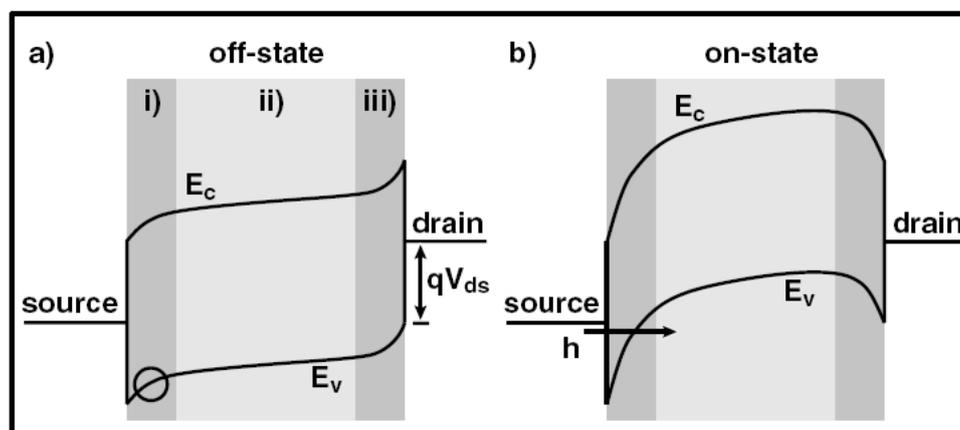


FIG. 1.15 – Réponse qualitative des bandes de conduction et de valence d'un nanotube de carbone pour une tension négative V_{DS} fixée négative. (a) Le potentiel de grille est en dessous de la tension seuil et décrit l'état OFF. (c) Courbure de bandes décrivant l'état ON où la tension de grille est supérieure à la tension seuil. (Figure adaptée [25]).

du courant I_D par effet tunnel. En figure 1.15(a), le transistor est dans son état bloqué, c'est-à-dire que la tension V_{GS} est inférieure à la tension de seuil V_{TH} du CNTFET. En revanche, lorsque la tension de grille est supérieure à V_{TH} , les bandes d'énergie du nanotube se décalent sur toute la longueur du nanotube (ii) vers les énergies plus hautes, diminuant la largeur de barrière Schottky et facilitant l'injection de porteurs par effet tunnel [voir la figure 1.15(b)].

1.2.3 Performances des CNTFETs

La question qui se pose désormais est de savoir si les CNTFETs peuvent remplacer les transistors à effet de champ en technologie silicium comme les MOSFETs (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) et ainsi suivre la feuille de route ITRS [26].

En 2002, Wind *et al.* [27] proposent une comparaison entre le transistor à nanotube et deux types de MOSFET. Le CNTFET utilisé est en géométrie topgate. En plus d'être dans une géométrie similaire à un MOSFET, l'avantage principal de ce type de structure est l'isolation du canal par rapport à l'environnement extérieur, évitant ainsi les perturbations électrostatiques dues à l'air. Les électrodes de source, drain et grille sont en titane. Le premier MOSFET (Ref.10 dans l'article) est un MOSFET de type p sur bulk de longueur de grille 15 nm et le second (Ref.11 dans l'article) est un MOSFET sur SOI de longueur de grille 50 nm. Les performances sont présentées dans le tableau de la figure 1.16. Dans la technologie MOSFET, le but de la miniaturisation de la longueur du canal est de pouvoir augmenter le courant I_{ON} à polarisation identique. Dans le cas d'un CNTFET, on

	<i>p</i> -type CNFET	Ref. 10	Ref. 11
Gate length (nm)	260	15	50
Gate oxide thickness (nm)	15	1.4	1.5
V_t (V)	-0.5	~ -0.1	~ -0.2
I_{ON} ($\mu\text{A}/\mu\text{m}$) ($V_{ds} = V_{gs} - V_t \approx -1$ V)	2100	265	650
I_{OFF} (nA/ μm)	150	<500	9
Subthreshold slope (mV/dec)	130	~ 100	70
Transconductance ($\mu\text{S}/\mu\text{m}$)	2321	975	650

FIG. 1.16 – (a) Tableau comparatif des caractéristiques d'un transistor à nanotube de type p d'une longueur $L = 260$ nm, un transistor MOSFET de type p en technologie 15 nm sur bulk (Ref. 10) et un transistor MOSFET de type p de technologie SOI 50 nm (Ref. 11). (Figure adaptée de [27]).

observe que le courant I_{ON} est très élevé (environ $2100 \mu\text{A}/\mu\text{m}$) comparé aux transistors MOSFET alors que sa longueur de grille (c'est-à-dire la longueur du nanotube) est plus grande ($L = 260$ nm) que celles des technologies MOSFET présentées.

De plus, un facteur de mérite pour les transistors MOSFET est la valeur de la transconductance. Plus la transconductance est grande, meilleur est le contrôle du canal du transistor. Dans le cas d'un CNTFET, Wind *et al.* mesurent une transconductance de plus de $2300 \mu\text{S}/\mu\text{m}$ alors que l'épaisseur d'oxyde de grille est plus grande que dans la technologie MOSFET présentée. Les CNTFETs sont donc des dispositifs avec des performances semblables aux transistors silicium.

De plus, une transconductance g_m élevée impacte directement sur la fréquence de coupure ($f_T = g_m/2\pi C_g$). Les prédictions pour les CNTFETs sont de l'ordre du THz [28] alors que les fréquences de coupures sont de l'ordre de 180 GHz pour les MOSFETs [29]. En ce qui concerne l'état de l'art, Le Louarn *et al.* [30] ont présenté en 2007 une mesure directe de la fréquence de coupure d'un transistors à nanotube à 30 GHz et Zhong *et al.* [31] ont présenté en 2008 une détection terahertz dans le domaine temporel en utilisant un CNTFET.

1.2.4 Le transport balistique dans les nanotubes

Nous nous intéressons maintenant aux caractérisations de transport balistique dans les nanotubes. Mais avant, nous allons faire un bref rappel des notions de transport dans un nanofil à une dimension.

Collisions et régimes de transport

Dans un échantillon de taille L , on notera l_e la longueur de libre parcours moyen entre deux chocs et l_φ la longueur de cohérence de phase qui correspond à la longueur moyenne au bout de laquelle l'électron perd sa phase.

On définit alors trois régimes de transport :

- Le transport diffusif classique : $l_\varphi, l_e \ll L$. Le transport met en jeu beaucoup de collisions inélastiques, suite à quoi les électrons perdent leur phase. Les électrons peuvent donc être bien décrits comme des corpuscules classiques (Modèle de Drude ou loi d'Ohm pour la description du transport diffusif).
- Le transport balistique : $L < l_\varphi, l_e$. Dans ce cas, la loi d'ohm ne s'applique plus et le transport électronique doit être décrit par la propagation d'ondes (réflexion, transmission) en interaction avec les limites physique du système.
- Le transport diffusif mésoscopique : $l_e < L < l_\varphi$. L'électron décrit un chemin aléatoire dû aux collisions mais néanmoins garde sa phase (cohérence quantique). Il y a alors des possibilités d'interférences comme par exemple les interférences d'Aharanov Bohm [32] qui dépendent de la géométrie précise des centres de diffusion, c'est-à-dire dans tous les cas, de la géométrie de la structure qui diffuse les électrons.

A température ambiante, en utilisant le formalisme de Landauer-Büttiker, Gao *et al.* mesurent expérimentalement le libre parcours moyen l_e à 100 nm environ [33]. La longueur de cohérence de phase l_φ est quant à elle de l'ordre de 3-4 μm [34].

Transport dans une structure unidimensionnelle-Formule de Landauer

Un conducteur unidimensionnel balistique dépend du nombre de canaux quantiques disponibles et non pas de la longueur du système. Le transport dans M canaux de conduction est donc décrit par un conducteur relié (voir la figure 1.17) par deux fils idéaux à des réservoirs de charges, de potentiels chimiques $\mu_L = E_F + eV/2$ et $\mu_R = E_F - eV/2$ (eV la tension de polarisation). Le courant circulant dans ce conducteur est de la forme :

$$I = \frac{2e}{h} \sum_M T_M (\mu_L - \mu_R) = \frac{2e^2}{h} V \sum_M T_M \quad (1.9)$$

Un électron entrant dans le conducteur a une probabilité T d'être transmis par le canal, et $R = 1 - T$ d'être réfléchi. La formule de Landauer pour M canaux de conduction est :

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_M T_M \quad (1.10)$$

En considérant les résistances de contacts dues à la différence de potentiel chimique entre les réservoirs et le conducteur, la formule de Landauer se décompose en une résistance

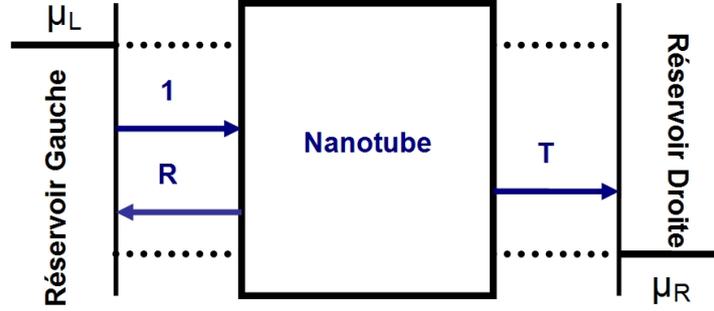


FIG. 1.17 – Schéma du transport balistique. Le nanotube sert de guide d'onde pour les électrons entre les réservoirs de charges μ_L et μ_R , la transmission de l'onde est telle que $T = 1 - R$.

de contact en série R_C avec la résistance intrinsèque du conducteur R_i . Cette dernière peut être nulle dans le cas d'un conducteur parfait mais n'est pas mesurable expérimentalement :

$$G^{-1} = R_C + R_i = \frac{h}{2e^2M}T + \frac{h}{2e^2M} \frac{1-T}{T} \quad (1.11)$$

Un nanotube de carbone dégénéré en spin a 2 canaux de conduction, dans le régime balistique ($T=1$) on a donc :

$$G = \frac{4e^2}{h} \text{ c'est-à-dire } R = 6.5 \text{ k}\Omega \quad (1.12)$$

Le palladium pour un transport balistique dans les nanotubes de carbone

Des dispositifs à effet de champ ont été réalisés en 2003 par Javey *et al.* en réalisant des contacts avec du palladium. Le travail de sortie du palladium est de $\chi_{Pd} = 5.12$ eV, le niveau de Fermi des nanotubes étant à $E_F = 4.5$ eV avec une bande interdite de $E_G = 0.6$ eV, on a donc une barrière Schottky de 320 meV. Ils ont montré la possibilité d'avoir un transport quasi-balistique de par la bonne qualité du contact physique entre le métal et le nanotube. Les auteurs parlent de barrière Schottky quasi-nulle pour le transport de trous.

Les caractéristiques relevées sont présentées en figure 1.18 pour un dispositif en configuration topgate. L'observation de la conductance $G(4e^2/h)$ fournit l'information quant à la réduction voire la suppression de la barrière Schottky en tendant vers la résistance intrinsèque d'un conducteur à deux canaux de conduction. Pour un nanotube de 3 μm de long, la conductance à température ambiante G_{ON} (conductance totale à l'état ON) est de l'ordre de $0.1 \times (4e^2/h)$ ($R_{ON} = 60$ k Ω , fig. 1.18(b)). Pour un nanotube de 300 nm, la conductance à température ambiante G_{ON} est de l'ordre de $0.4 - 0.5 \times (4e^2/h)$ ($R_{ON} = 13$ k Ω , fig. 1.18(c)). On se trouve donc dans un régime où G est très proche de $(4e^2/h)$ traduisant un transport balistique du nanotube.

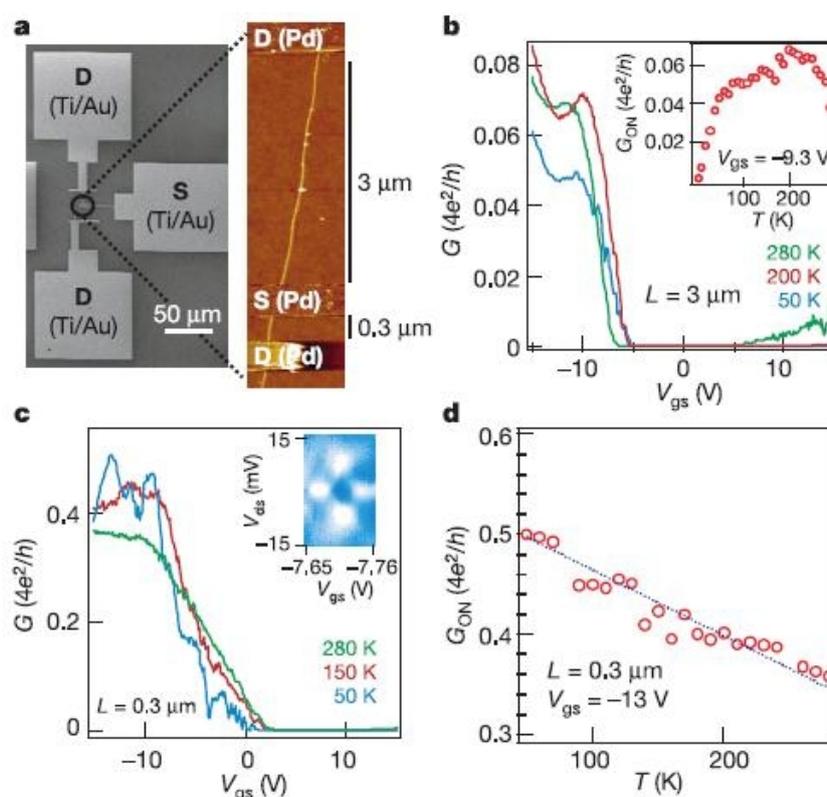


FIG. 1.18 – (a) Image MEB : nanotube contacté avec des électrodes de Pd donnant deux CNFETs (image AFM) de longueurs $L=300\text{ nm}$ et $3\text{ }\mu\text{m}$ déposés sur SiO_2 . (b-c) Conductances $G((4e^2/h))$ en fonction de la tension de grille V_{GS} à différentes températures pour (b) $L=3\text{ }\mu\text{m}$ et (c) $L=300\text{ nm}$. (d) G_{ON} en fonction de T pour $L=300\text{ nm}$. (Figure issue de [35])

1.3 Caractérisation des nanotubes par microscopie champ proche

La microscopie à effet tunnel a été utilisée pour déterminer l'hélicité d'un nanotube ou bien encore mesurer sa densité d'états. Toutefois, cette technique n'opère que sur des surfaces conductrices, il devient alors délicat d'opérer sur des dispositifs en fonctionnement [36]. Nous nous intéressons en particulier pour cette revue à trois techniques dérivées de l'AFM qui permettent l'imagerie et la mesure de propriétés électroniques de nanotubes déposés sur des supports isolants et reliés électriquement. Nous nous intéresserons à trois techniques en particulier :

- La microscopie à force électrostatique en polarisation AC du dispositif (ac-EFM pour *ac-Electrostatic Force Microscopy*), qui a été utilisée dans les travaux historiques sur

les nanotubes connectés.

- La microscopie à balayage de grille (SGM pour *Scanning Gate Microscopy*), dont la détection est faite par le transport à travers le dispositif lui-même et qui permet l’observation des chutes de potentiel statiques où l’application d’un potentiel local (la pointe AFM) crée des régions du nanotube à forte résistance.
- La microscopie à force de Kelvin (KFM pour *Kelvin Force Microscopy*) qui permet l’observation de potentiels statiques le long d’un nanotube en fonctionnement.

Les principes de fonctionnement de l’ac-EFM et du SGM sont schématisés en figure 1.19. La technique du KFM est la technique que nous utiliserons amplement dans ce travail et sera détaillée dans le paragraphe 1.3.3.

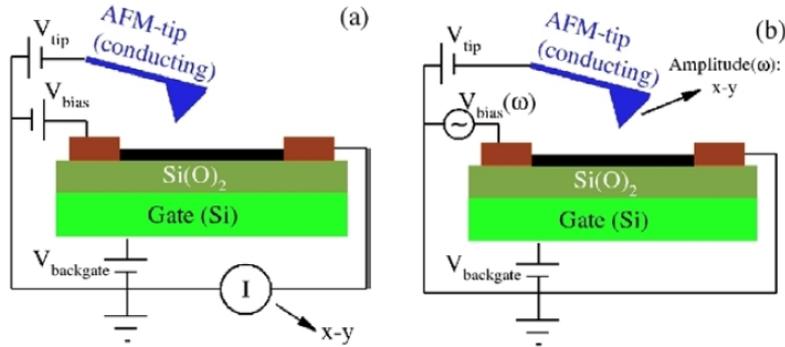


FIG. 1.19 – (a) Microscopie à balayage de grille (SGM) : Un potentiel de grille V_{tip} est appliqué à la pointe AFM. On polarise le dispositif de sorte d’être dans une région de conduction connue (ON ou OFF). La valeur du courant dans le nanotube est enregistrée en fonction de la position de la pointe. (b) Microscopie à force électrostatique à courant alternatif (ac-EFM) : Le tube est polarisé à V_{bias} à une fréquence proche de la fréquence de résonance du cantilever. La pointe détecte le champ électrique du nanotube en utilisant une Lock-In, l’amplitude d’oscillation de la pointe est enregistrée en fonction de la position de la pointe. (Figure adaptée de [14]).

1.3.1 Imagerie électrostatique de nanotubes polarisés (ac-EFM)

En 2000, Bachtold *et al.* présentent l’observation d’un potentiel AC le long de nanotubes de carbone en fonctionnement par le biais de l’ac-EFM¹ [37]. Cette technique consiste à appliquer un signal AC qui génère une force électrostatique AC proportionnelle au potentiel électrostatique moyen vu par la pointe, et donc permettant une imagerie locale des potentiels de surface. Ce signal est directement appliqué sur le dispositif par

¹Cette technique est une variante du KFM qui sera décrite plus loin dans le manuscrit. L’ac-EFM est sans boucle de contre-réaction sur le potentiel (imagerie en boucle ouverte) et avec une tension AC mise sur le dispositif, et non sur la pointe ou le substrat.

une électrode, la seconde restant à la masse. La figure 1.20(a) montre l'imagerie d'un nanotube de carbone multiparois et son signal ac-EFM correspondant en figure 1.20(b). Ce dernier décroît uniformément le long du nanotube avec une résistance de $10 \text{ k}\Omega/\mu\text{m}$. Cette chute linéaire décrit donc un conducteur diffusif.

En revanche, l'imagerie d'un fagot de nanotubes de carbone monoparois métalliques [voir figure 1.20(c)] montre un potentiel constant le long du tube. Bachtold *et al.* considèrent une résistance d'environ $3 \text{ k}\Omega$, ce qui signifie, dans le cas d'un conducteur à deux canaux, un coefficient de transmission de 0.5. C'est pourquoi ils considèrent que le fagot de nanotubes est observé comme balistique. En toute rigueur, cette observation montre que la résistance intrinsèque du nanotube est plus faible que les résistances aux contacts.

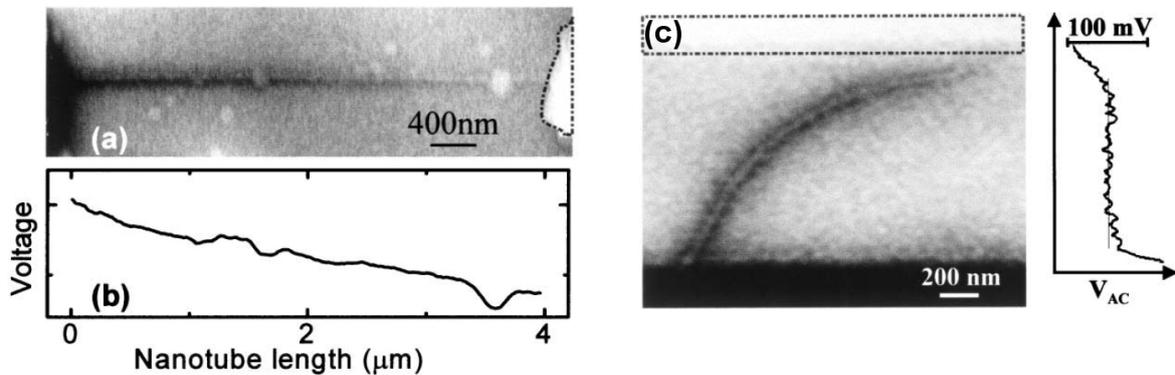


FIG. 1.20 – (a) Nanotube de carbone multiparois d'un diamètre de 9 nm imagé par ac-EFM. Une tension AC de 150 mV est appliquée sur l'électrode de gauche. (b) Signal ac-EFM le long du nanotube. (c) Signal ac-EFM d'un fagot de nanotubes monoparois. La tension AC de 100 mV est appliquée sur l'électrode du haut. La valeur du potentiel le long du nanotube est tracée à droite. (Figure adaptée de [37]).

En 2005, Miyato *et al.* [38, 39] utilisent la même technique d'imagerie ac-EFM, bien qu'ils la nomment KFM dans leur article, et la couplent avec des mesures de transport. Le fagot de nanotubes connecté par des électrodes de titane distantes de $4.5 \mu\text{m}$ apparaît semiconducteur. En figure 1.21(a) on peut voir une image ac-EFM avec une polarisation V_{DS} de 3V de ce fagot. Les signaux ac-EFM sont relevés pour différentes tensions de grille et présentes en figure 1.21(b). Comme vu dans [37], des chutes de potentiels sont observables aux niveaux des contacts. Or, le long du nanotube, le potentiel est constant sur $4 \mu\text{m}$ pour $V_{\text{GS}} = 0\text{V}$, mais ne l'est plus pour $V_{\text{GS}} \neq 0\text{V}$.

1.3.2 Imagerie des effets de grille locale (SGM)

Le SGM est une technique permettant d'identifier des régions d'une surface sensibles à un potentiel local. Dans [37], Bachtold *et al.* utilisent cette technique en plus des images

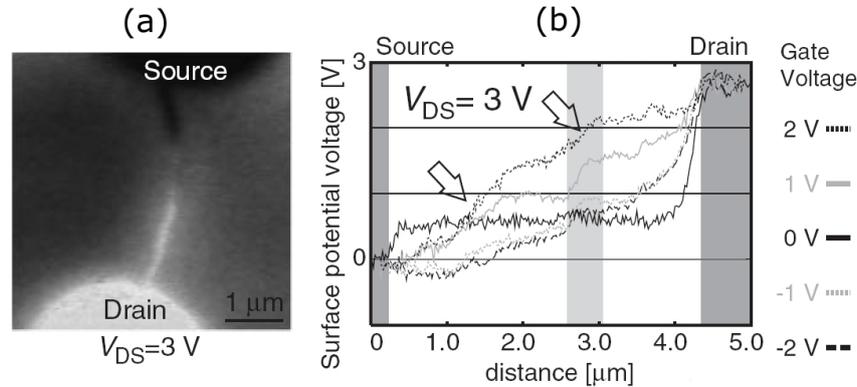


FIG. 1.21 – (a) Image ac-EFM d'un nanotube connecté en source et drain par deux électrodes en titane, les valeurs du signal AC-EFM sont représentées en (b) pour différentes polarisations de grille. Figure adaptée de [38].

ac-EFM [voir figure 1.22(a)]. Par l'ac-EFM, ils déterminent la résistance du dispositif à environ 60 MΩ (nanotube de carbone semi conducteur). Cette forte résistance est due à des régions du nanotube où existeraient de fortes barrières de potentiel. Cette affirmation peut être vérifiée par l'image SGM de la figure 1.22(b) où on voit apparaître deux régions au contraste foncé. Ces régions du nanotube sont de régions où l'effet d'un potentiel local (celui de la pointe AFM) implique une chute du courant dans le nanotube.

D'autres études ont été menées par SGM sur des nanotubes de carbone semiconducteurs : Radosavljevic *et al.* [40] montrent des zones où la conductance du nanotube (caractérisé de type p) est extrêmement faible pour $V_{\text{tip}} > 0$. En revanche, dans le cas où $V_{\text{tip}} < 0$, ils observent un changement de la conduction à l'interface métal-nanotube, à savoir une meilleure conduction due à une diminution de la largeur de barrière Schottky. Ce qui signifie qu'une grille locale appliqué au dessus d'un nanotube peut avoir une action similaire à une grille face arrière.

1.3.3 Imagerie des potentiels de surface (KFM)

Nous présentons maintenant la technique que nous allons utiliser dans le cadre de nos travaux, la microscopie à force de Kelvin. Cette technique permet de mesurer à la fois la différence de travaux de sortie, les potentiels électrostatiques locaux et les charges hors équilibre. Dans le cas des transistors à nanotube, le potentiel de surface est dû aux charges piégées dans l'oxyde et aux charges en déséquilibre thermodynamique de par la polarisation du transistor.

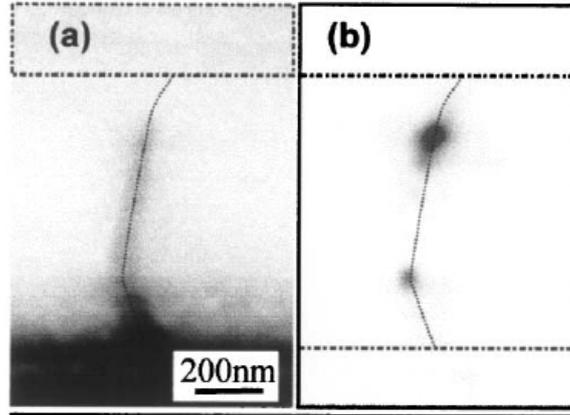


FIG. 1.22 – (a) Image ac-EFM d'un fagot de nanotubes monoparois de 3 nm. Une tension AC de 100 mV est appliquée entre les électrodes. (b) Image SGM avec $V_{\text{tip}} = 1\text{V}$, le contraste sombre correspond à une résistance forte. (Figure adaptée de [37]).

L'origine historique du KFM est la sonde de Kelvin mise au point par Lord Kelvin à la fin du 19^{ème} siècle. Le principe de cette sonde était le suivant : deux métaux avec des travaux de sortie différents étant reliés électriquement au même potentiel chimique, les électrons du matériau avec le travail de sortie le plus bas vont se transférer dans le matériau de plus haut travail de sortie. Si on place ces matériaux dans une géométrie de capacité plane, se forme alors une force électrostatique. L'idée est alors simplement d'appliquer un potentiel extérieur statique à cette capacité et dès lors que la force électrostatique disparaît, la valeur du potentiel appliquée est égale à la différence des travaux de sortie entre les matériaux [41].

D'un point de vue de la microscopie en champ proche, Nonnenmacher *et al.* [42] proposent l'utilisation d'un microscope à force atomique afin de mesurer à la fois la topographie et la différence de travaux de sortie de plusieurs métaux avec une résolution latérale inférieure à 50 nm. Le potentiel de surface dans ce cas se traduit par $V_s = W_{\text{tip}} - W_{\text{sample}}$ (avec W_{tip} et W_{sample} travaux de sortie de la pointe et de la surface analysée).

Pour mesurer les potentiels de surface de nos dispositifs, on placera notre système à la résonance ω du cantilever par le biais d'une excitation à la fréquence de résonance du cantilever. La pointe AFM est polarisée avec une tension DC, qui sera réglée pour la détection du potentiel de surface, et une tension AC qui permet de faire osciller la pointe à ω . Le fonctionnement du KFM est schématisé en figure 1.23.

La force électrostatique entre la pointe AFM et une surface de potentiel de surface V_s est de la forme :

$$F = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (V_{\text{DC}} + V_{\text{AC}} \sin(\omega t) - V_s)^2 \quad (1.13)$$

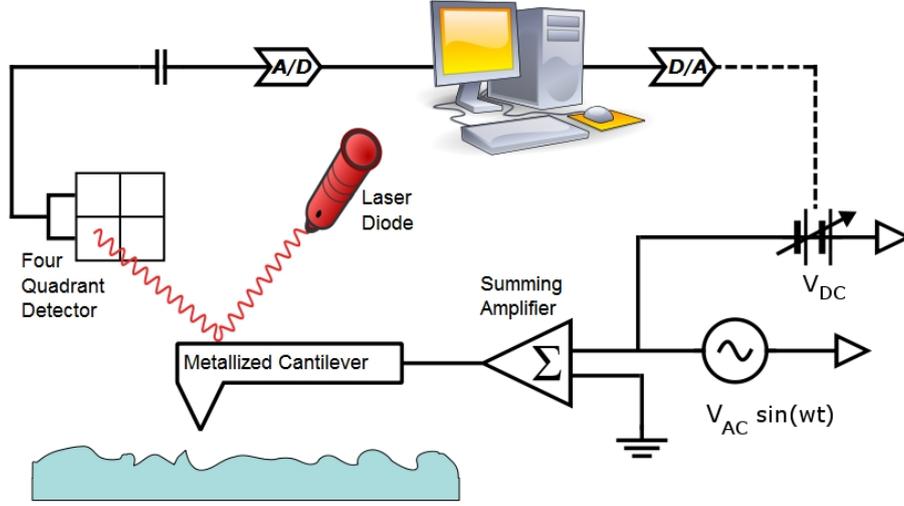


FIG. 1.23 – Principe de fonctionnement de la microscopie à force de Kelvin

et se décomposant des trois composantes suivantes :

$$F_{DC} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left((V_{DC} - V_s)^2 + \frac{V_{AC}^2}{2} \right) \quad (1.14)$$

$$F_{\omega} = \frac{\partial C}{\partial z} (V_{DC} - V_s) V_{AC} \sin(\omega t) \quad (1.15)$$

$$F_{2\omega} = -\frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial z} V_{AC}^2 \cos(2\omega t) \quad (1.16)$$

La première composante F_{DC} est l'expression de la force statique. F_{ω} est la composante à la résonance du cantilever et $F_{2\omega}$ à deux fois la résonance du cantilever. Du fait d'une meilleure sensibilité à la fréquence de résonance (facteur de qualité $Q \approx 200$), la composante à la première harmonique F_{ω} est dominante dans la détection du potentiel de surface. De plus, cette composante est proportionnelle à $(V_{DC} - V_s)$, le principe est donc de venir régler la tension V_{DC} afin d'annuler cette composante. Ainsi, lorsque cette force est nulle, le potentiel V_{DC} est égal au potentiel V_s que nous souhaitons mesurer. On a donc :

$$F_{\omega} = 0 \Leftrightarrow V_{DC} = V_s \quad (1.17)$$

La technique KFM a été utilisée pour étudier l'alignement des niveaux de Fermi entre métaux et nanotubes de carbone, problématique importante pour la réalisation de contacts quasi-ohmique [43–46]. Par exemple, Cui *et al.* [43] caractérisent la différence de niveaux

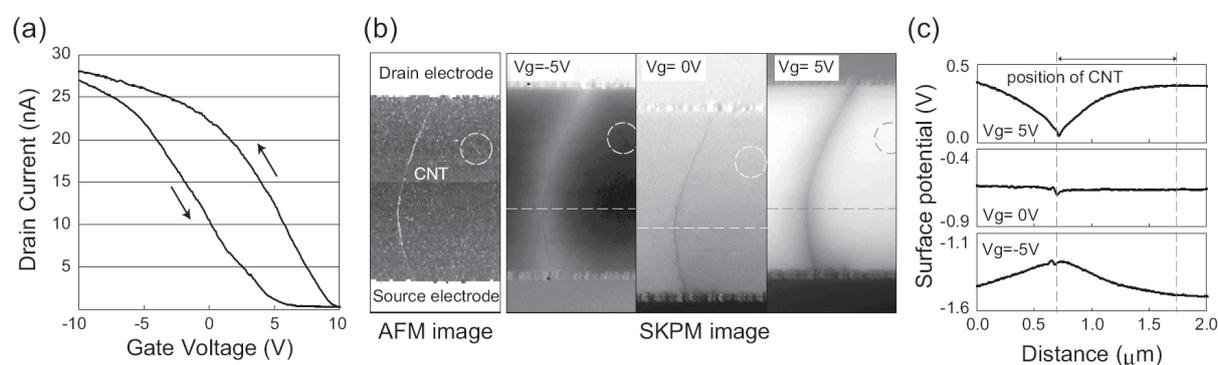


FIG. 1.24 – (a) Caractéristique de transfert pour $V_{SD} = -1V$, les flèches indiquent le sens de balayage. (b) De gauche à droite : Image AFM du CNTFET (taille image $3\mu m \times 6\mu m$), Images KFM pour $V_G = -5V$, $V_G = 0V$ et $V_G = 5V$. (c) Profil des potentiels de surface le long des lignes pointillées sur les images KFM. (Figure adaptée de [47])

de Fermi entre un nanotube de carbone et la surface d'or sur laquelle il est déposé. Ces expériences ont révélé que la potentiel de contact entre le nanotube et la surface était de $0,06 eV$ et que cette valeur était reproductible à l'air ambiant comme sous ultra-vide.

En 2008, Hosoi *et al.* présentent des images KFM d'un transistor à nanotube de carbone en fonctionnement [47], le nanotube est déposé sur un oxyde de silicium de $135 nm$ connecté par des électrodes en or. La caractéristique de transfert du transistor est présentée dans la figure 1.24(a) sur laquelle on observe un phénomène d'hystérésis. Le transistor est ensuite imagé par KFM pour une tension de polarisation $V_{DS} = -1V$ pour trois potentiels de grille face arrière différents, $V_G = -5V$, $V_G = 0V$ et $V_G = 5V$ dont les images sont présentées en figure 1.24(b). Ils relèvent la valeur du potentiel de surface le long des lignes pointillées sur les images KFM et tracent ces profils en figure 1.24(c). Ils observent un potentiel de surface élevé autour du nanotube sur toute la surface pour $V_G = -5V$ et $V_G = 5V$ alors que le signal KFM est plat pour $V_G = 0V$. Ils considèrent alors que la surface d'oxyde de silicium est chargée en lien avec l'hystérésis de la fonction de transfert du transistor.

Dans le chapitre 3 de ce manuscrit, nous verrons que cette variation de potentiel au niveau de la surface d'oxyde de silicium autour du nanotube n'est pas seulement due aux piégeages d'électrons mais à un mécanisme de détection de forces capacitives beaucoup plus complexe entre la pointe et le CNTFET.

1.4 Les mémoires non volatiles à base de nanotubes

La fabrication de transistors à nanotube a rapidement suscité des travaux quant à la faisabilité de mémoires non-volatiles à base de nanotubes de carbone. Nous présentons dans ce paragraphe les mémoires fabriquées à partir de nanotubes utilisant ses propriétés soit mécaniques soit électriques.

1.4.1 Mémoires basées sur les propriétés mécaniques des nanotubes

Le module de Young² d'un nanotube de carbone multiparois est de 1.8 TPa et de 1.3 TPa pour un nanotube monoparois [48, 49] (le module d'Young de l'acier est de 0.2 TPa). Les propriétés mécaniques exceptionnelles des nanotubes ont été utilisées pour fabriquer des mémoires à accès aléatoires (ou RAM pour *Random Access Memory*). En 2000, Rueckes *et al.* publient dans le journal *Science* le premier concept de mémoires de type RAM à base de nanotubes. L'idée est de suspendre des nanotubes en réseau matriciel et ainsi fabriquer un réseau de dispositifs bistables. En utilisant les forces de Van der Waals pour attirer les nanotubes suspendus entre eux, il est possible de créer un état ON lorsque les nanotubes sont en contact, et un état OFF quand ils ne le sont pas [50]. Rueckes a par la suite fait évoluer ce concept en remplaçant un réseau de nanotubes par des électrodes [51] permettant ainsi une meilleure fiabilité des dispositifs (voir la figure 1.25). Cette solution est en cours d'industrialisation par la firme NanteroTM sous l'appellation de NRAMTM, aucune date de commercialisation n'est cependant évoquée.

1.4.2 Mémoires basées sur les propriétés électriques des nanotubes

Dans la technologie actuelle, une mémoire flash (de la famille des EEPROM pour *Electrically Erasable and Programmable Read Only Memory*) est une mémoire qui permet de conserver les données enregistrées une fois la mise hors tension du système. Un exemple de ce type de mémoire utilise comme cellule de base un transistor MOS possédant une grille flottante additionnelle (Oxyde-Nitride-Oxyde) placée sous le canal de conduction. L'information est stockée par l'injection d'électrons à haute énergie cinétique (appelés électrons chauds) due à un effet de champ très important le long du canal [52].

A partir de 2002, des dispositifs à base de nanotubes sont fabriqués sur un modèle de mémoires flash [40, 53].

²Module d'Young : Rapport de la contrainte de traction appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte.

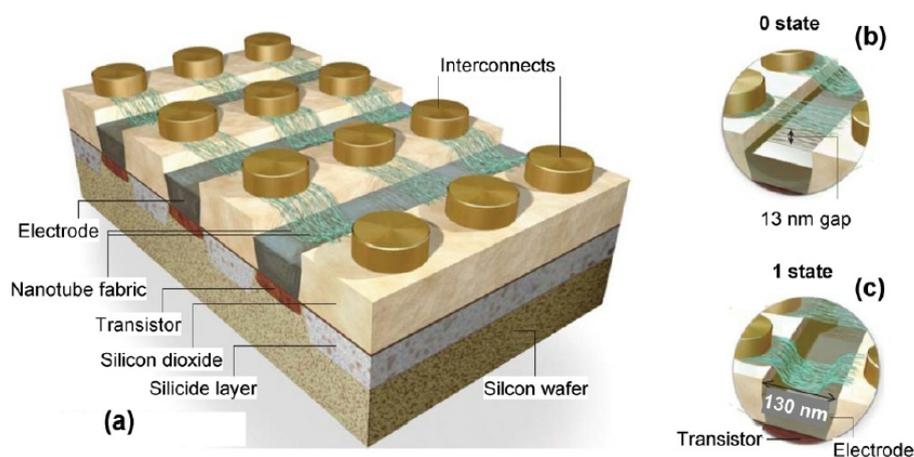


FIG. 1.25 – Mémoire RAM non-volatile à nanotubes. (a) Une matrice mémoire à bases de fagots de nanotubes de carbone. La densité et la vitesse est comparable à la DRAM. (b) L'état binaire 0 correspond au non-contact entre les nanotubes suspendus et l'électrode. (c) L'état binaire 1 correspond au contact entre les nanotubes suspendus et l'électrode. Figure issue de [51].

M.S. Führer *et al.* présentent une mémoire non-volatile en utilisant un nanotube semiconducteur d'un diamètre de 2.7 nm et d'une longueur de 4.8 μm (voir figure 1.26). Ils utilisent les charges piégées dans l'environnement du nanotube agissant comme une grille supplémentaire et responsables de l'effet d'hystérésis du CNTFET. Les cycles d'écriture sont effectués par l'application d'impulsions de tensions sur l'électrode de grille qui est ici la face arrière du substrat. La lecture de l'état de la mémoire se fait simplement en relevant la valeur du courant dans le nanotube.

De façon similaire, Radosavljevic *et al.* présentent une mémoire non-volatile à base de transistors à nanotube dans laquelle ils précisent que les charges sont stockées dans l'oxyde au niveau du nanotube, où le champ électrique est le plus fort. Pour cela, ils montrent des caractéristiques de transfert pour des balayages croissants [voir la figure 1.27(a-c)] et observent que l'hystérésis augmente avec la taille du balayage. Cette hystérésis croissante est due à l'augmentation du nombre de charges piégées dans l'oxyde provenant du nanotube [voir la figure 1.27(d)]. Une mémoire non-volatile est fabriquée en appliquant des impulsions de tensions élevées pour stocker plus de charges dans l'oxyde et ainsi avoir des cycles d'écriture stable [voir la figure 1.27(e)]. La lecture de l'état se fait comme en [53].

Dans un esprit plus proche de la mémoire flash, Ganguly *et al.* se sont intéressés à l'utilisation de nanocristaux d'or comme grille flottante [54]. Les nanocristaux d'or sont formés par auto-assemblage issue d'un film mince d'or sur un transistor à nanotube de carbone séparé de 5 nm d'oxyde de silicium [fig. 1.28(a)]. Les nanocristaux piègent des charges injectées par un mécanisme tunnel. Ganguly *et al.* proposent d'utiliser le rapport

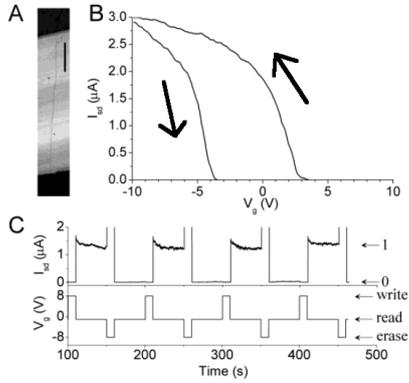


FIG. 1.26 – (A) Image AFM du CNTFET, échelle : $1 \mu\text{m}$. (b) Caractéristique de transfert du dispositif à 300K . Les flèches indiquent le sens de balayage de la courbe, décrivant une hystérésis très prononcée. (c) Quatre cycles de lecture et d'écriture de la mémoire à nanotube à 300K . La lecture s'effectue à $V_{\text{DS}}=-1\text{V}$ et l'écriture se fait par des impulsions de tension à $\pm 8\text{V}$ sur la grille face arrière. (D'après [53]).

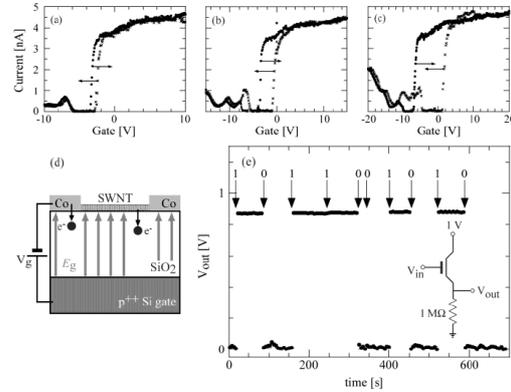


FIG. 1.27 – (a)-(c) Caractéristique de transfert sous ultra-vide à $V_{\text{DS}}=-0.5 \text{ mV}$. L'hystérésis du dispositif augmente avec V_{GS} de par les injections de charges dans les pièges du SiO_2 . (d) Schéma du processus d'injection des électrons dans l'oxyde. (e) Une série de bits est écrite dans la cellule mémoire qui est constamment lue à V_{OUT} comme dans le circuit présenté. (D'après [40]).

$\Delta V_{\text{TH}}/\Delta V_{\text{CH}}$ entre la tension (V_{CH}) appliquée sur l'oxyde où sont enfouis les nanocristaux et la tension de seuil du transistor (V_{TH}) afin de caractériser le facteur de qualité de la mémoire. Les figures 1.28(b-c) montrent les mesures d'hystérésis à 300K avec et sans nanocristaux. A température ambiante, le rapport $\Delta V_{\text{TH}}/\Delta V_{\text{CH}}$ sera égal à $2\text{V}/3\text{V} = 0,67$ en présence des nanocristaux. En revanche, sans les nanocristaux, le rapport $\Delta V_{\text{TH}}/\Delta V_{\text{CH}}$ avec V_{CH} ici la tension nécessaire au chargement des pièges dans l'oxyde est de $1.2\text{V}/3\text{V} = 0,4$. Les valeurs de ce rapport sont peu différentes car, à 300K , le chargement dans les pièges de l'oxyde sont prépondérants au chargement des nanocristaux métalliques. Les mesures ont été reproduites à 10K et présentées en figures 1.28(d-e). Sans nanocristaux, la tension de seuil est la même au fur et à mesure des différents balayages de la tension de grille, les pièges de l'oxyde sont donc inactifs à 10K . Le rapport $\Delta V_{\text{TH}}/\Delta V_{\text{CH}}$ est alors égal à $0.2\text{V}/2.5\text{V} = 0,08$. En revanche, en présence de nanocristaux, ce rapport devient $1.4\text{V}/3.4\text{V} = 0,41$. Le chargement des nanocristaux est alors prépondérant au chargement des pièges dans l'oxyde. De plus, il est possible de voir en figure 1.28(e) la présence de pics dans les caractéristiques de transfert qui traduisent le passage d'électrons par blocage de Coulomb dans les nanocristaux d'or. Cette étude nous amène donc tout naturellement à la configuration ultime d'une mémoire non-volatile par le chargement et la détection d'électrons uniques.

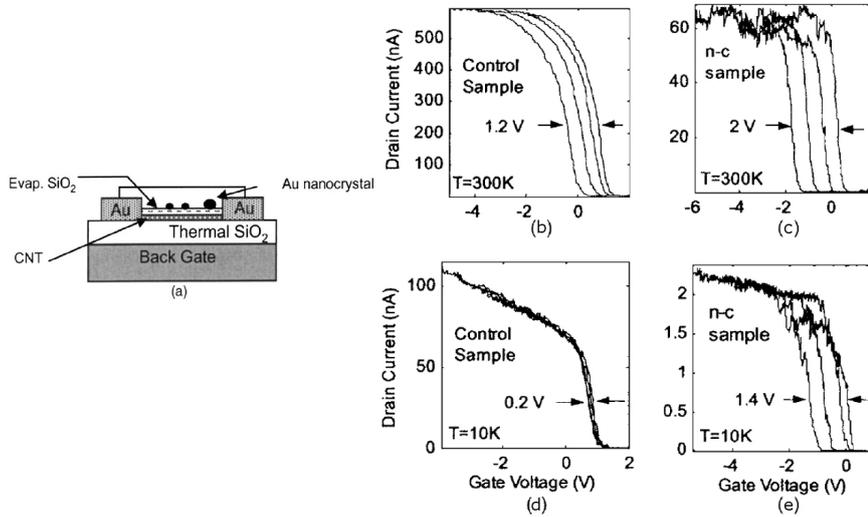


FIG. 1.28 – (a) Schéma du dispositif, nanotube déposé sur 100 nm de SiO_2 , contacté par 5 nm/30 nm de Cr/Au. 5 nm de SiO_2 est déposé sur le dispositif. Les nanoparticules d'or sont fabriquées par autoassemblage d'un film mince d'or. (b-e) Caractéristiques de transfert du dispositif. (b) à $T=300\text{K}$ sans nanocristaux, (c) à $T=300\text{K}$ avec nanocristaux, (d) à $T=10\text{K}$ avec nanocristaux, (e) à $T=10\text{K}$ avec nanocristaux. Figure adaptée de [54].

1.4.3 Détection d'électrons uniques par un transistor à nanotube

La détection de charges stockées dans une nanoparticule d'or de 30 nm de diamètre à proximité d'un nanotube de carbone a été montrée par Marty *et al.* [5] qui utilisent un CNTFET fabriqué par auto-assemblage et la nanoparticule est déposée par silanisation (voir la figure 1.29(a)). Marty *et al.* montrent une opération de type transfert de n charges du nanotube vers la nanoparticule par l'observation de décalage de la caractéristique de transfert. Ils déterminent ce décalage à $\Delta V_h = 0.18\text{V}$ qui permet de calculer le nombre de charges qui se chargent/déchargent dans la nanoparticule.

Des travaux similaires ont été présentés par Gruneis *et al.* [6] où la nanoparticule d'or est, en revanche, en quasi-contact avec le nanotube et l'électrode de contrôle est la face arrière du substrat [voir la figure 1.30(a)]. Gruneis *et al.* observent des sauts de conduction lors du balayage de la tension de grille V_G de -4V à -1V . Ces sauts de conduction (représentés par les barres verticales rouges sur la figure 1.30(b)) sont caractéristiques d'un transfert d'électrons uniques du nanotube vers la nanoparticule. Ces sauts de conductance sont stochastiques, ce qui signifie qu'ils ne sont pas reproductibles aux mêmes valeurs de V_G , les différents balayages présentés en figure 1.30(c) montrent que ces sauts n'appar-

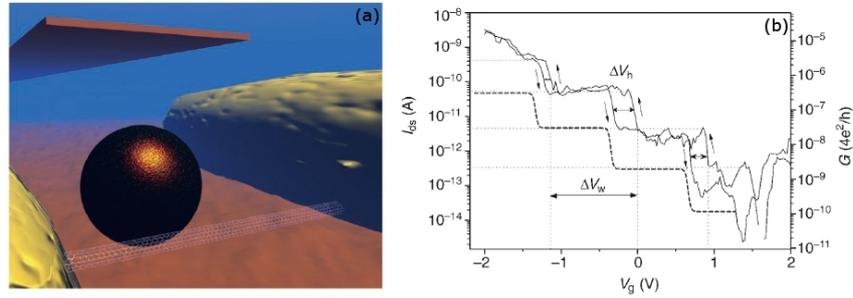


FIG. 1.29 – (a) Schéma en 3D du dispositif : Une nanoparticule de 30 nm de diamètre est déposée à proximité (environ 10 nm) d'un nanotube de carbone. Une grille supérieure est réalisée pour augmenter le couplage de grille. (b) Caractéristique de transfert à $T=2\text{K}$, en pointillé (clarifié par un décalage) est représenté les 'marches' du blocage de Coulomb de paramètre ΔV_w . Le chargement/déchargement dans la nanoparticule apparaît par un décalage de grille ΔV_h . (Figure adaptée de [5])

raissent pas au même endroit. Toutefois, il est possible d'observer une valeur reproductible de décalage $\Delta V_G^{\text{shift}} = 60 \text{ mV}$, cette valeur correspond donc à un transfert d'un électron dans une nanoparticule située à quelques nanomètres du nanotube. Ces expériences ont été menées à basse température en raison des dimensions de la nanoparticule et donc de la séparation des niveaux énergétiques. Il est toutefois possible de détecter la charge unique à température ambiante [55, 56].

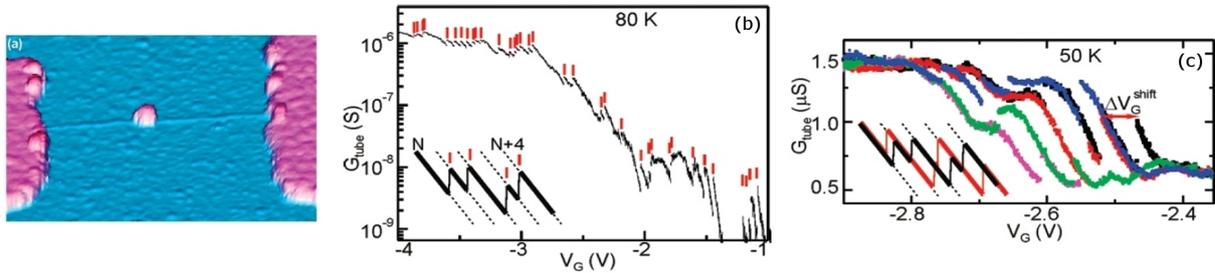


FIG. 1.30 – (a) Image AFM : Nanoparticule d'or de 30 nm de diamètre à proximité d'un nanotube de 1 nm de diamètre. (b) Caractéristique de transfert à 80K, les barres rouges verticales indiquent les sauts de conductance, le schéma indique la relation entre $G_{tube}(V_G)$ et le nombre d'électrons dans la nanoparticule d'or. (c) $G_{tube}(V_G)$ à 50K, les différentes couleurs indiquent les différents balayages, le schéma explique le fonctionnement stochastique du transfert d'électrons dans la nanoparticule. Figure adaptée de [6].

1.5 Conclusion

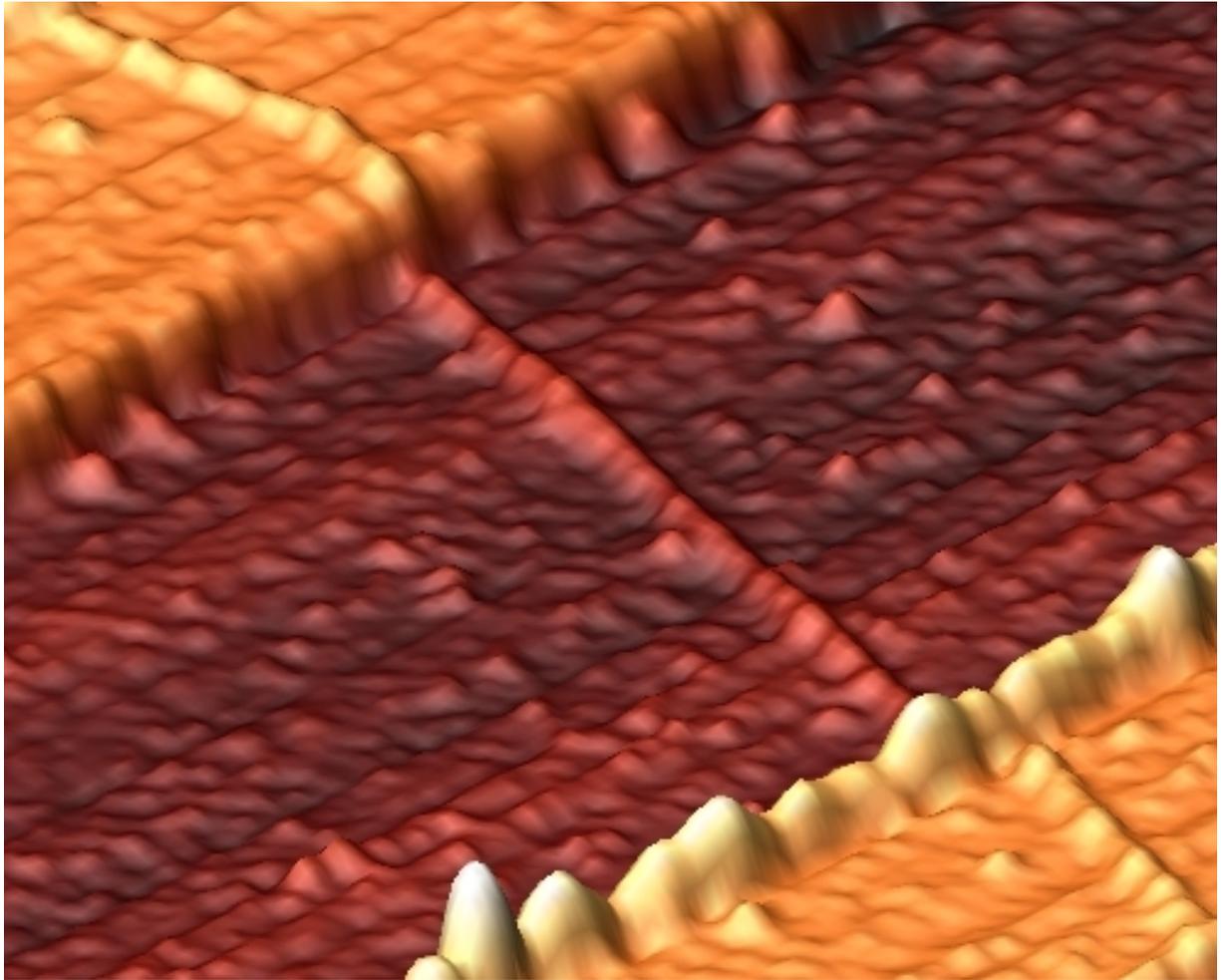
Dans ce chapitre, nous avons d'abord vu que le nanotube de carbone est une molécule tout-à-fait exceptionnelle dont les propriétés électroniques dépendent directement de la

structure de bande du graphène. Lorsqu'on enroule un feuillet de graphène pour en faire un nanotube, on introduit des sous-bandes énergétiques dont l'intersection avec le point K du réseau réciproque conditionne le caractère métallique ou semiconducteur. Cette condition implique qu'un nanotube sur trois est métallique. Dans nos travaux expérimentaux, le seul moyen de connaître le caractère électrique de nos nanotubes est de mesurer leurs caractéristiques de transfert après la fabrication des dispositifs.

Dans un deuxième temps, nous avons présenté les transistors à nanotube de carbone. Nous avons montré que le CNTFET fonctionne comme un transistor à effet de champ de type Barrière Schottky. C'est-à-dire que l'application d'un potentiel de grille implique une modification de la largeur de la barrière Schottky. Lorsque la largeur de la barrière Schottky est suffisamment faible, les charges peuvent être injectées par effet tunnel au travers de cette barrière et diffuser dans le nanotube. De plus, nous avons vu que la présence d'oxygène impliquait la possibilité d'obtenir des nanotubes ambipolaires, c'est-à-dire à la fois de type p et de Le palladium a été démontré comme le métal le plus adapté pour le contact de nanotubes de carbone et la caractérisation de transport balistique. Nous avons vu que les performances d'un CNTFET était comparable à celles d'un transistor silicium, ce qui permet de considérer le CNTFET comme un composant envisageable pour l'électronique du futur.

Ensuite, nous avons présenté les techniques de caractérisation par imagerie électrique à force atomique. La caractérisation par ces techniques dérivées de l'AFM ont été utilisées peu de temps après la premières fabrications de transistors à base de nanotubes. Ce qui montre que le couplage entre la microscopie à champ proche couplée est un atout majeur pour la compréhension du fonctionnement d'un nanotransistor. Dans nos travaux expérimentaux, nous avons concentré nos efforts sur la microscopie à force de Kelvin, secondée de la microscopie à force électrostatique.

Enfin, nous avons montré que les nanotubes étaient d'excellents détecteurs de charges pour la thématique des mémoires non-volatiles.



Chapitre 2

Fabrication des dispositifs

Dans ce chapitre, nous décrivons les technologies de fabrication de transistors à base de nanotubes. Nous présentons tout d'abord les études de faisabilité réalisées sur la technique de dépôt direct de contacts sur nanotubes à l'aide d'un microscope dual à faisceau d'ions focalisés (FIB) avec colonne SEM intégrée acquis par l'IEMN en 2004. La possibilité de repérer les nanotubes par microscopie électronique à balayage et de déposer du platine directement sur le nanotube par décomposition locale d'un gaz organométallique a été extrêmement séduisante. Il est apparu certaines limitations que nous présentons.

Nous terminerons par la description des procédés technologiques par lithographie e-beam classique que nous avons retenus pour la fabrication de nos transistors à effet de champ.

2.1 Introduction au FIB

2.1.1 Principe de fonctionnement

Un microscope à faisceau d'ions (FIB) est un microscope comparable au microscope électronique à balayage (SEM), mais qui au lieu de balayer un faisceau d'électrons, balaie un faisceau d'ions (généralement des ions gallium Ga^+) sur une surface. Cette technologie découle du premier microscope ionique à balayage fabriqué par Seliger en 1974 [57]. Elle utilise les sources d'ions à métal solide (LMIS) inventé par R. Castaing et R. Clampitt en 1970.

Le principe est le suivant : dans le LMIS, le gallium est mis en contact avec une pointe en tungstène chauffée. Un champ électrique supérieur à 10^8 V.cm^{-1} crée alors une ionisation et engendre une émission par effet de champ des atomes de gallium. Les ions extraits de la source, accélérés entre 5 et 50 keV, sont ainsi focalisés par des lentilles électrostatiques. Typiquement, on utilise un courant de l'ordre de 50 nA avec une sonde

de 7 nm. En revanche, contrairement au microscope électronique à balayage (SEM), le FIB est destructeur. Les ions gallium pulvérisent les atomes à la surface de l'échantillon puis s'implantent sur quelques nanomètres créant ainsi une amorphisation de la surface.

L'instrument que nous avons utilisé est un microscope dual FEI™ Strada 235 (voir la figure 2.1). Cette solution commerciale couple l'utilisation d'un microscope électronique à balayage à la verticale) et un microscope à faisceau d'ions (avec un angle) focalisés comme montré en figure 2.2.



FIG. 2.1 – Photographie d'un microscope dual FIB



FIG. 2.2 – Colonne MEB verticale, colonne FIB inclinée



FIG. 2.3 – Lift-off d'une préparation TEM

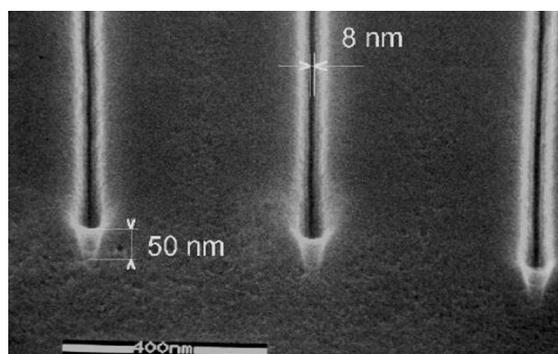


FIG. 2.4 – Gravure ultime par FIB

2.1.2 Les applications d'un FIB

Avec une vitesse de gravure moyenne de $0.1 \mu\text{m}^3 \cdot \text{nA}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, il est possible d'utiliser le FIB pour un usinage local ou pour amincir un échantillon afin de fabriquer des surfaces à imager par microscopie électronique en transmission (TEM) (figure 2.3). La résolution

latérale du FIB en terme de gravure par le faisceau d'ions est de l'ordre de 10 nm, il permet donc des gravures fines permettant de faire de la lithographie sur des surfaces telles que les résines inorganiques, qui sont des résines sensibles aux fortes énergies de proximité et peu sensibles aux électrons. C'est pourquoi le FIB est remarquable pour ce genre de lithographie et montre une excellente verticalité de gravure due à la faible dispersion ionique. La figure 2.4 nous montre un exemple de lithographie FIB sur une surface d' AlF_3 [58].

La seconde application du FIB et celle qui nous intéresse tout particulièrement est le dépôt local de métal. Le principe est le suivant : il s'agit d'injecter un gaz organométallique à l'intérieur de la chambre et de dissocier le métal des molécules organiques sous le faisceau d'ions. Cet aspect du microscope dual a donc été étudié pour la connexion de nanotubes de carbone. Nous détaillons et indiquons les limites cette technique dans les paragraphes suivants.

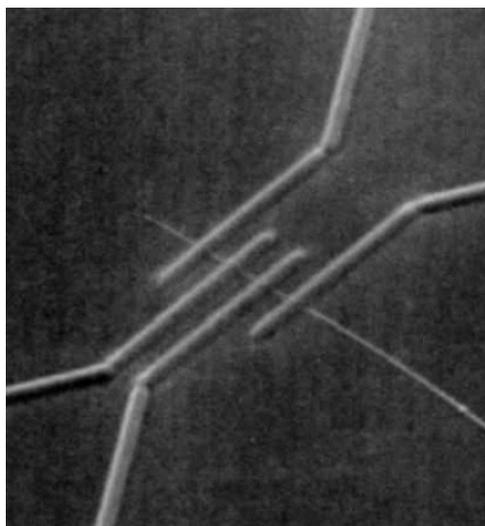


FIG. 2.5 – Nanotube de carbone connecté par des électrodes de 80 nm de largeur en tungstène déposées par FIB. (figure adaptée de [59])

2.1.3 Principe de dépôt de métal par FIB

Le contact électrique de nanostructures est une étape technologique importante pour réaliser des dispositifs électroniques. Le dépôt direct de contacts métalliques par l'utilisation d'un FIB [60] a suscité l'attention des nanotechnologues car il permet de localiser une nanostructure et d'y déposer des électrodes conductrices. Le dépôt de métal par FIB a été utilisé pour caractériser les propriétés électroniques d'une large variété de nano ou

microstructures 1D telles que les nanofils de GaN [61], des nanofils d'argent [62], ou encore de microfils fabriqués à partir de nanocristaux de CoPt_3 [63]. Nous faisons remarquer que cette technique convient parfaitement à des nanofils de polymères [64] pour lesquels l'approche par lithographie classique par faisceau d'électrons est impossible de par l'utilisation de résines électroniques ou optiques. Le dépôt local de métal par FIB a été utilisé pour la première fois pour connecter les nanotubes de carbone par Ebessen *et al.* [59] en 1996 en utilisant un gaz à précurseur de tungstène (voir figure 2.5).

Le procédé est décrit comme une déposition vapeur chimique (CVD) assistée par faisceau d'ions [65–67]. Elle s'effectue par la décomposition d'un gaz organométallique, le methylcyclopentadienyl(triméthyl)platine(IV), de formule chimique $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{Pt}(\text{CH}_3)_3$ par un faisceau d'ions Ga^+ . Le schéma du principe de déposition de métal est présenté en figure 2.6(a).

Lorsque le faisceau incident utilisé pour la décomposition du gaz est le faisceau d'ions, on parle d'IBID pour *Ion Beam Induced Deposition*. Dans le cas d'un microscope dual, la décomposition du gaz peut s'effectuer par le faisceau d'électrons issu de la colonne du SEM, on parle alors d'EBID pour *Electron Beam Induced Deposition*.

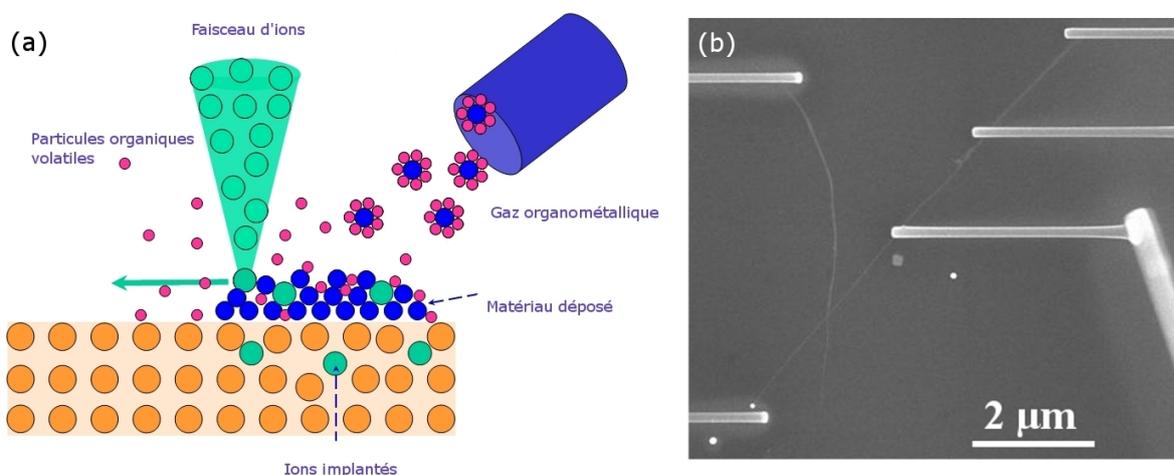


FIG. 2.6 – (a) Schéma de principe du dépôt de métal par faisceau d'ions. La pression du réservoir est contrôlée en température, ce qui régule la quantité du gaz organométallique injecté. Une aiguille assure l'injection à moins d'un millimètre de la zone de travail, afin d'optimiser la quantité de gaz 'craqué' par le faisceau. Les électrons secondaires issus de l'interaction ions-matière décomposent la molécule organométallique. Le métal est alors déposé sur la surface tandis que les particules organiques volatiles sont pompées. (b) Nanotubes de carbone monoparois connectés par des électrodes de platine déposé par EBID.

2.2 Etude des matériaux déposés par FIB

Bien que séduisante par sa rapidité d'exécution, par sa possibilité de repérer un nanotube de carbone et, dans le même temps, d'effectuer des contacts électriques, certaines limitations ont été toutefois démontrées dans l'utilisation de la technique de dépôt par FIB. L'utilisation du FIB permet certes un dépôt de contacts conducteurs mais l'implantation d'ions et l'amorphisation de la surface [63] détériorent la qualité électrique des contacts avec la nanostructure. De plus, nous avons relevé la présence d'auréoles conductrices accompagnant le dépôt. C'est pourquoi nous avons utilisé la technique EBID [exemple de nanotube connecté en figure 2.6(b)] qui consiste à remplacer le faisceau d'ions par le faisceau d'électrons du SEM intégré au microscope. Cependant, cette technique induit une forte résistivité du matériau déposé.

2.2.1 Résistivité des matériaux déposés

Nous nous intéressons d'abord à la résistivité des matériaux déposés par EBID et par IBID.

Entre deux électrodes de Ti/Au (5 nm/20 nm) fabriquées par lithographie e-beam, nous déposons du platine issu de la décomposition du gaz organométallique par les techniques EBID [figure 2.7(a)] et IBID [figure 2.7(b)] afin de déterminer la résistivité de chaque matériau déposé.

La loi d'Ohm nous donne ρ , la résistivité d'un matériau conducteur de section S , de résistance R et de longueur L par :

$$\rho = \frac{SR}{L} \quad (2.1)$$

On donne ρ_{Pt} , la résistivité du platine massif,

$$\rho_{Pt} = 0.1 \Omega \cdot \mu\text{m} \quad (2.2)$$

Dans ce qui suit, nous avons déterminé la valeur de la section S des matériaux déposés par des mesures AFM. Nous déterminons alors la résistivité du platine ρ_{EBID} déposé par EBID :

$$\rho_{EBID} = 0.2 \times 10^6 \Omega \cdot \mu\text{m} \quad (2.3)$$

Cette valeur est incroyablement élevée. Il devient alors impossible de caractériser le transport d'un nanotube de carbone avec de telles valeurs de résistances d'accès. D'après [68], il est possible que les dépôts soient accompagnés de carbone amorphe issu de la décomposition du gaz. Ce carbone amorphe limite de façon significative la conduction électrique dans le matériau déposé. Le gaz organométallique n'est donc pas complètement décomposé lors du dépôt de métal.

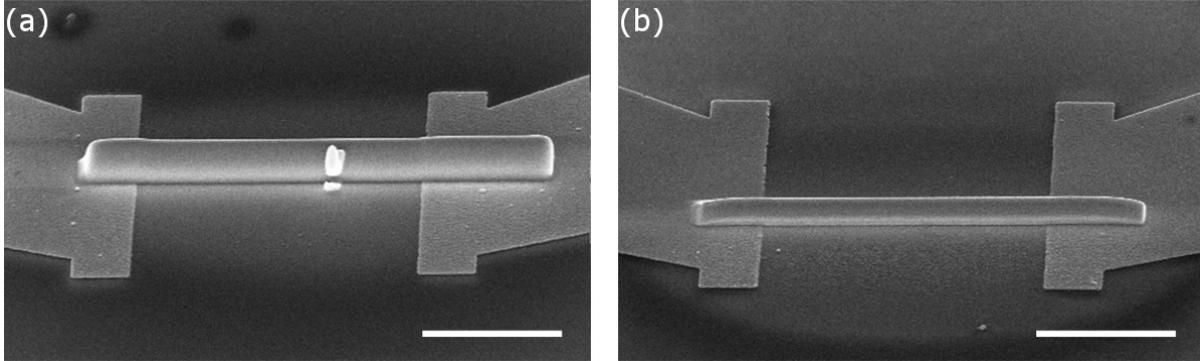


FIG. 2.7 – Images SEM des dépôts de platine (a) par EBID et (b) par IBID, les barres blanches indiquent $2 \mu\text{m}$.

Nous déterminons maintenant la résistivité ρ_{IBID} du matériau déposé par IBID à :

$$\rho_{\text{IBID}} = 4 \Omega \cdot \mu\text{m} \quad (2.4)$$

La mesure de la résistivité ρ_{IBID} montre que la décomposition par faisceau d'ions permet des dépôts plus proches de la valeur de la résistivité du platine massif.

2.2.2 Caractérisation du matériau déposé par IBID

Tout d'abord, nous nous intéressons au matériau déposé par la technique IBID. Nous avons vu dans le paragraphe 2.2.1 que le dépôt était fortement conducteur et également accompagné d'auréoles parasites visibles sur les images SEM. Nous décidons alors de caractériser ces auréoles par deux méthodes : la première consiste à mesurer directement leurs résistances par des caractéristiques $I(V)$ et la seconde consiste à utiliser la microscopie à champ proche électrique pour cartographier les conductions parasites.

Caractérisation électrique des auréoles accompagnant le dépôt

Pour déterminer la conductivité des auréoles accompagnant les dépôts de platine par faisceau d'ions, nous avons effectué des dépôts sur des électrodes pré lithographiées de Ti/Au en conservant un espace. Nous pouvons alors déterminer la résistance par unité de longueur de ces auréoles. Nous présentons les dépôts distants de $0.3 \mu\text{m}$, $0.5 \mu\text{m}$, $0.8 \mu\text{m}$ et $2 \mu\text{m}$ respectivement dans les images SEM des figures 2.8(a), 2.8(b), 2.8(c) et 2.8(d). On voit nettement sur ces images SEM la présence de ces auréoles parasites se recouvrant entre les deux dépôts de platine.

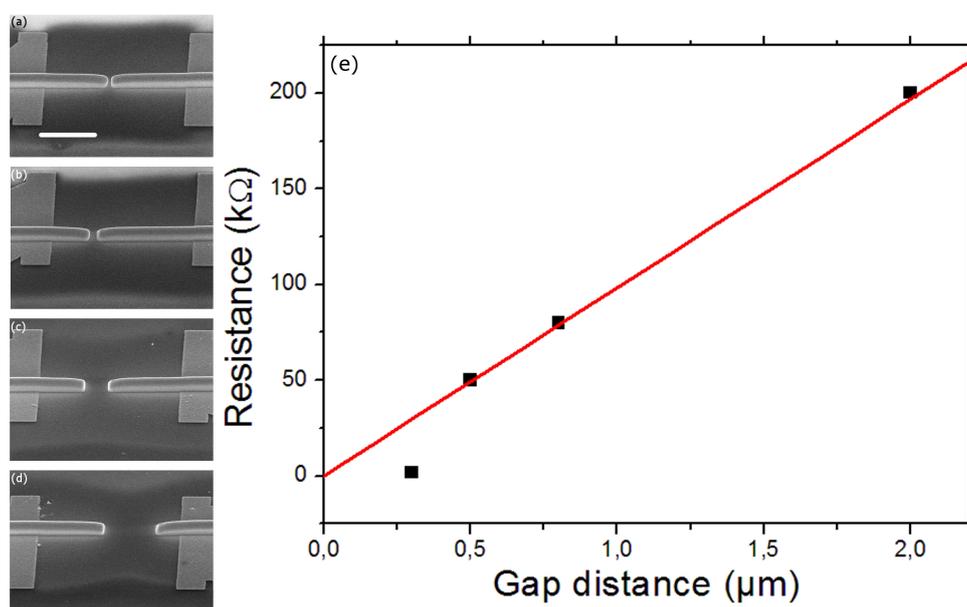


FIG. 2.8 – Images SEM des dépôts de platine par IBID séparés de (a) $0.3 \mu\text{m}$, (b) $0.5 \mu\text{m}$, (c) $0.8 \mu\text{m}$ et (d) $2 \mu\text{m}$. La barre blanche en (a) indique $2 \mu\text{m}$ pour toutes les images SEM. (e) Résistance entre deux électrodes en fonction des espacements vus dans les images SEM, la ligne rouge est une approximation linéaire.

Les mesures électriques de ces auréoles [voir fig. 2.8(e)] révèlent une faible résistance variant de $2\text{k}\Omega$ pour l'espacement le plus faible à $500\text{k}\Omega$ pour l'espacement le grand. On observe une résistance linéaire d'environ $100\text{k}\Omega.\mu\text{m}^{-1}$.

Dans le cas de la connexion de nanotubes de carbone, les longueurs de canal souhaitées pour l'étude du transport sont généralement de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres, il s'avère alors difficile de ne pas recouvrir intégralement le dispositif d'auréoles conductrices.

Caractérisation par microscopie champ proche du platine déposé par IBID

Dans ce paragraphe, nous étudions les propriétés électriques des auréoles par deux types de microscopies champ proche dérivées de l'AFM : Le Conducting-AFM (C-AFM) et la microscopie à force de Kelvin (KFM).

Le C-AFM est une technique d'imagerie permettant de cartographier les propriétés conductrices locales d'une surface. Plus précisément, il s'agit de relever la valeur du courant par la pointe AFM (par le biais d'un amplificateur de courant) entre la pointe du cantilever et une surface conductrice en mode AFM contact. Le principe de l'imagerie de nos dépôts métalliques est schématisé dans la figure 2.9(D).

Cette technique a été utilisée sur un échantillon sur lequel deux dépôts de platine par

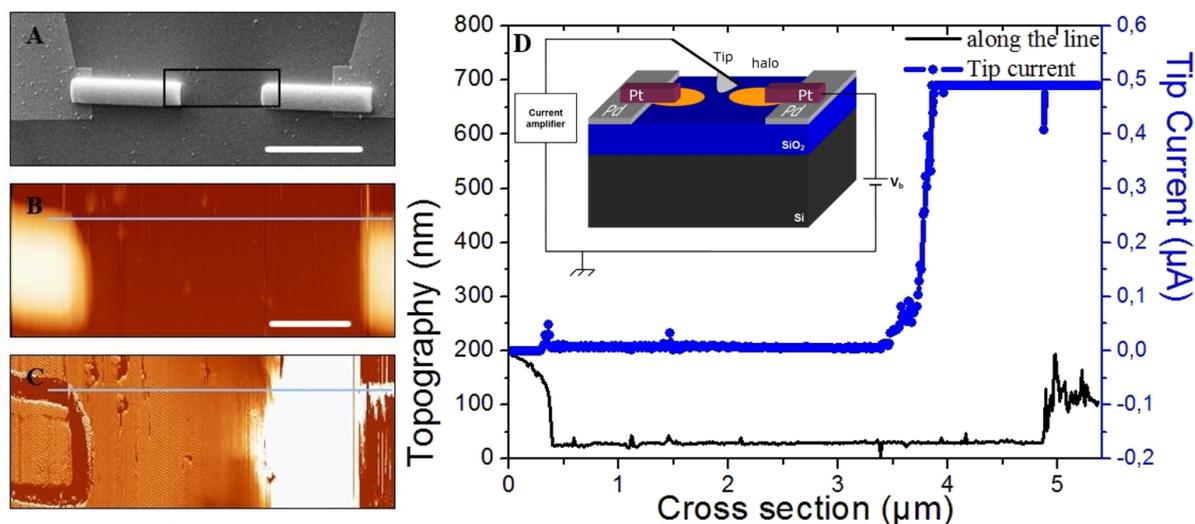


FIG. 2.9 – A : Image SEM des dépôts de platine IBID sur des électrodes pré lithographiées en Ti/Au. La barre blanche indique $5 \mu\text{m}$. B : Image AFM de topographie (scan de gauche à droite) de la surface délimitée par le rectangle noir en A, le dépôt de platine à droite de l'image est polarisé à $V_b = 8\text{V}$. C : Image C-AFM correspondante à B. D : Le courant dans la pointe issu de la ligne tracée en C est représenté par les cercles bleus en fonction de la topographie issue à la ligne en B tracée en noir sous le profil du courant. Dans le graphique, schéma du principe du C-AFM.

IBID ont été réalisés [voir l'image SEM de la figure 2.9(A)]. Un potentiel de 8V a été appliqué sur l'électrode de droite et l'électrode de gauche est flottante.

Les figures 2.9(B) et 2.9(C) sont respectivement les images de topographie AFM et de C-AFM de la surface délimitée par le carré noir indiqué sur la figure 2.9(A).

Dans l'image de C-AFM, lorsque la zone est localement conductrice, un contraste plus clair apparaît. Nous observons une région sur la surface d'oxyde où le contraste est plus brillant du côté de l'électrode où un potentiel est appliqué, ce qui traduit que cette zone sur l'oxyde est conductrice.

La figure 2.9(D) présente la valeur du courant dans la pointe (cercles bleus) le long de la ligne tracée sur la figures 2.9(C) en fonction de la topographie sur la même ligne en figure 2.9(B) (ligne noire). On observe que le courant augmente environ $1.5 \mu\text{m}$ avant l'électrode de contact et atteint rapidement la saturation de l'amplificateur de courant fixée à 500 nA.

La microscopie à force de Kelvin a été ici utilisée sur un nanotube de carbone multi-parois connecté en quatre points par des électrodes de platine déposées par IBID. La distance entre chaque électrode est d'environ $1 \mu\text{m}$. Comme il a été expliqué en détail dans le chapitre 1, le KFM permet de cartographier les potentiels de surface. Les auréoles conduc-

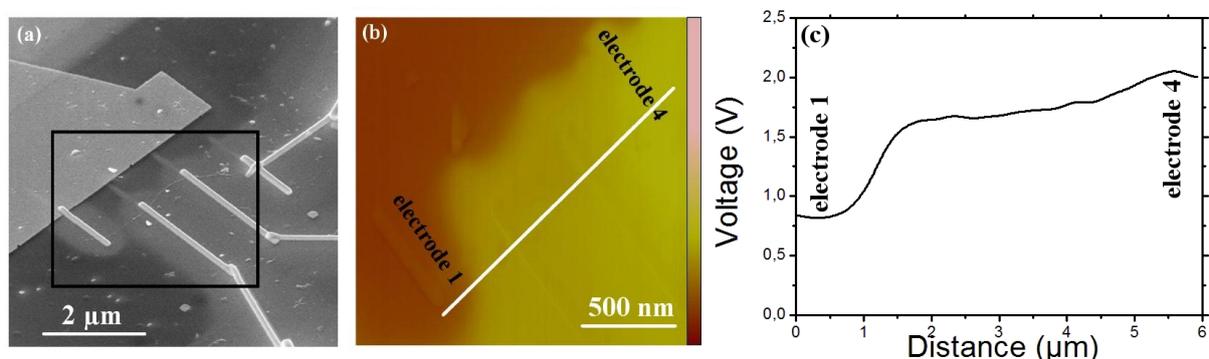


FIG. 2.10 – (a) Image SEM d'un nanotube de carbone multiparois d'un diamètre de 16 nm connecté en 4 points par du platine déposé par IBID. (b) Image KFM de la zone délimitée par le rectangle noir indiqué en (a), l'échelle correspond de bas en haut à 0 à 6V. (c) Potentiel de surface le long de la ligne blanche tracée en (b).

trices IBID sont visibles sur la figure 2.10(a) autour des quatre électrodes déposées sur le nanotube de carbone. On voit que l'auréole autour de l'électrode 1 ne se recouvre pas avec l'auréole commune aux trois autres électrodes. Pendant l'imagerie KFM [figure 2.10(b)], une tension de 3V est appliquée à l'électrode 4 et l'électrode 1 est à la masse, les deux électrodes du milieu ne sont pas connectées. Nous avons relevé la valeur du potentiel de surface le long des 4 électrodes. Ces valeurs sont données en figure 2.10(c). Nous constatons alors une chute de potentiel au niveau de l'électrode 1. Les trois autres électrodes sont quasiment au même potentiel de surface avec une valeur de 1,6V à 1,9V¹, ce qui traduit que les potentiels se délocalisent sur toute une auréole. Ces potentiels délocalisés et conducteurs sont donc une limitation sérieuse de la technique de contact par IBID de nanostructures.

Nous revenons alors sur la technique EBID en présentant les améliorations que l'on peut apporter pour la caractérisation de nanotubes.

2.2.3 Caractérisation du matériau déposé par EBID

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les études menées sur la qualité des dépôts de platine par EBID. Nous présentons dans un premier temps la caractérisation des auréoles accompagnant les dépôts, puis nous expliquons comment la conductivité du matériau déposé peut être améliorée par une plus longue exposition au faisceau d'électrons et enfin nous montrons comment la mesure en 4 points est une technique qui permet de s'affranchir des faibles résistivités des dépôts de platine.

¹Le rapport entre le potentiel mesuré et le potentiel réel sera disserté dans le chapitre 3. Cette différence provient du couplage capacitif entre le cantilever et la surface.

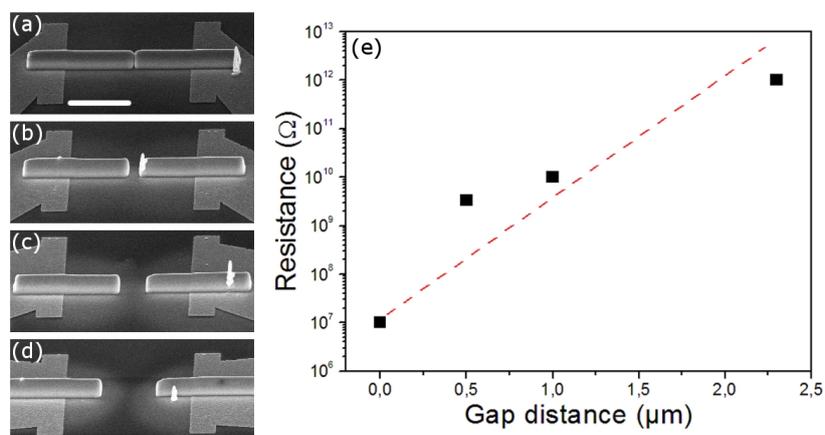


FIG. 2.11 – Images SEM des différent gaps mesurés entre les dépôts de platine par EBID (a) Dépôts de platine en contact physique, la barre blanche indique 2 μm pour toutes les images SEM, (b) Espacement de 0.5 μm , (c) Espacement de 1 μm et (d) Espacement de 2.3 μm . (e) Valeur des résistances entre les dépôts de platine EBID (carrés noirs), la ligne rouge est une approximation linéaire.

Caractérisation électrique des auréoles parasites accompagnant le dépôt

Nous reproduisons l'expérience de conduction des auréoles pour le platine déposé par EBID en espaçant les dépôts. Après un premier dépôt où on a un contact physique entre les dépôts [fig. 2.11(a)], les espacements sont de 0,5 μm [fig. 2.11(b)], 1 μm [fig. 2.11(c)] et de 2,3 μm [fig. 2.11(d)] (espacements mesurés par AFM). Les auréoles sont visibles sur ces images SEM.

Les électrodes en contact en figure 2.11(a) indiquent une résistance de 10M Ω , qui est du même ordre de grandeur qu'un dépôt entier comme celui mesuré en figure 2.7(a). On observe sur le graphe de la figure 2.11(e) que les résistances augmentent de façon exponentielle avec l'espacement des électrodes déposées par EBID. Pour un espacement de 1 μm , la résistance est de 10¹⁰ Ω . Les auréoles accompagnant les dépôts EBID sont nettement moins conductrices que celles accompagnant le dépôt IBID.

Amélioration de la conductivité des matériaux déposés

Les auréoles n'étant pas conductrices, nous cherchons donc à améliorer la conduction du platine déposé par la technique EBID. Nous effectuons alors des dépôts avec différentes épaisseurs de platine en augmentant le temps de décomposition du gaz organométallique. Nous indiquons dans le tableau 2.1 la section S (mesurée par AFM) des matériaux déposés en fonction du temps de décomposition. On en déduit, pour un dépôt de longueur $L = 10\mu\text{m}$, une vitesse linéaire de déposition de 0.05 $\mu\text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$.

L'augmentation de la taille du dépôt entraîne une diminution de la résistivité du

Temps de décomposition (min)	Section (μm^2)
1	0.04
2	0.12
5	0.21
15	0.74

TAB. 2.1 – Section de matériau déposé en fonction du temps de décomposition pour une longueur de $L = 10\mu\text{m}$

matériau déposé (voir la figure 2.12). En effet, la résistivité diminue de trois ordres de grandeur lorsque le temps est multiplié par 15. La résistivité du matériau varie de $10^7\Omega.\mu\text{m}$ pour une section de $0.04\mu\text{m}^2$ à $10^4\Omega.\mu\text{m}$ pour une section de $0.74\mu\text{m}^2$.

Nous émettons donc l'hypothèse qu'une exposition plus longue du matériau entraîne une meilleure décomposition des molécules organométalliques, et permet l'obtention d'un matériau moins résistif. Toutefois, les meilleures résistivités obtenues sont beaucoup trop importantes pour la connexion de nanotubes.

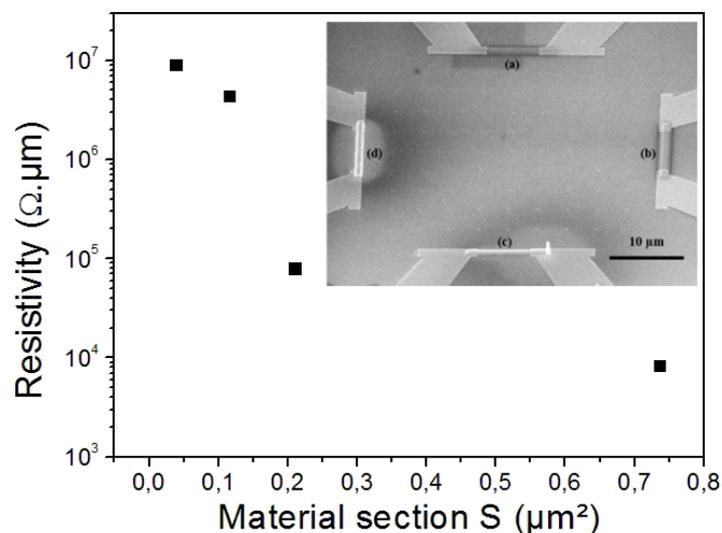


FIG. 2.12 – Résistivité du matériau déposé par EBID en fonction de sa section. A l'intérieur du graphe : image SEM des dépôts de platine avec une section de (a) $0.04\mu\text{m}^2$, (b) $0.12\mu\text{m}^2$, (c) $0.21\mu\text{m}^2$ et (d) $0.74\mu\text{m}^2$.

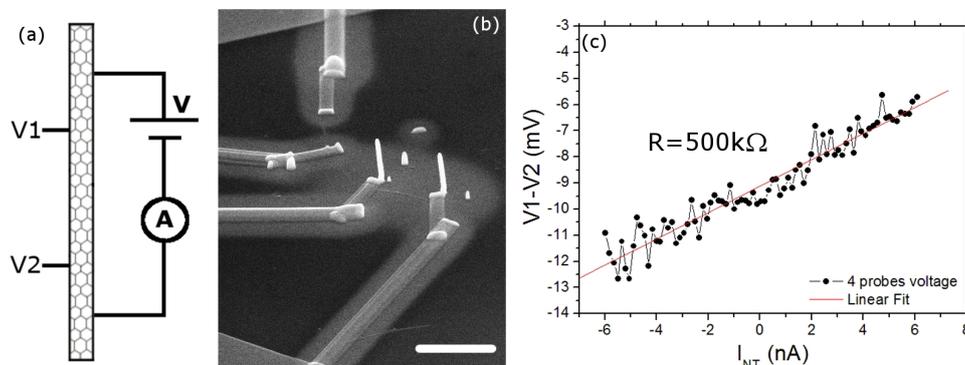


FIG. 2.13 – (a) Schéma de principe d'une mesure 4 points. La barra blanche indique $5 \mu\text{m}$ (b) Image SEM d'un nanotube de carbone contacté en 4 points par des électrodes en platine déposé par EBID. (c) Mesure 4 points de la caractéristique $I(V)$ du nanotube.

Mesures quatre points avec des contacts EBID

Pour s'affranchir des résistances élevées des dépôts EBID, nous montrons ici qu'il est possible d'estimer les résistances de contact de ces dépôts sur les nanotubes par une technique de mesure 4 points. Cette technique a été utilisée par Ebbessen [59] lors de ses mesures sur nanotube contacté par dépôt de tungstène.

Le principe de la mesure 4 points est schématisé en figure 2.13(a). Un nanotube est contacté en 4 points, deux points permettent le balayage d'une tension V . Le courant I_{NT} qui en découle est relevé. Ensuite, on relève les potentiels flottants $V1$ et $V2$ (c'est-à-dire à courant nul) aux deux autres points et on trace la caractéristique $(V1-V2)(I_{\text{NT}})$ afin de visualiser la résistance du dispositif entre $V1$ et $V2$.

Nous présentons dans la figure 2.13(b) un exemple de mesure 4 points d'un nanotube de carbone multiparois (Nanocyl™) d'un diamètre de 10 nm connecté par quatre électrodes de platine déposé par EBID. On utilise les deux électrodes aux extrémités en haut et en bas pour appliquer la tension V et ainsi relever le courant I_{NT} . Les deux électrodes centrales sont utilisées pour relever la différence de potentiel $(V1-V2)$. Le graphique de la figure 2.13(c) permet d'estimer la résistance R aux bornes de $(V1-V2)$ en fonction du courant I_{NT} . En effectuant une approximation linéaire, on trouve la résistance aux bornes de $(V1-V2)$ de $500 \text{ k}\Omega$. Cette valeur de résistance ne dépend donc plus des fortes résistances des dépôts de platine (de l'ordre de $10^7 \Omega$) mais correspond à la résistance totale du système, c'est-à-dire la résistance intrinsèque du nanotube et les résistances de contacts. La résistance intrinsèque d'un nanotube multiparois étant de l'ordre de $10 \text{ k}\Omega$ [37], on peut en déduire des résistances de contacts d'environ $245 \text{ k}\Omega$, valeur semblables à celle mesurée par lithographie électronique.

2.2.4 Conclusion de la connexion par FIB

En conclusion de cette étude sur le contact de nanotubes par FIB, nous avons testé les deux méthodes possibles avec le microscope dual : le dépôt de platine par décomposition d'un gaz organométallique par faisceau d'électrons (EBID) et par faisceau d'ions (IBID). La décomposition par IBID entraîne un dépôt conducteur mais accompagné d'auréoles conductrices parasites alors que la décomposition par EBID entraîne, quant à elle, une forte résistivité des auréoles également visibles et accompagnant le dépôt. Le dépôt EBID est toutefois faiblement conducteur. Une méthode 4 points permet de s'affranchir des fortes résistances liées aux dépôts EBID et permet de calculer la résistance totale du système.

2.3 Connexion de nanotubes de carbone par lithographie e-beam

Le balayage d'un faisceau d'électrons pour tracer des motifs sur une surface est le principe de base de la lithographie e-beam (ou EBPG pour *Electron Beam Pattern Generator*). En 1962, Wells émet l'idée d'utiliser des résines photosensibles et de piloter directement le faisceau électronique d'un microscope à balayage [69].

L'avantage de cette technique par rapport à la photolithographie est que cette technique permet d'aller au-delà des limites de la diffraction de la lumière et ainsi d'augmenter la résolution d'écriture. Les résolutions de la photolithographie varient suivant la longueur d'onde de la lumière utilisée, classiquement, il s'agit de résolution autour de 100 nm. Il existe toutefois des méthodes permettant d'atteindre une résolution autour de 20 nm comme la photolithographie DUV (Deep Ultra Violet). La lithographie électronique permet donc une écriture avec une résolution de 10 nm. En revanche, dans une configuration standard, l'inconvénient majeur est l'aspect séquentiel de cette technologie, c'est-à-dire que les lignes des motifs s'écrivent les unes après les autres. Contrairement à la lithographie optique où toute la surface est insolée en même temps au travers d'un masque, il faut donc plusieurs heures pour effectuer la même opération avec une écriture électronique. Cette technique est donc plutôt utilisée dans le monde académique pour la fabrication de masques et de nanodispositifs.

2.3.1 Principe d'un dépôt de métal par lithographie e-beam

Le principe de la fabrication de motifs métalliques sur une surface par lithographie électronique est schématisé en figure 2.14. Sur un substrat [fig. 2.14(a)], on dépose à la tournette un bicouche de résines électroniques [fig. 2.14(b)]. La zone à insoler [fig. 2.14(c)]

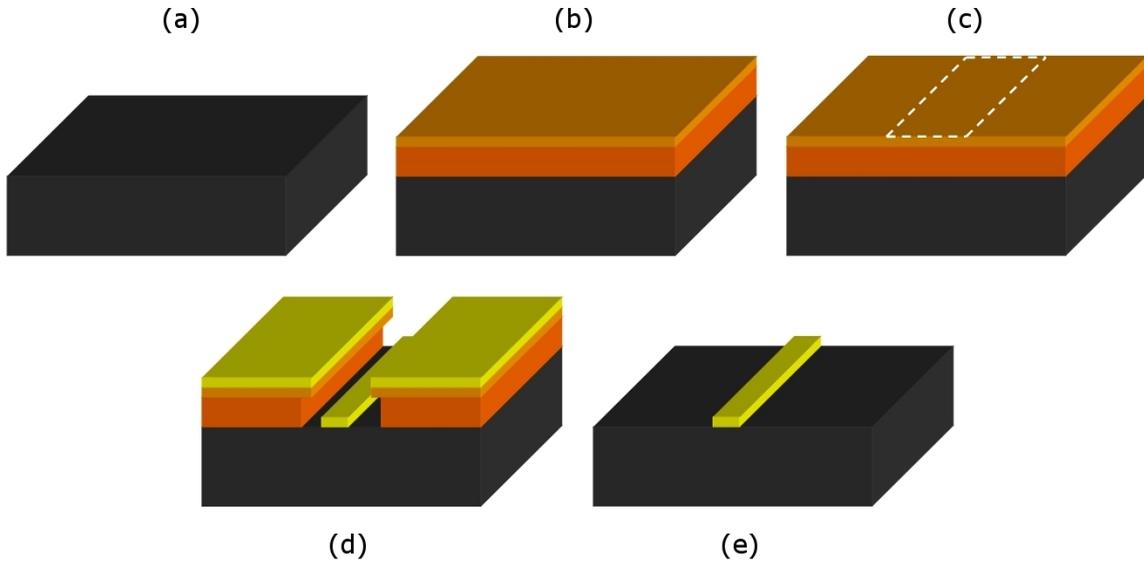


FIG. 2.14 – Schéma de fabrication d'électrodes sur une surface de Si/SiO₂ par lithographie électronique. (a) Substrat initial, (b) Dépôt d'un bicouche de résines électroniques pour l'obtention d'un profil en 'casquette', (c) Insolation par le faisceau d'électrons de la zone délimitée par les pointillés, (d) Révélation de la zone insolée, (e) Evaporation des métaux. (f) Lift off.

est exposée au faisceau d'électrons, puis révélée [fig. 2.14(d)]. Du fait des sensibilisations différentes des résines, on obtient un profil d'ouverture de la résine dit 'en casquette', qui permet un dépôt de métal à travers la résine supérieure [fig. 2.14(e)], sans contact physique avec la résine de la couche inférieure, permettant un lift-off (retrait du métal déposé sur la résine) [fig. 2.14(f)] de qualité optimale. Les paramètres techniques associés à ces étapes seront précisés au paragraphe suivant.

2.3.2 Préparation des substrats

Dans notre travail, nous souhaitons fabriquer des transistors à nanotube en utilisant la face arrière du substrat comme grille face arrière [géométrie backgate schématisée en figure 1.9(a)] et en déposant les contacts de source et drain sur le nanotube. Nous utilisons donc des substrats de silicium fortement dopés ($\rho \approx 0.01 \Omega \cdot \text{cm}$) pour l'application du potentiel de grille sur lesquels sont effectués la croissance d'un oxyde de silicium de 320 nm.

Les nanotubes de carbone étant déposés de façon aléatoire, il faut donc fabriquer des surfaces permettant leur localisation précise.

Concrètement, le dépôt de nanotubes de carbone s'effectue sur une surface de silicium de 1cm² [figure 2.15(a)] sur laquelle a été dessiné un réseau d'électrodes convergeant vers une zone centrale de 50×50 μm² [figure 2.15(b)].

Afin de visualiser un nanotube avec un diamètre de 1 nm, la résolution de 512 pixels d'une image AFM implique d'effectuer des images dont les tailles sont classiquement de $13 \times 13 \mu\text{m}^2$. Ainsi, nous avons opté pour la fabrication d'un réseau de marqueurs distants de $10 \mu\text{m}$, ainsi pour chaque image AFM, il y a toujours un marqueur visible.

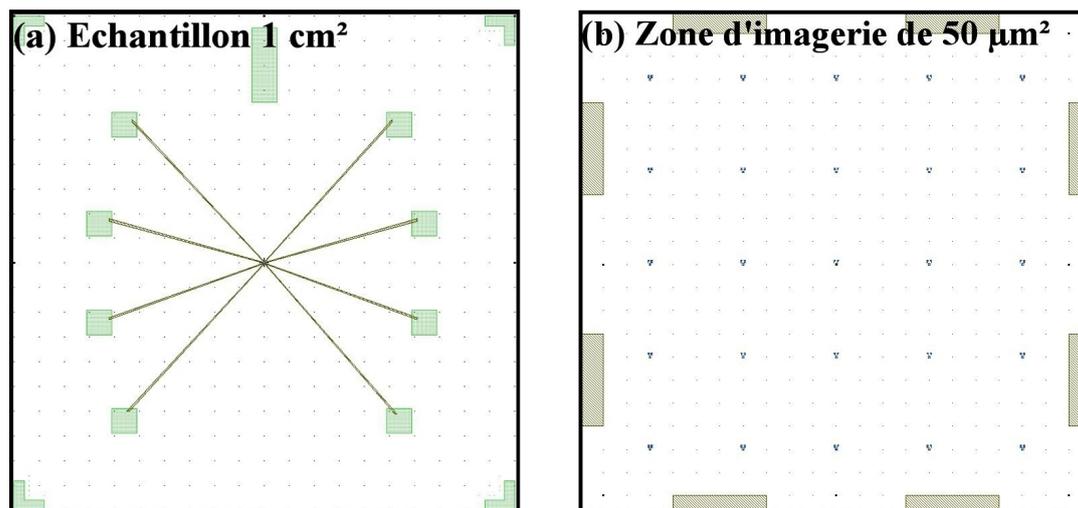


FIG. 2.15 – (a) Schéma d'un échantillon de base. 8 reports de contacts de taille $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ et d'une épaisseur de 650 nm se dirigent vers une zone centrale par des pistes d'une épaisseur de 25 nm. (b) Zone centrale de taille $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ de l'échantillon pour l'imagerie AFM. Au milieu est dessiné un réseau de marqueurs pour la localisation des nanotubes.

En ce qui concerne les métaux et leurs épaisseurs, nous effectuons des dépôts de Ti/Au, le titane étant la couche d'accroche à l'oxyde de silicium et l'or étant le métal permettant les meilleurs contacts électriques extérieurs (bonding). Toutefois, ces métaux ont été déposés en deux niveaux de métallisation. Le premier niveau de métallisation (Ti/Au : 20 nm/200 nm) correspond aux reports de contacts, aux marqueurs d'alignement et de découpe. Le deuxième niveau (Ti/Au : 5 nm/20 nm) correspond aux lignes de contacts métalliques se dirigeant vers la zone centrale ainsi que les marqueurs de repérage dans cette zone.

Les paramètres technologiques relatifs à l'obtention des premier et deuxième niveaux sont spécifiés dans le tableau 2.2.

2.3.3 Dépôt de nanotubes

Les nanotubes utilisés dans ce travail sont des nanotubes de carbone monoparois (sauf dans le paragraphe 2.2.3 traitant de la mesure 4 points). Une première source est d'origine commerciale (Nanocyl™), les nanotubes sont fabriqués par CVD et vendus purifiés sous

Niveau	Résine	a (rpm.s ⁻¹)	v (rpm)	t (s)	épaisseur (nm)
1 ^{er}	COPO10%/PMMA3%	1000/1000	3000/3500	12/12	600/45
2 ^{ème}	COPO6%/PMMA3%	1000/1000	4000/3500	12/12	50/45

TAB. 2.2 – Paramètres technologiques de lithographie électronique.

forme de poudre (certifiés purifiés à 99%). Ce sont les nanotubes issus de cette entreprise qui sont présentés dans les travaux de cette thèse. La seconde source est issue du groupe du Pr. Laszlo Forró de l'EPFL à Lausanne. Cette collaboration ayant été établie en fin de thèse, il n'a malheureusement pas été possible d'intégrer des résultats à partir de cette source dans ce manuscrit de thèse.

La poudre de nanotubes est alors préparée en dispersion dans du dichlorométhane, puis nous mettons la bouteille pendant 20 minutes dans un bain aux ultrasons. Ensuite, nous prélevons quelques gouttes de cette dispersion que nous versons sur notre échantillon installé dans une tournette (spin-coater). La tournette permet d'évacuer les amas de nanotubes et de disperser les nanotubes isolés sur la surface. En pratique, à une vitesse de rotation de la tournette à 1500 rpm, on obtient entre 1 et 10 nanotubes dans une zone $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. La figure 2.16 illustre un nanotube de carbone monoparoi isolé à proximité d'un marqueur de repérage.

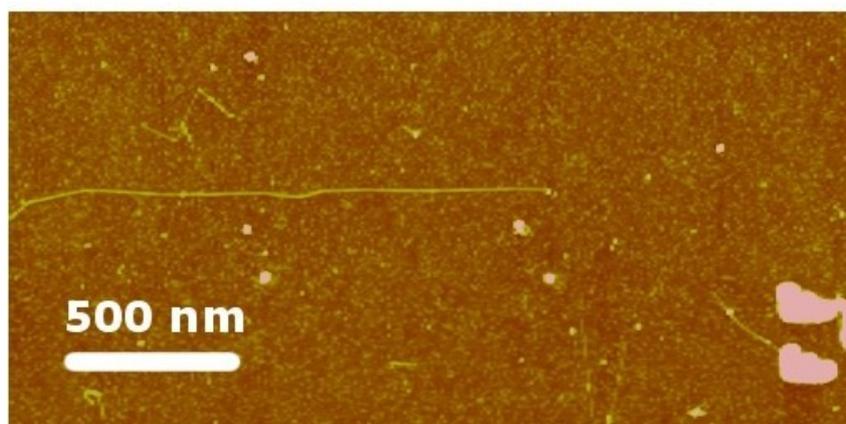


FIG. 2.16 – Topographie AFM d'un nanotube de carbone monoparoi déposé à proximité d'un marqueur de repérage pré lithographié.

2.3.4 Alignement de contacts sur nanotubes localisés

A ce stade, nous avons localisé avec précision un nanotube de carbone sur la zone $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. Il faut maintenant procéder à un troisième niveau de métallisation pour déposer des contacts de palladium directement sur le nanotube. En utilisant les marqueurs imagés en même temps que le nanotube de carbone, on personnalise pour chaque échantillon des électrodes pour relier les nanotubes. Pour la réalisation de cette ultime métallisation de 25 nm de palladium, on utilise les mêmes paramètres de résinage que le deuxième niveau de la préparation du substrat (voir le tableau 2.2).

Le résultat de toute cette technique de nanofabrication donne un nanotube de carbone contacté comme présenté dans la figure 2.17.

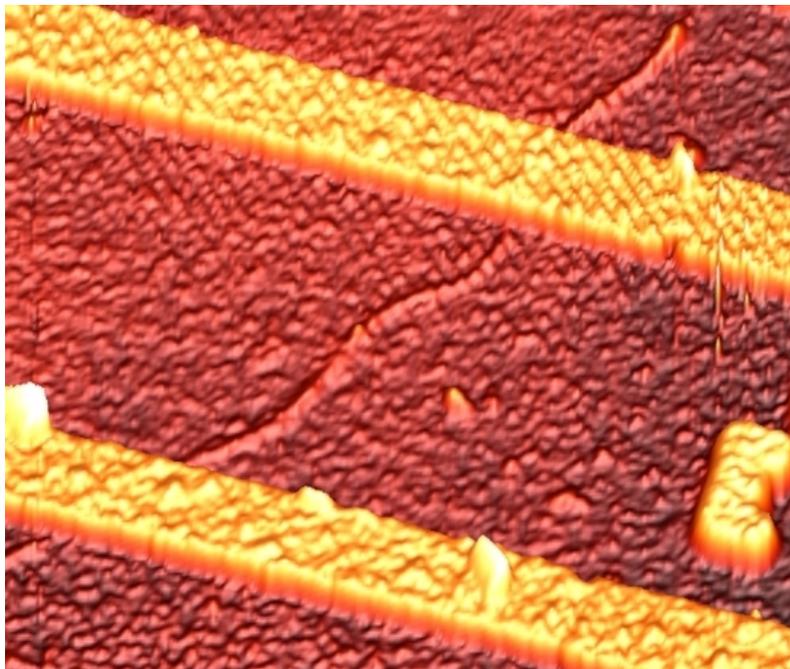


FIG. 2.17 – Image AFM en trois dimensions d'un nanotube de carbone contacté par des électrodes en palladium. Les électrodes ont une largeur de 230 nm.

2.4 Caractérisation des CNTFETs

Les nanotubes ainsi contactés sont caractérisés électriquement afin de différencier les semiconducteurs des métalliques. Cette étape a été réalisée à l'aide d'un banc de mesures sous pointes, placé dans une boîte à gants.

2.4.1 Principe des mesures électriques

Les mesures électriques sont effectuées en utilisant la connectique présentée dans le schéma de la figure 2.18.

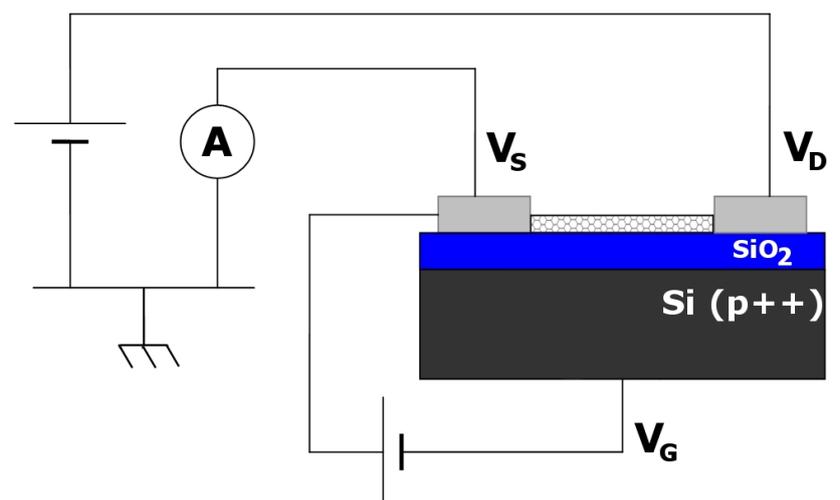


FIG. 2.18 – Schéma des mesures électriques d'un transistor à nanotube.

2.4.2 Les nanotubes de carbone monoparois semiconducteurs

Un nanotube de carbone semiconducteur est un nanotube dont la conduction est fortement modulée lors de l'application d'un champ électrique externe. La modulation de la conduction se fait essentiellement par la variation de la transmission à travers la barrière Schottky aux contacts. Dans la figure 2.19(a), on présente les caractéristiques $I_{DS}(V_{DS})$ pour différentes valeurs de V_{GS} . On peut observer que le courant augmente dans le nanotube lorsque la tension V_{GS} est plus négative. Cet aspect caractérise ce que nous avons appelé dans le chapitre 1 un transistor à nanotube de type p. La figure 2.19(b) est la caractéristique de transfert de ce même nanotube. Le matériel de mesure utilisé permet l'observation d'un effet de champ mesurable sur 7 décades. De plus, on peut noter que le courant augmente avec les tensions V_{GS} positives, ce qui implique que ce transistor est également de type n, ce qui fait de notre transistor un transistor ambipolaire.

La plupart des nanotubes semiconducteurs fabriqués dans notre travail ont présenté un effet de champ entre 3 et 7 décades et un caractère intrinsèque de type p. Quelques nanotubes ont présenté un caractère ambipolaire prononcé tel que sur la figure 2.19(b). Sur l'ensemble du travail de thèse, nous avons fabriqué 44 transistors à effet de champ à

base de nanotubes monoparois. 12 étaient semiconducteurs, 14 étaient semi-métalliques (c'est-à-dire avec un effet de champ limité à une décade) et 18 métalliques.

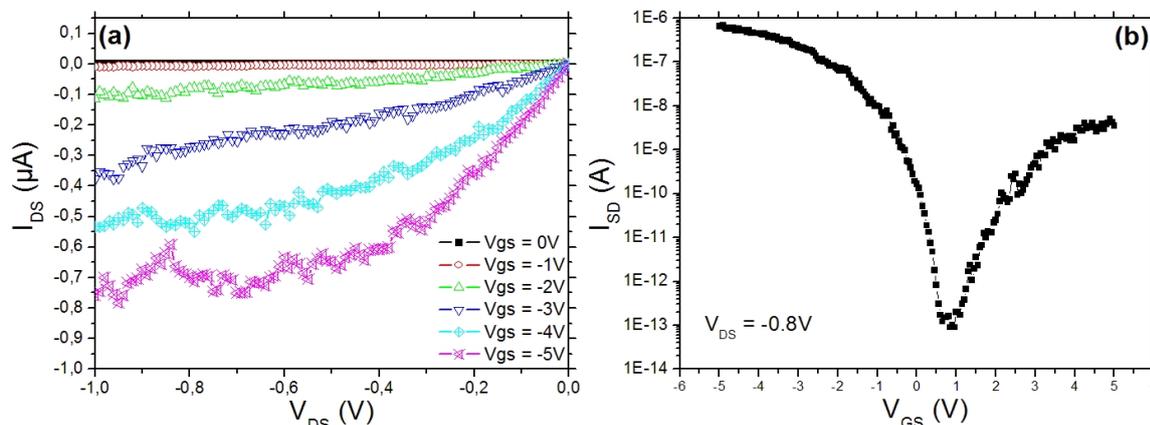


FIG. 2.19 – (a) Caractéristique $I_{DS}(V_{DS})$ d'un nanotube de carbone semiconducteur, (b) Caractéristique de transfert $I_{SD}(V_{GS})$ du même nanotube, on remarquera le caractère ambipolaire du nanotube.

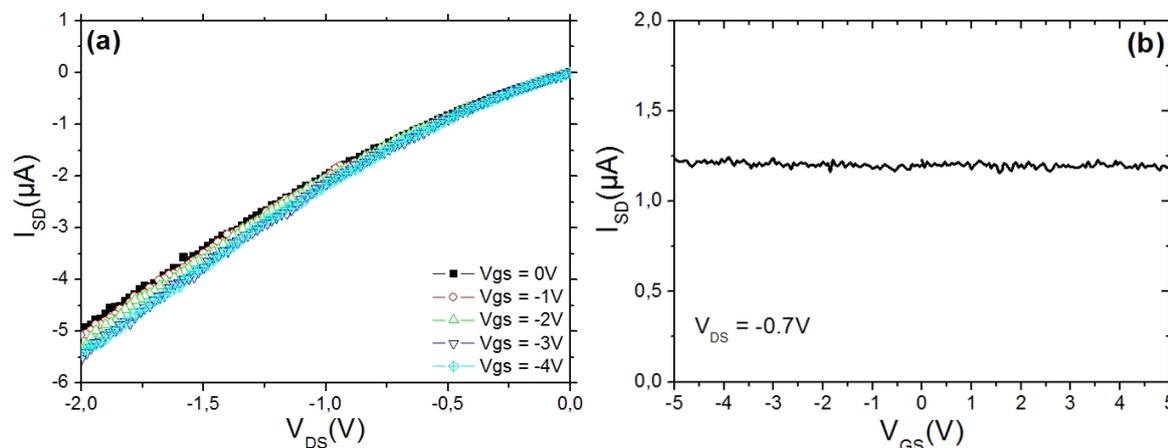


FIG. 2.20 – (a) Caractéristique $I_{DS}(V_{DS})$ d'un nanotube de carbone métallique; (b) Caractéristique de transfert $I_{SD}(V_{GS})$ du même nanotube métallique

2.4.3 Les nanotubes de carbone monoparois métalliques

Nous terminons ce paragraphe par la caractérisation des nanotubes métalliques.

Un nanotube métallique est donc un nanotube dont le courant I_{DS} n'est pas modulé par l'effet d'un potentiel V_G . Sur la figure 2.20(a), on présente les caractéristiques $I_{DS}(V_{DS})$.

On observe une réponse linéaire quasi identique quelles que soient les valeurs de tension V_{GS} . De même, à une tension V_{DS} donnée, le courant I_{SD} est constant quelle que soit la valeur de V_{GS} comme le montre la caractéristique de transfert en figure 2.20(b). Nous avons donc dans ces cas, un nanotube de carbone métallique.

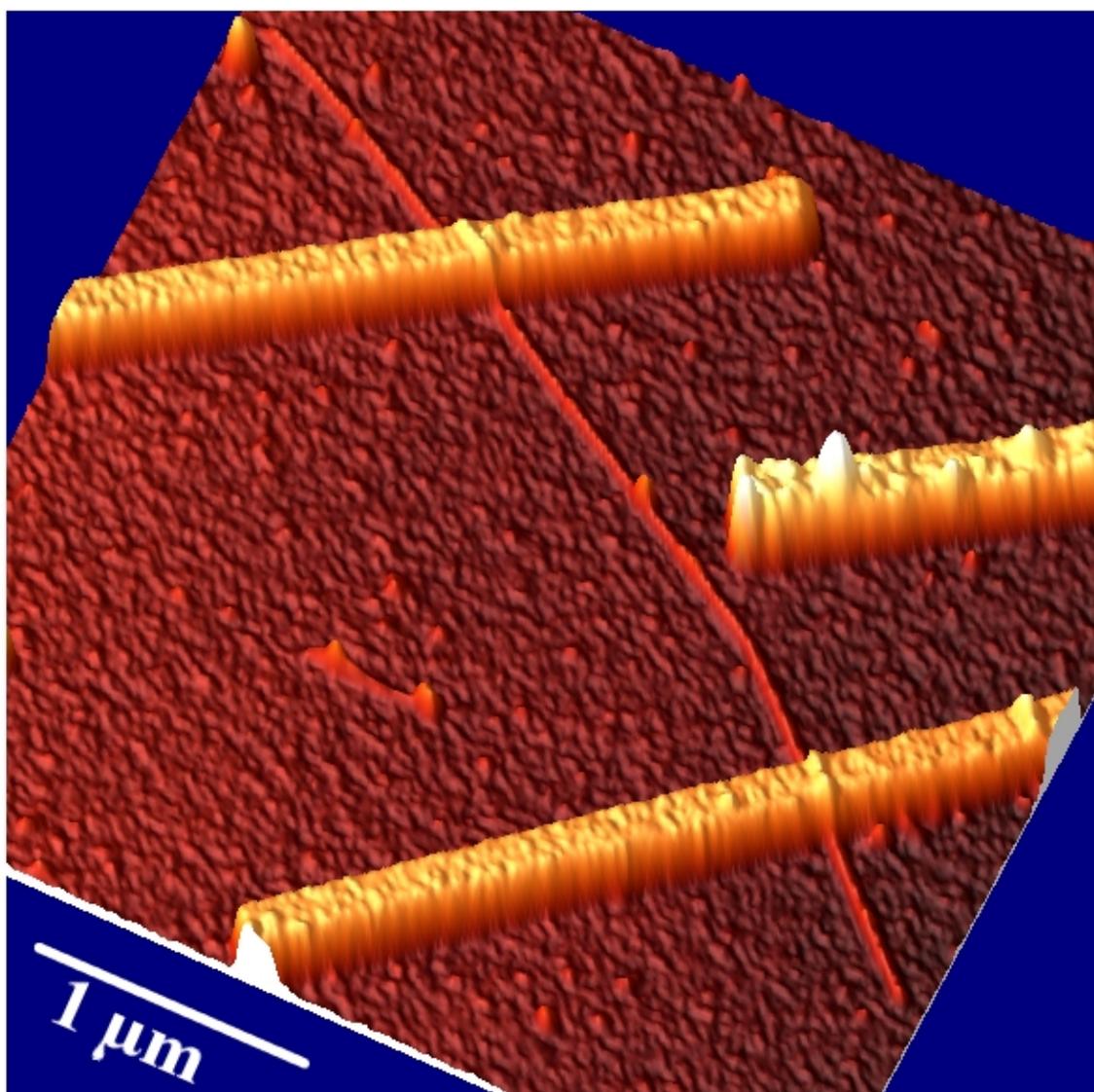
On peut déterminer la résistance totale du système (nanotube+résistances de contact) directement par la pente dans le régime Dans l'exemple que nous donnons, cette résistance totale est d'environ 330 k Ω . En prenant pour ordre de grandeur de la résistance intrinsèque d'un nanotube de carbone monoparoï d'environ 6,5 k Ω [37], on a donc des résistances de contacts d'environ 160 k Ω .

2.5 Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre la nanofabrication de dispositifs à base de nanotubes de carbone.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la technique de dépôt direct de platine par faisceau d'ions (IBID) et d'électrons focalisés (EBID). La technique IBID permet un dépôt conducteur accompagné d'auréoles également conductrices alors que la technique EBID entraîne un dépôt également accompagné d'auréoles mais tous deux faiblement conducteurs. Toutefois, la mesure 4 points permet de s'affranchir des fortes résistances liées aux dépôts EBID et permet de calculer la résistance totale du système.

Nous avons donc utilisé la technique de fabrication de CNTFETs par lithographie électronique et nous avons montré que nous obtenions des caractéristiques électriques similaires à celles observées dans la littérature.



Chapitre 3

Détection de charges couplée à la microscopie à force de Kelvin

Un intérêt particulier est porté sur l'utilisation des nanotubes de carbone comme détecteurs. Nous avons vu dans le chapitre 1 que les nanotubes peuvent détecter la présence d'électrons stockés dans une nanoparticule [5,6] et récemment a été démontré la détection de biomolécules [7].

Dans ce chapitre, il s'agit de venir identifier les mécanismes de détection de charges injectées localement à proximité d'un nanotube, en couplant les mesures électriques à la caractérisation électrostatique du CNTFET soumis à cette perturbation.

Traditionnellement, la caractérisation électrostatique de CNTFETs est réalisée par des techniques en champ proche comme la microscopie à force de Kelvin (KFM). Ces techniques permettent l'imagerie des chutes locales de potentiel électrostatique sur un dispositif en fonctionnement. Par exemple, le KFM ne perturbe pas électrostatiquement un CNTFET car le fonctionnement de cette technique repose sur l'annulation du champ électrique entre la pointe et la surface.

La cartographie des variations locales de transport d'un nanotube soumis à une perturbation électrostatique est par ailleurs possible par microscopie à balayage de grille (SGM). Cette technique consiste à balayer une pointe AFM polarisée au-dessus de l'échantillon et à imager son effet. Toutefois, il n'est donc pas possible d'imager les potentiels électrostatiques du dispositif, la pointe étant utilisée pour la perturbation locale.

L'originalité de ce travail consiste à coupler la détection électrique d'une perturbation locale par un CNTFET à la mesure du potentiel électrostatique du nanotube par KFM. Cette technique permet donc **à la fois** de perturber localement le dispositif et de cartographier sa réponse électrostatique à une injection de charges.

Après l'explication des protocoles expérimentaux, nous présentons une analyse des CNTFETs imagés en fonctionnement nous permettant de déterminer les mécanismes de base de la détection KFM. Par la suite, nous étudions la détection électrique de charges locales à proximité du nanotube. Et enfin nous présentons la sensibilité ΔV_{GS} du mécanisme de type mémoire non-volatile.

3.1 Protocoles expérimentaux

3.1.1 Montage expérimental des mesures de propriétés de transport couplé au champ proche

Pour mesurer un composant sous une pointe d'un microscope à force atomique, nous disposons un circuit imprimé [voir la figure 3.1(a)], sur lequel est collé un échantillon, sous la tête de mesure d'un AFM Dimension 3100™. Les pointes AFM utilisées sont de type EFM Nanosensors™ ($f_0 \approx 68$ kHz, PtIr). Ce circuit est relié électriquement à un analyseur de semiconducteur HP4155™. L'expérience est placée sous flux d'azote sec par l'utilisation d'un coffre anti-vibration et anti-bruit [voir la figure 3.1(b)].

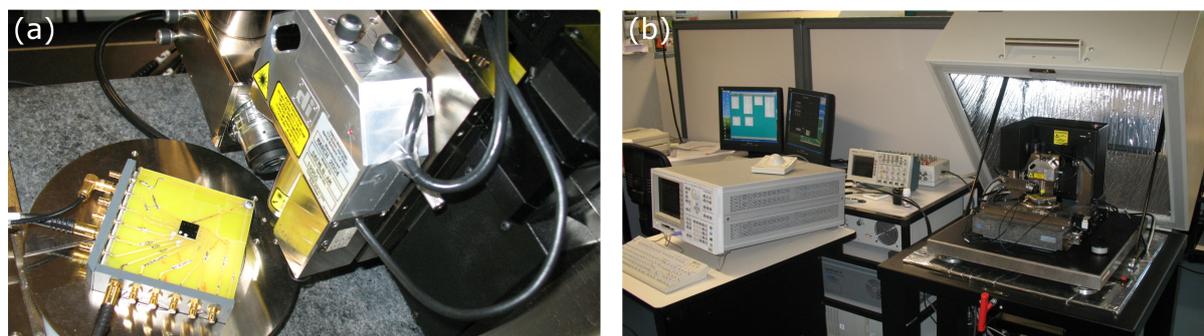


FIG. 3.1 – (a) Photographie du montage expérimental. Le circuit imprimé, avec au centre l'échantillon sur lequel est fabriqué le transistor à nanotube, est déposé sous la tête de mesure du microscope à force atomique Dimension 3100™. Les pistes du circuit sont reliées électriquement aux reports de contacts de source, drain et grille, qui sont elle-mêmes reliées à un analyseur de semiconducteur HP 4155™. (b) L'analyseur de semiconducteur (à gauche sur la photographie) est placé à proximité du microscope (à droite), le microscope est isolé par un coffre antivibration.

3.1.2 Procédure d'exploitation des caractéristiques de transfert

Nous rappelons que nous utilisons des nanotubes de carbone monoparois semiconducteurs déposés sur 320 nm d'oxyde de silicium et connectés en source V_S et drain V_D par

des électrodes métalliques de palladium d'une épaisseur de 25 nm (voir le chapitre 2). La tension de grille V_G est appliquée sur la face arrière du substrat silicium de type p dégénéré [géométrie de type backgate de la figure 3.2(a)].

Nous présentons les mesures du transport dans le nanotube par l'analyse des caractéristiques de transfert $I_{SD}(V_{GS})$ avec I_{SD} le courant électrique entre la source et le drain et V_{GS} la tension électrique entre la grille et la source. Les caractéristiques électriques sont relevées avec la pointe AFM loin du nanotube, afin que celle-ci n'interfère pas dans les mesures.

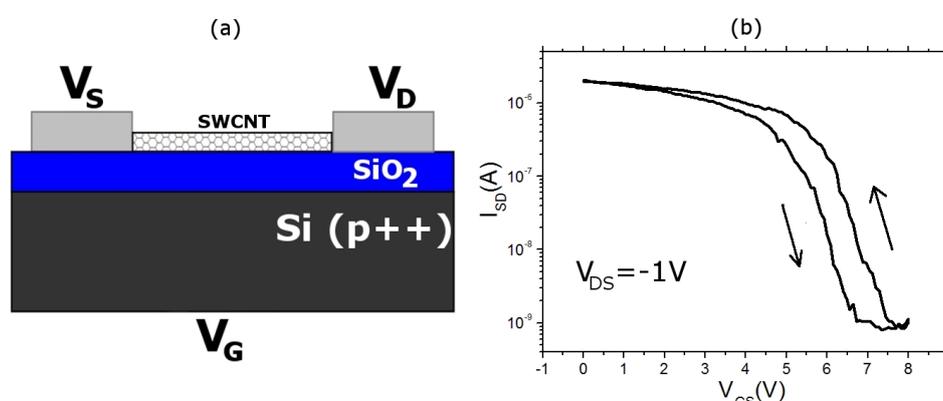


FIG. 3.2 – (a) CNTFET en géométrie backgate. Le nanotube de carbone monoparoi semiconducteur est déposé sur 300 nm d'oxyde de silicium, puis contacté en source et drain par 25 nm de palladium. La face arrière du substrat fortement dopé sert d'électrode de grille. (b) Caractéristique de transfert à $V_{DS} = -1V$ en balayant d'abord de 0V à 8V puis de 8V à 0V.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre d'introduction, la présence de charges piégées dans l'environnement du nanotube implique un effet d'hystérésis qui se traduit par le décalage de la tension seuil sur la caractéristique de transfert. Dans ce travail, nous observons ce phénomène comme montré dans la figure 3.2(b). Dans cette figure, la caractéristique de transfert du CNTFET est relevée à une tension $V_{DS} = -1V$, le balayage en tension s'effectue d'abord de 0 à 8V puis de 8V à 0V. L'hystérésis se traduit par une non-superposition du signal aller avec le signal retour.

Au regard de la littérature, l'hystérésis d'une caractéristique de transfert d'un CNTFET peut avoir plusieurs origines résultant de trois interactions différentes :

- nanotube/air ambient : l'hystérésis peut provenir de la présence de molécules d'eau adsorbées sur le nanotube de carbone. Kim *et al.* montrent qu'un traitement en température sous ultraviolet permet de diminuer l'hystérésis d'un CNTFET. De même que la passivation d'une surface d'oxyde par un polymère (PMMA) permet une hystérésis quasi-nulle [70].

- nanotube/SiO₂ : cette explication est proposée par Führer *et al.* et Radosavjlevic *et al.* pour expliquer le fonctionnement de leurs mémoires non-volatiles [40, 53]. Des charges électriques sont émises du nanotube vers le SiO₂ au moment du balayage de la caractéristique de transfert.
- Si/SiO₂ côté substrat : l'application du potentiel de grille en face arrière peut impliquer un piégeage de charges à l'interface Si/SiO₂ de par la présence de liaisons pendantes à l'interface [40, 71].

Nous montrons un exemple dans la figure 3.3(a) où sont tracés trois allers-retours successifs (carrés noirs pour les allers et cercles rouges pour les retours). Dans ce chapitre, nous choisissons de présenter les valeurs moyennes du courant comme dans la figure 3.3(b) où sont présentés le balayage aller et retour. Les fluctuations dues aux différents allers-retours sont traduites dans la figure 3.3(b) par des barres d'erreur standard¹.

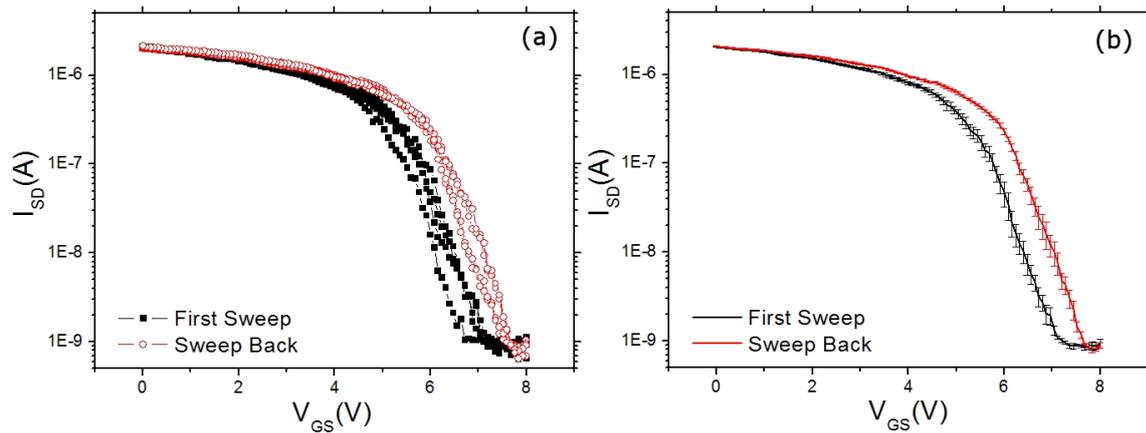


FIG. 3.3 – (a) Caractéristiques de transfert allers-retours successives d'un CNTFET, le balayage aller est représenté par les carrés noirs, le balayage retour est représenté par les cercles rouges. (b) Caractéristique de transfert moyenne avec les marges d'erreur standard. Le tracé en noir (à gauche) est le balayage aller et le tracé en rouge (à droite) est le balayage retour.

3.1.3 Procédure d'exploitation des images KFM

Montage expérimental pour l'imagerie KFM de CNTFETs

Une image de microscopie KFM de CNTFETs s'effectue par la double acquisition de la topographie AFM et de la détection des potentiels de surface. Le principe est le

¹L'erreur-standard représente l'écart-type de la distribution de toutes les erreurs et se calcule par l'écart-type σ divisé par \sqrt{N} , avec N , le nombre de mesures.

suisant : la pointe effectue un premier aller-retour, en mode contact intermittent (ou Mode Tapping), qui sert à l'acquisition de la topographie AFM [voir la figure 3.4(a)] du CNTFET. Le deuxième aller-retour, en mode lift non-oscillant, sert à la détection des potentiels de surface. L'électronique de contrôle utilise la première ligne de topographie dans sa boucle de contre-réaction pour permettre à la pointe de balayer la surface à une distance z constante (typiquement 80 nm) [voir la figure 3.4(b)]. La pointe étant retirée de la surface, seules les forces électrostatiques sont détectées.

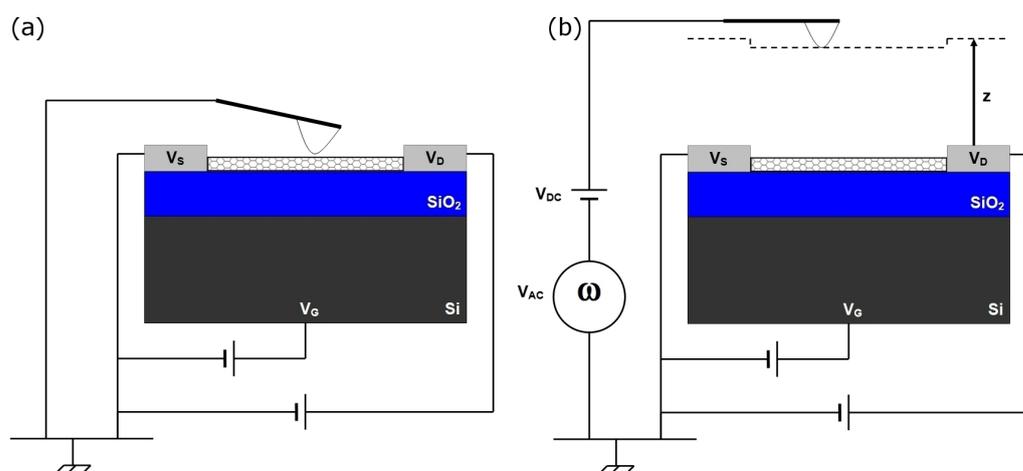


FIG. 3.4 – Imagerie KFM d'un CNTFET (a) Image de topographie AFM lors du premier aller-retour de la pointe AFM en mode tapping. (b) Imagerie KFM lors du second aller-retour de la pointe en mode lift à z constant.

Lors du balayage en mode lift, les potentiels détectés par l'interaction pointe/surface ont plusieurs origines :

- la différence de travail de sortie des matériaux.
- les charges présentes dans la capacité pointe/face-arrière de l'échantillon, qui peuvent être soit des charges hors-équilibre (piégées dans l'oxyde) soit des charges d'équilibre dans le dispositif en fonctionnement.
- les potentiels électrostatiques.
- la présence d'éventuels artefacts de topographie².

Nous expliquons dans le paragraphe qui suit l'analyse qui est faite des images dans le cas de transistors non-polarisés (c'est-à-dire avec V_D, V_S et V_G reliés à la masse), utilisés pour étudier la réponse électrostatique aux injections de charges.

²Les artefacts sont dus au fait de combiner un potentiel de surface avec l'utilisation d'un mode lift reproduisant la topographie. Ils se manifestent par des répliques de topographie dans l'image KFM.

Image KFM d'un CNTFET non-polarisé

Afin d'analyser les signaux KFM de la figure 3.5, précisons tout de suite que les signaux bruts issus de la détection KFM du système Veeco™ n'ont pas de valeur quantitative *directe* et dépendent en particulier d'un paramètre interne de la boucle KFM, appelé "drive phase", qui correspond à un terme de déphasage lors de la détection KFM. Pour une description exhaustive de cet effet, le lecteur peut se référer à la thèse de Sophie Barbet [72]. En revanche, le mode KFM utilisé permet de réaliser des mesures quantitatives *relatives*, permettant donc de comparer l'évolution du potentiel de surface d'une nanostructure, ou de comparer des potentiels de surface au sein d'une même image.

Nous nous intéressons tout d'abord au contraste relatif entre le substrat de silicium et les électrodes de palladium dans l'image KFM de la figure 3.5(b). Les électrodes de palladium apparaissent avec un contraste légèrement sombre par rapport au substrat de silicium (≈ -200 mV), alors que l'on s'attendrait à observer l'opposé, en tenant compte uniquement des travaux de sortie $W_{\text{Pd}} = 5.12$ eV pour le palladium et de $W_{\text{p-Si}} = 5.52$ eV ($\chi_{\text{Si}} = 4.32$ eV + $E_{\text{G}} = 1.2$ eV pour le substrat silicium dopé p). Les expériences étant conduites à l'air (sous flux d'azote), cette différence est attribuée aux états de surface des matériaux, c'est-à-dire à la présence de charges ou de dipôles sur la couche de SiO_2 ou à l'interface Si/ SiO_2 (côté substrat), ou encore sur la couche de métal. Notons là encore que notre travail a consisté à s'intéresser aux variations des contrastes des images KFM en fonction d'une perturbation extérieure (c'est-à-dire une injection locale de charges) et non directement aux contrastes des images KFM.

Afin d'isoler la contribution du nanotube dans le signal KFM de l'image entière, nous soustrayons le signal d'une section de même longueur loin du nanotube au signal le long du nanotube. Cette technique, utilisée par Bachtold *et al.* [37], permet d'obtenir en première approximation le signal KFM le long du nanotube. Ce principe est illustré dans la figure 3.5(e) où sont présentés les profils de potentiel de surface relevés entre les électrodes de contacts (ligne bleue foncée sur le graphe) délimitant les régions (i) et (iii) correspondant aux électrodes et la région (ii) correspondant au nanotube entre les électrodes.

On nomme $V_{\text{KFM}}^{\text{NT+surface}}$ le potentiel le long du nanotube, mesuré le long de la ligne bleue sur l'image KFM de la figure 3.5(b) et représenté par les carrés noirs sur le graphe. On remarque que le potentiel est quasi-constant entre les régions (i), (ii) et (iii) pour une valeur $V_{\text{KFM}} = 90$ mV, ce qui traduit que le nanotube s'est mis au même potentiel de surface que les électrodes et que cette valeur de potentiel sur le nanotube correspond aux charges hors-équilibre stockées dans le nanotube ou dans son environnement proche.

Ensuite, on nomme $V_{\text{KFM}}^{\text{surface}}$ le potentiel le long de la surface d'oxyde loin du nanotube, mesuré le long de la ligne bleue sur l'image KFM en figure 3.5(d). On observe que le potentiel de surface mesuré au niveau des électrodes est quasi-égal à celui mesuré le long

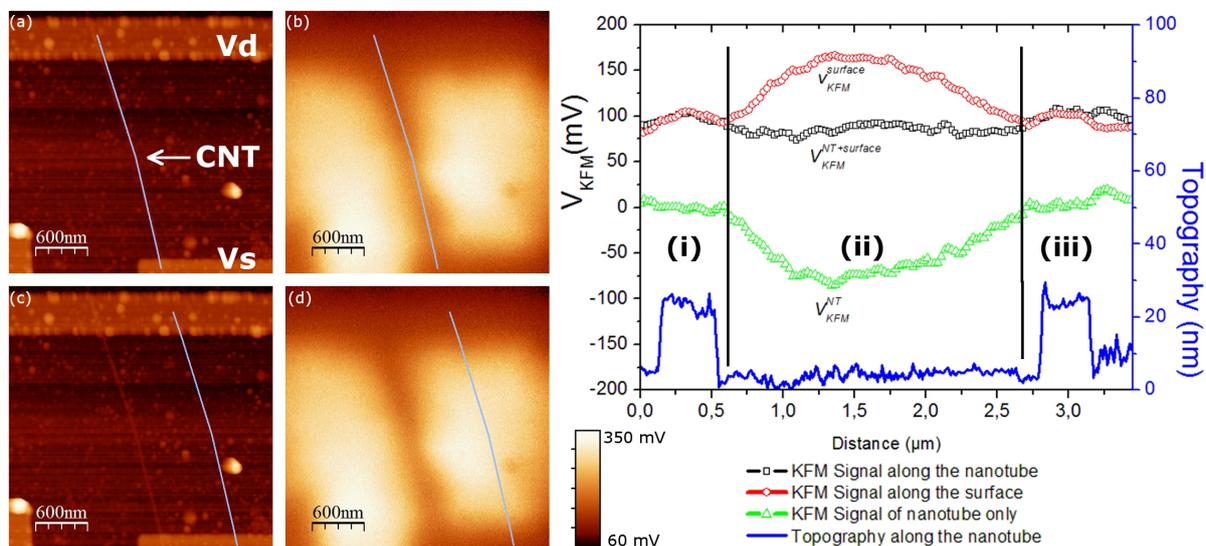


FIG. 3.5 – (a et c) Images de topographie AFM d'un transistor à nanotube déposé sur 300 nm de SiO_2 connecté en V_D et V_S par 25 nm de Pd. (b et d) Images KFM respectives de (a et c) obtenues à $V_{DS} = 0V$ et $V_G = 0V$, l'échelle indiquée est la même pour (b) et (d). Les lignes bleues en (b-d) indiquent où ont été extraits les signaux KFM tracés en (e). (e) Potentiels de surface (en noir, rouge et vert) le long du nanotube en bleu entre les deux contacts. Le signal $V_{KFM}^{NT+surface}$ tracé en noir représente le signal le long du nanotube indiqué en (b) le long du nanotube. Le signal $V_{KFM}^{surface}$ tracé en rouge représente le signal loin du nanotube indiqué en (d) sur la surface. Le signal V_{KFM}^{NT} est la différence de signaux $V_{KFM}^{NT+surface} - V_{KFM}^{surface}$ qui correspond au signal KFM de l'interaction entre la pointe et le nanotube.

du nanotube en (i) et (iii) alors qu'en (ii) on observe la différence de travail de sortie entre la pointe et le substrat.

Et enfin, on nomme V_{KFM}^{NT} tel que $V_{KFM}^{NT} = V_{KFM}^{NT+surface} - V_{KFM}^{surface}$, représenté par les triangles verts sur le graphe. Dans ce signal, on observe bien évidemment la courbure due à la différence de travail de sortie entre la pointe et le substrat. En fait, ce signal est utilisé pour caractériser l'évolution des potentiels dans la région (ii). C'est pourquoi nous utiliserons systématiquement la comparaison des valeurs de potentiels dans cette région.

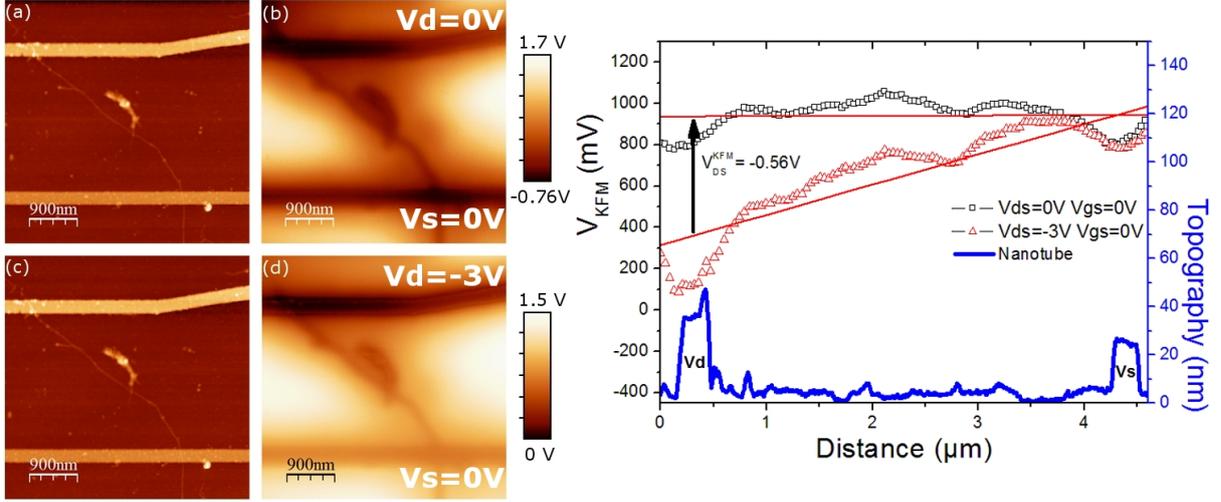


FIG. 3.6 – (a et c) Images de topographie AFM d’un nanotube de carbone d’une longueur $L = 3.8 \mu\text{m}$; (b) Image KFM associée à (a) avec $V_D = 0\text{V}$, $V_S = 0\text{V}$ et $V_G = 0\text{V}$. (d) Image KFM associée à (c) avec $V_D = -3\text{V}$, $V_S = 0\text{V}$ et $V_G = 0\text{V}$. (e) Potentiels de surface $V_{\text{KFM}}^{\text{NT+surface}}$ le long du nanotube de carbone entre les électrodes V_D et V_S pour $V_{DS} = 0\text{V}$ en noir et $V_{DS} = -3\text{V}$ en rouge. Les lignes rouges indiquent une approximation linéaire des profils de potentiels de surface. On détermine la différence de potentiel V_{DS}^{KFM} qui est la différence de potentiel mesurée sur l’image KFM en appliquant une tension V_{DS} .

3.2 Imagerie KFM d’un CNTFET polarisé

Dans la partie qui va suivre, nous allons présenter les imageries de transistors à nanotube polarisés, c’est-à-dire avec une tension V_{DS} non-nulle, d’abord avec une tension de grille nulle et ensuite en appliquant une tension de grille de sorte de mettre le transistor dans son état “passant” ou dans son état “bloqué”.

3.2.1 Détection de la tension de polarisation

L’imagerie KFM d’un CNTFET polarisé est présentée dans la figure 3.6 où nous étudions la qualité de détection KFM de la valeur de la tension V_{DS} du nanotube. C’est pourquoi nous nous intéressons ici au signal $V_{\text{KFM}}^{\text{NT+surface}}$ qui permet de conserver les potentiels dus à la polarisation V_{DS} .

Dans un premier temps, nous relevons le signal $V_{\text{KFM}}^{\text{NT+surface}}$, issu de l’image en 3.6(b), le long du nanotube à $V_{DS} = 0\text{V}$ et que l’on représente par les carrés noirs sur la figure 3.6(e). Le signal KFM à $V_{DS} = -3\text{V}$, issu de la figure 3.6(d), est représenté par les triangles rouges dans le même graphique. On détermine alors la différence de potentiel V_{DS} mesurée par KFM, que l’on nommera V_{DS}^{KFM} en mesurant la différence de potentiel sur l’électrode de drain entre les droites d’approximation linéaire des potentiels mesurés avant et après la

polarisation comme montré dans la figure 3.6(e). Nous mesurons alors :

$$\Delta V_{DS}^{KFM}(V_{DS} = -3V) = -0.56V \pm 0.05. \quad (3.1)$$

On observe que la valeur de la tension V_{DS} est inférieure à la valeur réelle de V_{DS} d'un facteur $\Psi = 0.19 \pm 0.02$. Cet effet provient d'un moyennage de l'imagerie KFM que nous illustrons dans la figure 3.7.

Jacobs *et al.* ont montré que la détection avec une pointe AFM impliquait une série de capacités *parasites*, entre la pointe et l'échantillon (c_1), et l'ensemble du cantilever ($c_2 \dots c_i$) et la surface située dessous.

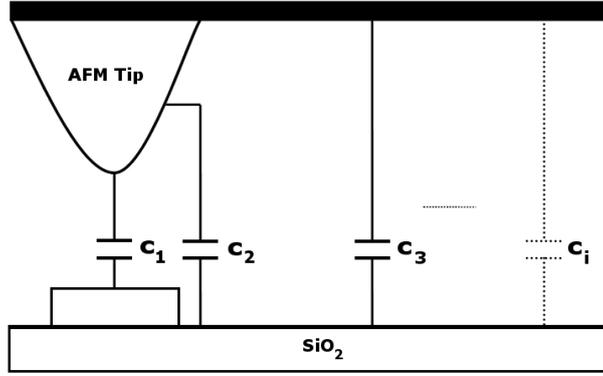


FIG. 3.7 – Schéma capacitif entre une pointe et une électrode déposée sur SiO_2 lors d'une détection KFM

Nous rappelons que la condition d'annulation du signal KFM (d'après l'équation 1.15) s'écrit de la forme :

$$\frac{\partial C}{\partial z}(V_{DC} - V_S)V_{AC} \sin(\omega t) = 0 \quad (3.2)$$

Ce qui donne dans le cas du modèle montré en figure 3.7, la condition suivante :

$$\frac{\partial C_1}{\partial z}(V_{DC} - V_{S1}) + \frac{\partial C_2}{\partial z}(V_{DC} - V_{S2}) + \frac{\partial C_3}{\partial z}(V_{DC} - V_{S3}) + \dots + \frac{\partial C_i}{\partial z}(V_{DC} - V_{Si}) = 0 \quad (3.3)$$

La régulation de V_{DC} lors de la mesure KFM conduit à un moyennage du potentiel de surface :

$$V_{KFM} = \frac{\sum \frac{\partial C_i}{\partial z} V_i}{\sum \frac{\partial C_i}{\partial z}} \quad (3.4)$$

Afin de prendre en compte cet effet, nous caractériserons dans la suite de manière phénoménologique les poids relatifs des différents potentiels V_i lors de la détection KFM.

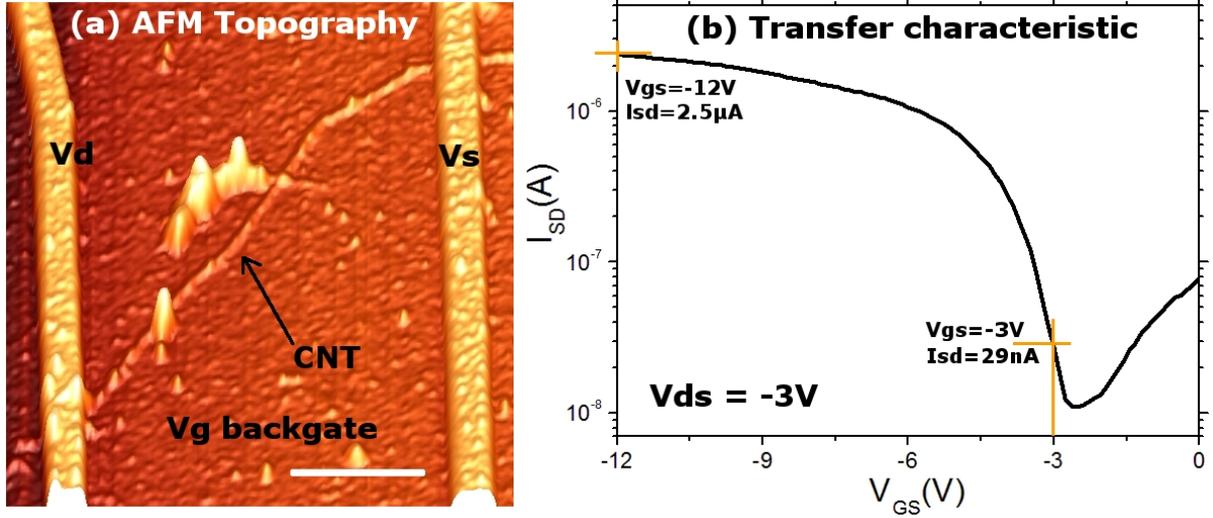


FIG. 3.8 – (a) Image AFM de topographie du nanotube semiconducteur SC2 contacté en drain et source (Pd :25 nm), la barre d'échelle correspond à $1\mu\text{m}$. (b) Caractéristique de transfert du nanotube SC2.

3.2.2 Calcul des résistances effectives du dispositif

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons aux résistances effectives R_{eff} du dispositif, c'est-à-dire la résistance intrinsèque et les résistances de contacts.

Nous prenons l'exemple du transistor SC2 dont la topographie AFM en 3D ainsi que sa caractéristique de transfert sont présentées dans la figure 3.8(a) et 3.8(b). Nous définissons les états "passant" et "bloqué" respectivement en $V_{\text{GS}} = -12\text{V}$ et $V_{\text{GS}} = -3\text{V}$ pour une tension de polarisation $V_{\text{DS}} = -3\text{V}$. Pour déterminer les résistances effectives de ce dispositif, nous nous intéressons aux signaux KFM, que nous présentons dans la figure 3.9.

Pour l'état passant, on présente les images AFM et KFM respectivement en figure 3.9(a) et 3.9(b). Pour l'état bloqué, on présente les images AFM et KFM respectivement en figure 3.9(d) et 3.9(e). Les échelles des images KFM sont différentes et choisies afin d'obtenir le meilleur contraste visuel.

Les potentiels de surface $V_{\text{KFM}}^{\text{NT+surface}}$ le long du nanotube pour l'état bloqué et l'état passant sont présentés respectivement en figure 3.9(c) et 3.9(f) où les régions (i) et (iii) indiquent les régions liées aux électrodes et (ii) la région liée au nanotube posé sur le SiO_2 .

Lorsque $V_{\text{G}} \neq 0$, on observe que la pointe détecte principalement les potentiels dus à la face arrière. En effet, lorsque $V_{\text{G}} = -3\text{V}$, les potentiels sont compris entre -2.15V et -1.4V et lorsque $V_{\text{G}} = -12\text{V}$, les potentiels sont compris entre -8.8V et -7.8V . Nous remarquons également, dans le cas où $V_{\text{GS}} = -12\text{V}$, qu'un accident de potentiel de surface [indiqué par la flèche noire sur la figure 3.9(f)] est détecté au niveau de l'intersection du nanotube

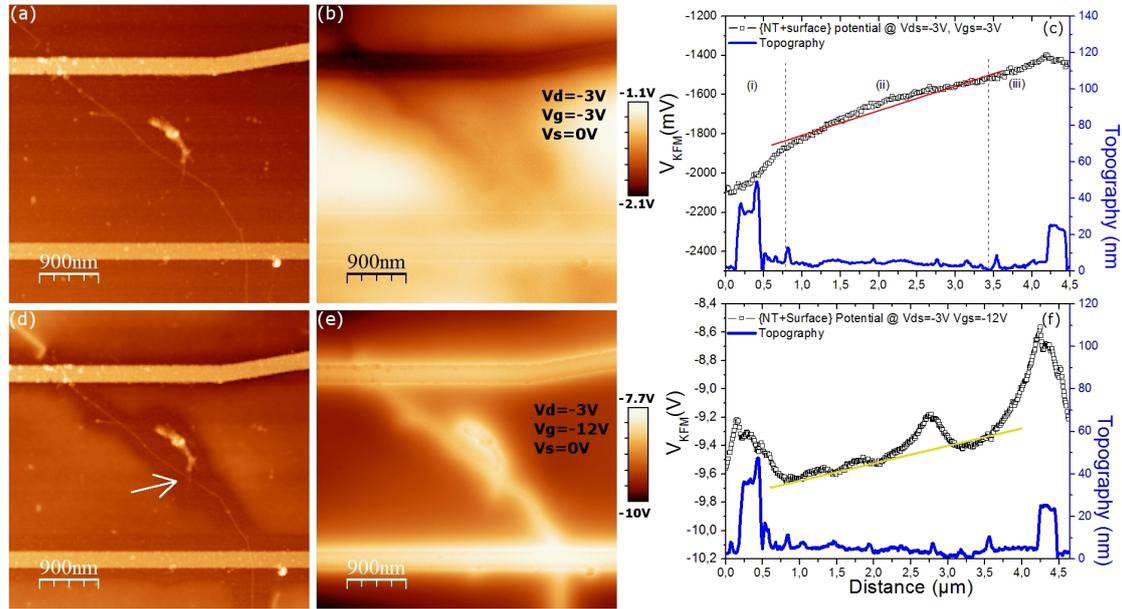


FIG. 3.9 – (a) et (d) Images AFM de topographie du transistor SC2 respectivement pour $V_{DS} = -3V$, $V_{GS} = -3V$ et $V_{DS} = -3V$, $V_{GS} = -12V$. (b) et (e) Images KFM associées respectivement à (a) et (d). (c) Potentiel de surface $V_{KFM}^{NT+surface}$ associé à (b). (f) Potentiel de surface $V_{KFM}^{NT+surface}$ associé à (e).

connecté par un autre nanotube [indiqué par la flèche blanche sur la figure 3.9(d)]. Ce phénomène, non visible pour $V_{GS} = -3V$, montre que le nanotube est sensible localement à partir d'une tension seuil de grille, comme observé précédemment dans des expériences de SGM [37, 40].

On mesure la chute de potentiel le long du nanotube V_{eff}^{KFM} dans les deux situations du transistor en tenant compte d'une approximation linéaire dans la région (ii) du CNTFET, on a :

$$V_{eff-ON}^{KFM} = -0.33V \quad (3.5)$$

$$V_{eff-OFF}^{KFM} = -0.35V \quad (3.6)$$

En utilisant le facteur déterminé Ψ déterminé précédemment, on retrouve les chutes de potentiel le long du tube :

$$V_{eff-ON} = -1.5V \quad (3.7)$$

$$V_{eff-OFF} = -1.6V \quad (3.8)$$

On observe donc que la chute de potentiel est quasiment identique le long du nanotube pour deux polarisations de grille différentes. Ce qui est cohérent avec le modèle de

transistor à barrière Schottky [25] dans lequel la grille va décaler “rigidement” les bandes du nanotube, la valeur du courant étant gouvernée par un changement de transmission de la barrière Schottky. Connaissant les valeurs de courant aux états “passant” et “bloqué”, nous en déduisons les résistances linéaires effectives $R_{\text{eff}} = V_{\text{eff}}/I_{\text{DS}}$ à V_G donné.

Avec une longueur de nanotube de $3.8 \mu\text{m}$, on détermine les résistances effectives par unité de longueur suivantes :

$$R_{\text{eff-ON}}/L = 157.9 \text{ k}\Omega.\mu\text{m}^{-1} \quad (3.9)$$

$$R_{\text{eff-OFF}}/L = 14.5 \text{ M}\Omega.\mu\text{m}^{-1} \quad (3.10)$$

Ces valeurs de résistances par unité de longueur indiquent que le nanotube de carbone a un comportement diffusif.

3.2.3 Détection des potentiels issus du dispositif

Dans cette section nous approfondissons les mesures KFM du CNTFET en fonctionnement afin de caractériser et de quantifier en détail les différentes contributions liées aux capacités de Jacobs énoncées dans la relation 3.3.

Pour cela, nous présentons les images KFM du transistor SC2 [topographie en figure 3.10(a)] à $V_{\text{DS}} = -3\text{V}$ et pour $V_{\text{GS}} = 0\text{V}$, $V_{\text{GS}} = -3\text{V}$, $V_{\text{GS}} = -6\text{V}$, $V_{\text{GS}} = -9\text{V}$ et $V_{\text{GS}} = -12\text{V}$ respectivement sur les figures 3.10(b), 3.10(c), 3.10(d), 3.10(e) et 3.10(f). Les échelles de couleur sont adaptées pour chaque image afin d’optimiser le contraste, et ne sont donc pas identiques.

Nous commençons d’abord par relever les potentiels détectés sur le SiO_2 loin du nanotube et des électrodes dans chaque image KFM, ces potentiels sont issus du potentiel de grille au travers de la couche d’oxyde. Nous traçons ces potentiels de surface en fonction du potentiel de grille appliqué dans la figure 3.11 (carrés noirs) et nous obtenons une variation linéaire de coefficient directeur γ_{surface} tel que :

$$\gamma_{\text{surface}} = 0.82 \pm 0.03 \quad (3.11)$$

Ce coefficient serait égal à 1 si la pointe détectait uniquement le substrat. Nous observons donc la détection d’un potentiel V_0 indépendant de la tension de grille, avec un poids de $1 - 0.82 = 0.18 \pm 0.03$.

Les potentiels présents pendant la détection KFM et leurs contributions sont les suivants :

- le potentiel de grille de la face arrière V_{GS} loin du CNTFET, avec un poids de αV_{GS}
- le nanotube semiconducteur de potentiel V_{NT} avec un poids de $0.82 - \alpha$
- le potentiel V_0 , indépendant de V_{GS} , avec un poids de 0.18

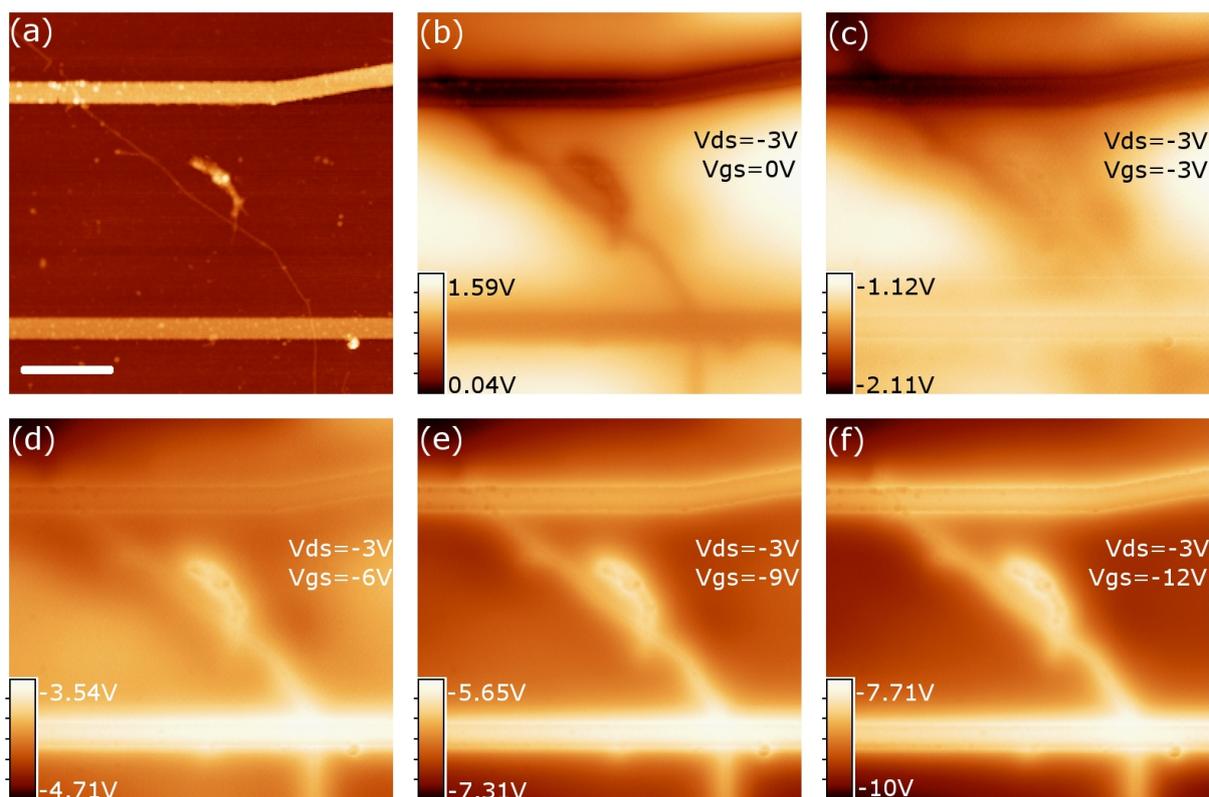


FIG. 3.10 – Imagerie KFM d'un CNTFET en fonctionnement (a) Image AFM du nanotube SC2. les électrodes du haut et du bas sont respectivement de drain et source. La barre d'échelle correspond à $1\mu\text{m}$. (b-f) Images KFM pour $V_{DS} = -3V$ et (b) $V_{GS} = 0V$, (c) $V_{GS} = -3V$, (d) $V_{GS} = -6V$, (e) $V_{GS} = -9V$, (f) $V_{GS} = -12V$. Les échelles de couleur sont adaptées pour chaque image afin d'optimiser le contraste.

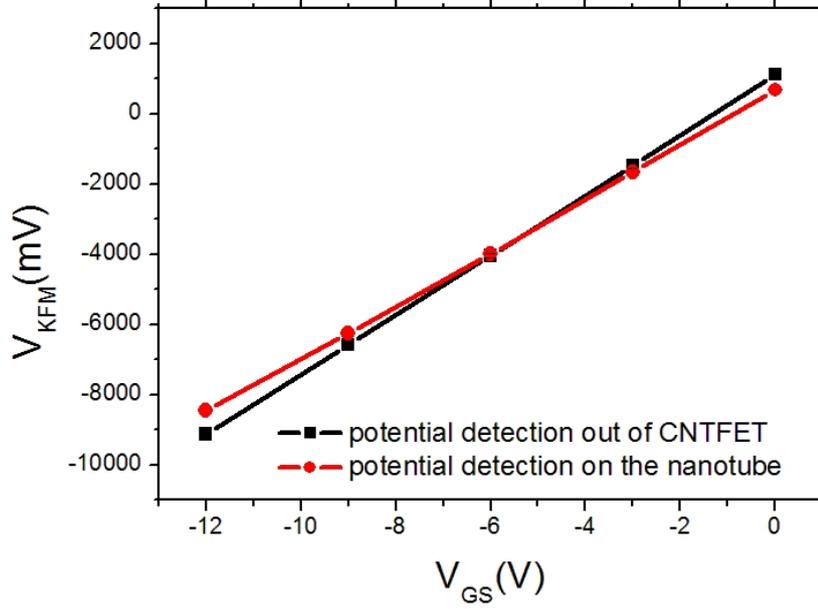


FIG. 3.11 – Potentiels V_{KFM} détectés en fonction de la tension V_{GS} relevés loin du CNTFET (carrés noirs) et sur le nanotube (cercles rouges).

En résumé, le potentiel V_{KFM} détecté au niveau du nanotube est de la forme :

$$V_{KFM} = \alpha V_{GS} + (0.82 - \alpha)V_{NT} + 0.18V_0 \quad (3.12)$$

Le nanotube étant semiconducteur, son potentiel est proportionnel à V_{GS} , on a donc :

$$V_{NT} = \beta V_{GS} \quad (3.13)$$

On a alors :

$$V_{KFM} = \alpha V_{GS} + (0.82 - \alpha)(\beta V_{GS}) + 0.18V_0 \quad (3.14)$$

En développant, on a :

$$V_{KFM} = \alpha V_{GS} + (0.82 - \alpha)\beta V_{GS} + 0.18V_0 \quad (3.15)$$

$$= [\alpha + (0.82 - \alpha)\beta]V_{GS} + 0.18V_0 \quad (3.16)$$

$$(3.17)$$

En étudiant les variations ΔV_{KFM} de potentiels détectés en fonction des variations ΔV_{GS} , le terme constant V_0 se supprime et on a :

$$\Delta V_{KFM} = [\alpha + (0.82 - \alpha)\beta]\Delta V_{GS} \quad (3.18)$$

La relation linéaire entre ΔV_{KFM} et ΔV_{GS} s'écrit sous la forme suivante :

$$\Delta V_{\text{KFM}} = \gamma_{\text{NT}} \times \Delta V_{\text{GS}} \quad (3.19)$$

En prenant les valeurs du potentiel de surface sur le nanotube pour les différentes valeurs de ΔV_{GS} ainsi reportées en figure 3.11, on peut déterminer le coefficient γ_{NT} .

On obtient alors :

$$\gamma_{\text{NT}} = 0.735 \pm 0.03 \quad (3.20)$$

Ce qui nous donne avec la relation 3.20 la relation suivante :

$$\alpha + (0.82 \pm 0.02 - \alpha)\beta = 0.735 \pm 0.03 \quad (3.21)$$

L'observation des potentiels KFM du CNTFET en fonctionnement ne permet donc pas de remonter directement au potentiel électrostatique du nanotube en fonction de la grille face arrière. Nous verrons par la suite que l'observation couplée KFM et transport en présence de charges locales permettra d'obtenir une équation supplémentaire et de calculer les poids α et β .

3.3 Détection de charges hors-équilibre par un CNT-FET

Nous nous intéressons maintenant à la réponse d'un CNTFET à une perturbation locale de charges. Cette perturbation est obtenue en injectant des charges dans l'oxyde à proximité du nanotube (environ 200e à ≈ 200 nm du nanotube) à l'aide de la pointe AFM polarisée.

Nous présentons tout d'abord l'analyse du transport qui révèle un effet de grille opposé à celui attendu par l'injection locale de charges, puis l'analyse KFM des dispositifs qui montre une réponse délocalisée du potentiel de surface du nanotube après injection de charges. Ces effets sont interprétés qualitativement, dans un modèle où le nanotube : (i) répond de manière capacitive à la perturbation locale de charges en acquérant une charge nette à partir des électrodes de source et drain maintenues à la masse durant l'injection (ii) émet ces charges à l'interface SiO_2 ; et (iii) est sensible à cet environnement de charges durant les expériences de transport.

Les résultats sont ensuite analysés de manière quantitative. Les expériences d'injection de charges permettent de connaître l'ensemble des pondérations intervenant lors de l'imagerie KFM, et également de déterminer quantitativement le "bras de levier" associé à l'actionnement du CNTFET par la grille en face arrière. Enfin, on établit de manière expérimentale la sensibilité des CNTFETs en tant que détecteurs de charges.

3.3.1 Principe des injections de charges

Nous commençons d'abord par présenter le principe d'injections de charges schématisé dans la figure 3.12. Une pointe AFM métallisée, polarisée à V_{inj} par rapport à la face arrière du substrat, est mise en contact avec la surface d'oxyde de silicium à une centaine de nanomètres du nanotube de carbone. Les contacts de drain et source sont à la masse pendant l'injection.

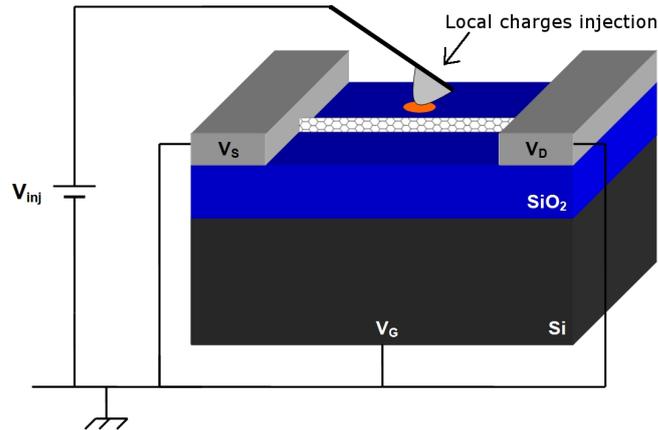


FIG. 3.12 – Schéma de principe d'une injection de charges locales à proximité d'un nanotube. Une pointe AFM métallisée est en contact avec la surface de SiO_2 et polarisée à V_{inj} de sorte de stocker des charges dans la couche d'isolant.

Le protocole expérimental est le suivant :

- mesures de transport $I_{DS}(V_{DS})$ et $I_{DS}(V_{GS})$ avant injection de charges,
- mesures électrostatiques (KFM, EFM) sur le dispositif avant injection de charges,
- expérience d'injection de charges,
- mesures électrostatiques (KFM, EFM) sur le dispositif après injection de charges,
- mesures de transport $I_{DS}(V_{DS})$ et $I_{DS}(V_{GS})$ après injection de charges.

Un exemple d'injection de charges à proximité d'un nanotube est donné en figure 3.13. On présente le transistor SC2 en image AFM [fig. 3.13(a)] et image KFM [fig. 3.13(b)] avant l'injection de charges. Après avoir mis en contact la pointe avec la surface d'oxyde de silicium pendant 2 minutes à $V_{inj} = -6\text{V}$, une tache de charges se crée [voir la figure 3.13(c)].

Dans les paragraphes suivants, nous présentons l'effet d'une injection de charges locales sur un nanotube de carbone en étudiant les caractéristiques électriques ainsi que les images de microscopie en champ proche comme explicité dans le protocole expérimental plus haut. Toutefois, par souci de clarté, nous présentons d'abord la réponse électrique mesurée via

les caractéristiques électriques puis dans un second temps, la réponse électrostatique en mesurant les potentiels de surface sur les images KFM.

3.3.2 Détection par les mesures de transport

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à la réponse du nanotube SC1 à deux injections de charges successives dans la surface d'oxyde à proximité du nanotube comme schématisé dans la figure 3.12.

La première injection de charges (I1), imagée ici en KFM est faite à $V_{inj} = +6V$ induisant donc une injection locale de trous. La seconde injection (I2) quant à elle est faite à $V_{inj} = -6V$ et induit une injection locale d'électrons. Ces deux injections sont spatialement distinctes et situées à environ 200 nm du nanotube. Nous donnons l'exemple de l'injection (I1) imagée en EFM sur la figure A.2 située dans l'annexe.

Les caractéristiques de transfert $I_{DS}(V_{GS})$ avant et après les injections de charges sont relevées à $V_{DS} = -1V$ par un balayage de $V_{GS} = 0V$ à $V_{GS} = -8V$. Ces dernières sont présentées dans les figures 3.14(b) et 3.14(c) respectivement pour I1 et I2. On observe alors que pour chaque injection, le nanotube est sensible aux charges injectées.

En ce qui concerne d'abord l'injection I1 de trous, nous observons dans la figure 3.14(b) que l'injection de charges positives induit un décalage de la caractéristique de transfert vers les potentiels de grille plus positifs. Ceci signifie qu'à V_{GS} fixé, le courant I_{DS} circulant dans le nanotube est plus important, et donc que le potentiel électrostatique du nanotube est plus négatif. Cette observation traduit l'effet d'une grille locale négative alors que les charges injectées sont positives.

En ce qui concerne l'injection I2 d'électrons, nous observons dans la figure 3.14(c) que l'injection de charges négatives induit un décalage de la caractéristique de transfert vers les potentiels de grille moins positifs. Ceci signifie qu'à V_{GS} fixé, le courant I_{DS} circulant dans



FIG. 3.13 – Injection de charges locales à proximité d'un CNTFET (a) Image AFM du CNTFET SC2, la barre d'échelle correspond à $1 \mu m$. (b) Image de KFM avant l'injection de charges du transistor SC2. (c) Image de KFM après l'injection de charges négatives à proximité du nanotube.

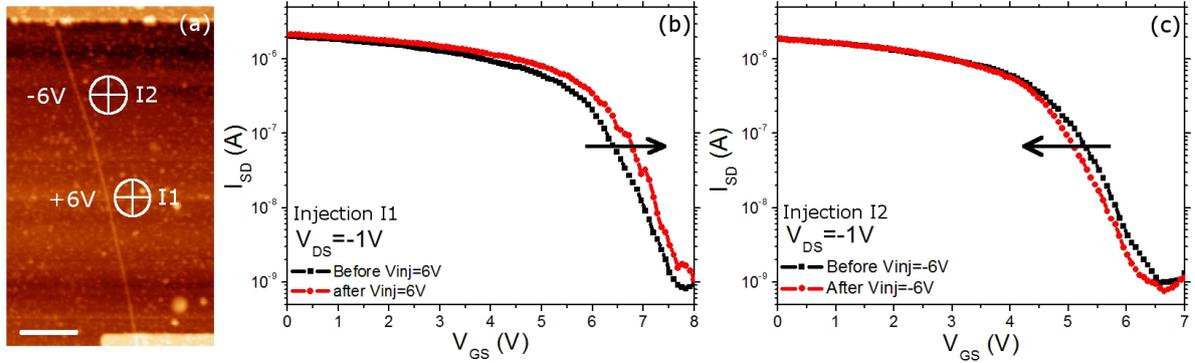


FIG. 3.14 – (a) Image AFM du nanotube de carbone semiconducteur SC1 connecté en drain (haut) et source (bas) en Pd :25 nm. Le symbole indique les point d'injections de charges respectivement I1 et I2 par la pointe AFM à $V_{inj} = +6V$ et $V_{inj} = -6V$ respectivement. La barre d'échelle correspond à 500 nm. (b) Caractéristique de transfert de SC1 avant et après l'injection I1. (c) Caractéristique de transfert de SC1 avant et après l'injection I2.

le nanotube est moins important, et donc que le potentiel électrostatique du nanotube est plus positif. Cette observation traduit l'effet d'une grille locale positive alors que les charges injectées sont négatives.

Pour chaque injection de charges, on observe un décalage de la caractéristique de transfert dû à un effet de grille de signe opposé aux charges injectées, ce qui nous permet de conjecturer sur la génération de charges de signe opposé pendant le mécanisme d'injection.

Nous nous intéressons maintenant au transistor SC2 pour lequel nous avons effectué deux injections de charges P1 et P2 à $V_{inj} = -6V$ décrits sur la figure 3.15(a). La seconde injection P2 est effectuée 14 heures après la première injection P1. Nous montrons la réponse du nanotube aux injections de charges du point de vue des caractéristiques courant-tension $I_{DS}(V_{DS})$ afin de vérifier que l'effet observé plus haut n'est pas un effet de dérive du fonctionnement du transistor lors des cycles successifs de polarisation de grille V_{GS} . C'est pourquoi nous relevons uniquement les caractéristiques courant-tension avant et après les injections de charges sans balayage de la tension de grille.

Les caractéristiques courant-tension avant les injections de charges sont relevées pour V_{DS} de 0 à -3V pour V_{GS} de -3V à -12V variant par pas de -3V et sont représentées dans la figure 3.15(b) par des carrés noirs. On observe que le transistor SC2 a un fonctionnement de type p comme le nanotube SC1 avec un courant I_{DS} augmentant avec les V_{GS} négatifs.

La première injection P1 à $V_{inj} = -6V$ induit un piégeage de charges locales négatives à proximité du nanotube (environ 200 nm). Après l'injection P1, on relève les caractéristiques courant-tension de la même façon que précédemment et elles sont représentées dans la figure 3.15(b) par des cercles rouges. On observe alors que le courant I_{DS} diminue pour

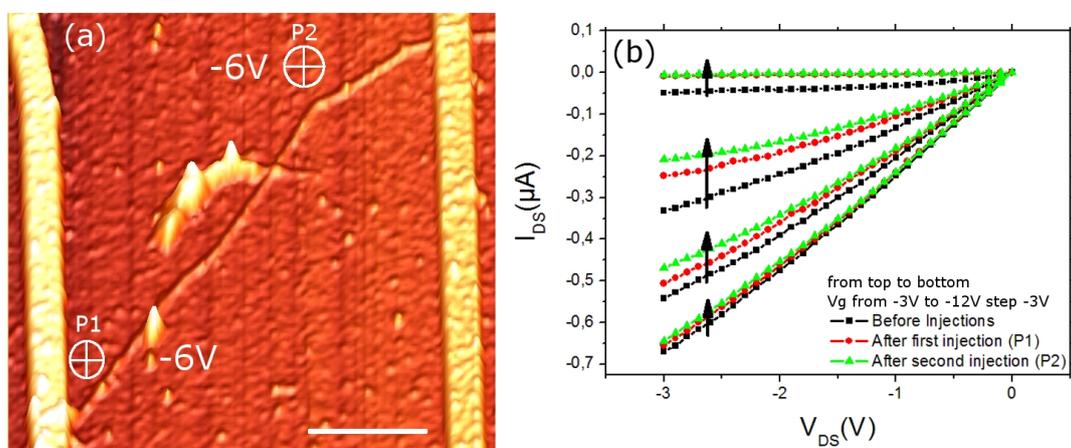


FIG. 3.15 – (a) Image AFM du nanotube SC2. Les symboles en P1 et P2 indiquent les points d'injection à $V_{inj} = -6V$. La barre d'échelle correspond à $1 \mu m$. Les électrodes de gauche et de droite sont respectivement de drain et de source. (b) Réponse des injections P1 et P2 sur la caractéristique $I_{DS}(V_{DS})$. Les courbes en noir représentent les caractéristiques avant les injections, en rouge après la première injection P1 et en vert après la seconde injection P2 (14 heures après P1).

chaque tension V_{GS} . Comme dans le cas de l'injection I1 ceci signifie que le courant I_{DS} circulant dans le nanotube est moins important, et donc que le potentiel électrostatique du nanotube est plus positif. Cette observation traduit l'effet d'une grille locale positive alors que les charges injectées sont négatives.

Quatorze heures plus tard, les caractéristiques $I_{DS}(V_{DS})$ sont sensiblement identiques à celles observées après l'injection P1 (cercles rouges). On reproduit alors l'expérience avec une seconde injection de charges négatives P2 à $V_{inj} = -6V$ spatialement distincte de l'injection P1 comme montrée sur la figure 3.15(a). On relève de nouveau les caractéristiques $I_{DS}(V_{DS})$ comme précédemment et les représentons par des triangles verts sur la figure 3.15(b). La seconde injection P2 a le même effet que l'injection P1 et diminue le courant I_{DS} à V_{GS} fixe. Cette observation traduit de nouveau l'effet d'une grille locale positive alors que les charges injectées sont négatives.

En conclusion de cette première analyse par le transport du CNTFET, nous pouvons dire que l'injection de charges locales à proximité du nanotube implique un décalage des caractéristiques électriques du transistor traduisant la sensibilité du nanotube aux charges injectées. De plus, nous avons montré qu'une injection de charges locales impliquait un effet de grille de signe opposé à celui de la face arrière. La problématique est désormais de connaître l'origine de cette inversion dans les décalages des caractéristiques électriques et de pouvoir quantifier la sensibilité du CNTFET aux charges injectées.

3.3.3 Imagerie KFM de la réponse aux injections de charges

Dans cette partie, nous présentons les images de microscopie à force de Kelvin réalisées pour les expériences d'injections de charges. Nous traiterons d'abord le cas du transistor SC2 puis le cas du transistor SC1.

Nous revenons dans ce paragraphe sur le transistor SC2 étudié précédemment en transport où nous avons effectué les deux injections P1 et P2 comme montré dans la figure 3.16(b) et (c) respectivement.

On s'intéresse maintenant aux potentiels de surface $V_{\text{KFM}}^{\text{NT}}$ comme vu au paragraphe 3.1.3 qui permet de tracer le signal KFM du nanotube de carbone par rapport à la surface d'oxyde. La figure 3.16(d) présente les potentiels $V_{\text{KFM}}^{\text{NT}}$ avant (carrés noirs) et après l'injection de charges P1 (des cercles rouges). On constate alors que le potentiel $V_{\text{KFM}}^{\text{NT}}$ est plus positif le long du nanotube de carbone qu'avant l'injection de charges négatives.

De la même façon, la figure 3.16(e) présente les potentiels $V_{\text{KFM}}^{\text{NT}}$ avant (représentés par des carrés noirs) et après l'injection de charges P2 (représentés par des triangles verts). On constate alors que le potentiel $V_{\text{KFM}}^{\text{NT}}$ est plus positif le long du nanotube de carbone qu'avant l'injection de charges négatives.

Nous avons observé dans les deux expériences d'injections de charges négatives P1 et P2 que le potentiel $V_{\text{KFM}}^{\text{NT}}$ devient plus positif le long du nanotube. Nous constatons que cet augmentation est délocalisée sur l'ensemble du nanotube de carbone alors que les injections de charges sont clairement locales. Cette observation permet un éclairage nouveau sur les mesures électriques effectuées dans le paragraphe 3.3.2 où nous avons constaté un effet de grille de signe opposé à celui de l'injection de charges.

Nous nous intéressons maintenant aux images KFM relatives au transistor SC1. Nous rappelons que le transistor SC1 [image AFM en figure 3.17(a)] est soumis à deux injections de charges successives I1 et I2 respectivement positives ($V_{\text{inj}} = +6\text{V}$) et négatives ($V_{\text{inj}} = -6\text{V}$).

On présente les images de KFM avant et après l'injection I1 de charges positives respectivement en figure 3.17(b) et 3.17(c), le spot d'injection de charges est indiqué sur l'image KFM par un cercle blanc.

De la même façon, on présente les images de KFM avant et après l'injection I2 de charges négatives respectivement en figure 3.17(d) et 3.17(e), le spot d'injection de charges est indiqué sur l'image KFM par un cercle blanc. Pour l'injection I1, nous relevons les potentiels $V_{\text{KFM}}^{\text{NT}}$ le long du nanotube et nous les traçons en figure 3.17(f), les carrés noirs représentent les potentiels avant l'injection et les cercles rouges après l'injection. On observe dans la région du nanotube isolée des électrodes que les potentiels $V_{\text{KFM}}^{\text{NT}}$ deviennent plus négatifs de manière délocalisée après l'injection I1 de charges positives. On constate

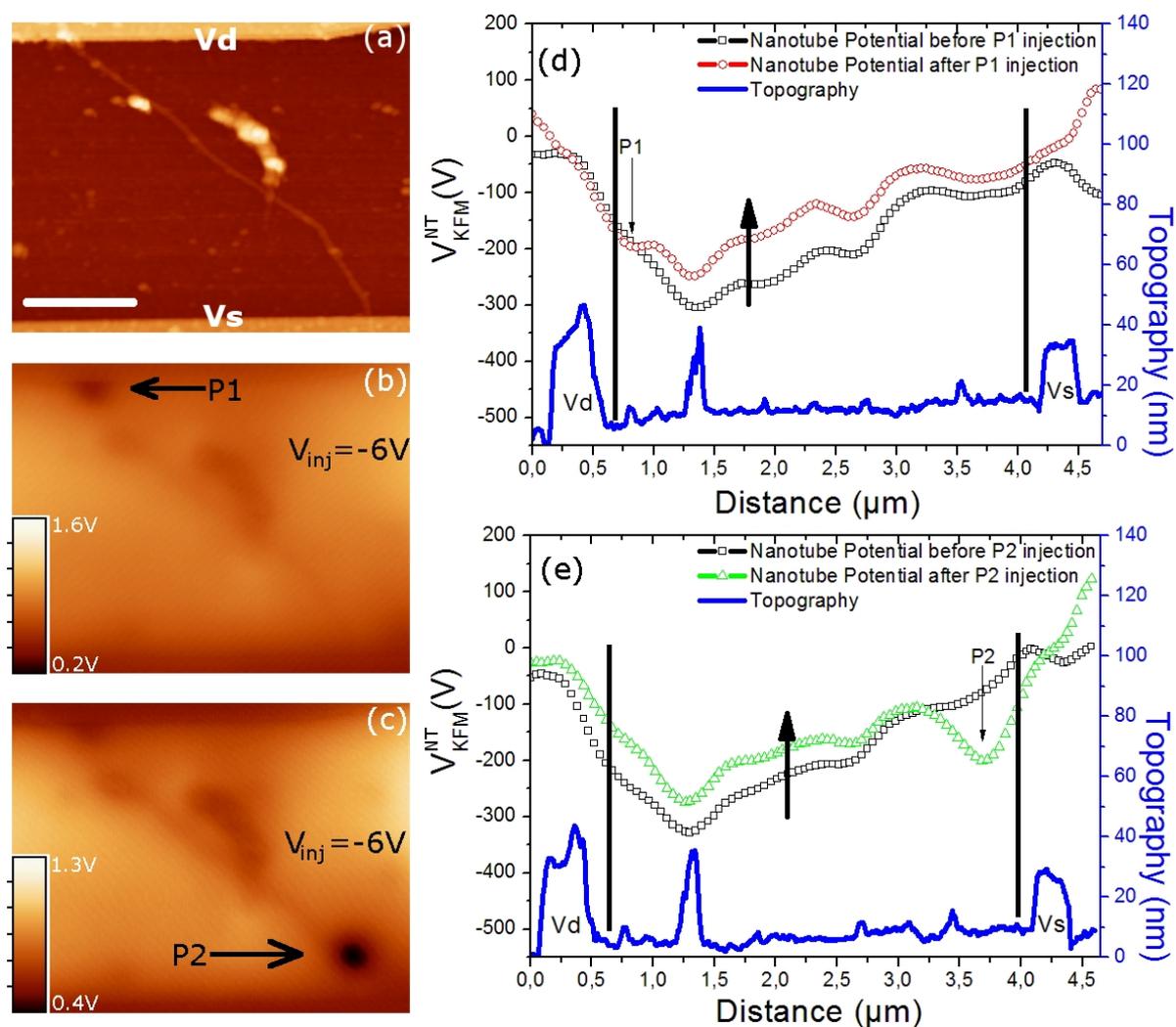


FIG. 3.16 – (a) Image AFM du transistor SC2, la barre d'échelle correspond à $1\mu m$. (b) Image KFM correspondante après l'injection P1 de charges négatives à $V_{inj} = -6V$ indiquée au niveau du contact supérieur de drain. (c) Image KFM après l'injection P2 négatives à $V_{inj} = -6V$ (14 heures après P1) indiquée au niveau du contact inférieur de source. (d-e) Potentiels V_{KFM}^{NT} le long du nanotube (obtenus en soustrayant le signal équivalent loin du nanotube) (d) avant et après l'injection P1 puis (e) avant et après l'injection P2. Les spots d'injections de charges P1 et P2 sont indiqués dans les figures (d) et (e), les barres verticales délimitent la région relative au nanotube seul et les deux régions relatives aux électrodes, les flèches noires verticales indiquent le décalage global du potentiel de surface le long du nanotube.

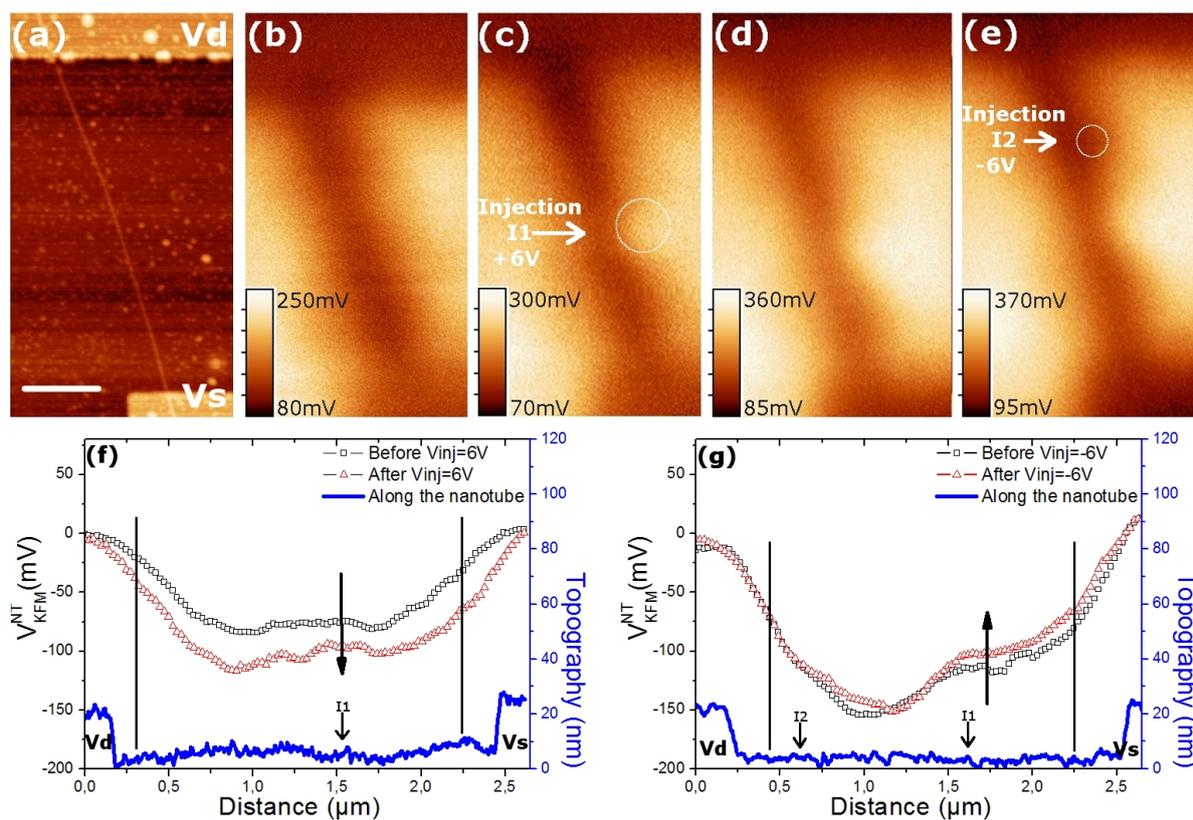


FIG. 3.17 – (a) Image AFM du transistor SC1, la barre d'échelle correspond à 500 nm (b-e) Images KFM des injections de charges (b) Avant I1 à $V_{inj} = +6V$ (c) après I1, le cercle blanc indique la zone chargée. (d) Avant I2 à $V_{inj} = -6V$ (e) Après I2, le cercle blanc indique la zone chargée. (f-g) Potentiels V_{KFM}^{NT} le long du nanotube (en soustrayant le signal équivalent loin du nanotube) (f) avant et après l'injection I1 (indiquée sur le graphe) (g) puis avant et après l'injection I2 (indiquée sur le graphe ainsi que l'injection précédente I1). Les barres verticales délimitent la région relative au nanotube seul et les deux régions relatives aux électrodes, les flèches noires verticales indiquent le décalage global du potentiel de surface le long du nanotube.

alors que l'effet de grille opposé à celui de l'injection locale est également vérifié pour une injection de charges positives.

Pour l'injection I2, nous relevons les potentiels $V_{\text{KFM}}^{\text{NT}}$ le long du nanotube et nous les traçons en figure 3.17(g), les carrés noirs représentent les potentiels avant l'injection et les cercles rouges après l'injection. On observe dans la région du nanotube isolée des électrodes que les potentiels $V_{\text{KFM}}^{\text{NT}}$ deviennent plus positifs de manière délocalisée après l'injection I2 de charges négatives. Ici, on constate de nouveau un effet similaire à celui observé dans les injections P1 et P2, à savoir une augmentation du potentiel le long du nanotube.

En conclusion, le KFM nous permet d'identifier un mécanisme supplémentaire se produisant lors de la détection des charges injectées, à savoir un phénomène de délocalisation de charges de signe opposé aux charges injectées. A ce stade de l'étude, nous pouvons supposer que les transistors à nanotube de carbone sont sensibles à des charges additionnelles délocalisées le long du nanotube et non au spot de charges injectées.

3.3.4 Modèle qualitatif du mécanisme de détection de charges

Nous proposons un modèle qualitatif dans le schéma de la figure 3.18 où nous présentons le nanotube se comportant comme une boîte couplée de manière tunnel à ses électrodes métalliques. Lorsqu'il est soumis à une perturbation locale positive, son potentiel augmente d'une manière rigide, du fait de la grande constante diélectrique longitudinale du nanotube [73]. Ce potentiel est compensé par un transfert d'électrons depuis les électrodes maintenues à la masse pendant l'expérience d'injections de charges ($V_D = V_S = 0$). Nous supposons alors que ces charges sont émises par le nanotube vers les pièges de surface dans la couche d'oxyde [74].

Ce modèle, compatible avec les observations expérimentales, met en avant le mécanisme de détection de charges du nanotube dans une configuration de type mémoire non-volatile, dans laquelle le transistor à nanotube ne détecte pas directement la charge locale injectée dans l'oxyde, mais la charge stockée dans l'environnement du nanotube.

Ce modèle est assez similaire à celui de Gruneis *et al.* qui ont observé des phénomènes de chargement d'une nanostructure dont le potentiel flottant est induit par le balayage de la tension de grille en face arrière. Ici en revanche, c'est le nanotube qui joue le rôle de boîte et c'est le spot extrinsèque de charges qui induit le chargement du nanotube.

Dans le paragraphe suivant, nous proposons d'établir un lien entre les réponses observées en KFM et dans les mesures de transport.

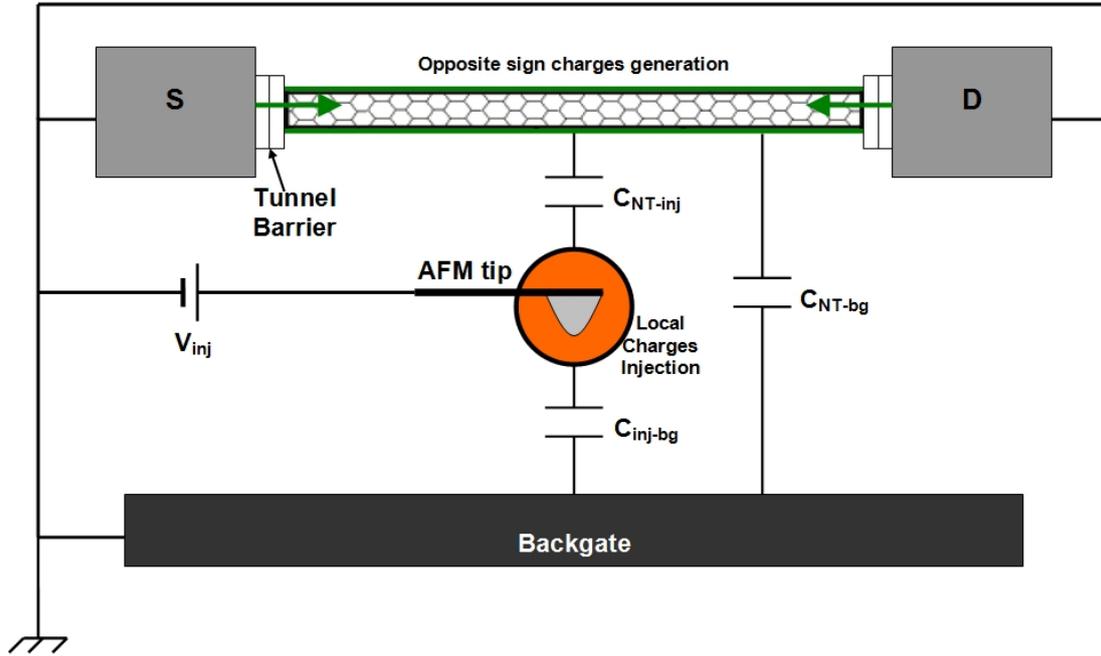


FIG. 3.18 – Modèle qualitatif du mécanisme de la réponse du nanotube de carbone soumis à une injection de charges locales à proximité. A l'aide d'une pointe AFM polarisée à V_{inj} , des charges sont injectées à proximité du nanotube (en orange). Le nanotube de carbone réagit de manière capacitive en se chargeant à partir des électrodes de source et drain maintenues à la masse pendant l'injection de charges. Ces charges de signe opposé à celui des charges injectées se délocalisent le long du nanotube (en vert) et sont émises sur la surface d'oxyde.

3.3.5 Calibrage de l'imagerie KFM au transport

Nous avons vu dans le paragraphe 3.2.3 qu'il manquait une information cruciale pour la détermination des coefficients α et β qui nous permettrait de connaître de manière quantitative l'électrostatique du nanotube en fonctionnement.

En reliant le décalage du potentiel de grille ΔV_{GS} à ΔV_{KFM}^{NT} , variation du potentiel électrostatique pour chaque injection, on obtient le graphe de la figure 3.19 où nous pouvons mesurer un coefficient δ tel que :

$$\Delta V_{KFM} = \delta \Delta V_{GS} \quad (3.22)$$

avec :

$$|\delta| = 0,057 \pm 0,004 \quad (3.23)$$

D'après relation 3.18 et en s'intéressant uniquement à la contribution des potentiels

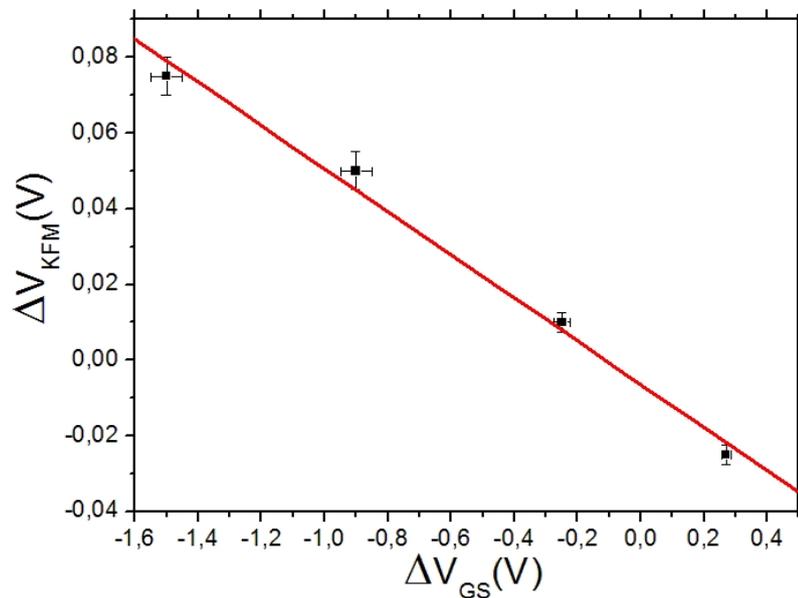


FIG. 3.19 – Réponse électrostatique du nanotube de carbone aux injections de charges en fonction de la réponse électrique.

de surface le long du nanotube, on obtient la relation suivante :

$$\Delta V_{KFM} = (0.82 - \alpha)\beta\Delta V_{GS} \quad (3.24)$$

Nous obtenons alors un système simple à deux équations et deux inconnues :

$$S : \begin{cases} \alpha + (0.82 \pm 0.03 - \alpha)\beta = 0.735 \pm 0.015 \\ \beta(0.82 \pm 0.03 - \alpha) = 0,057 \pm 0.004 \end{cases} \quad (3.25)$$

La résolution du système S donne :

$$\begin{cases} \alpha = 0.678 \pm 0.02 \\ \beta = 0.40 \pm 0.1 \end{cases} \quad (3.26)$$

En conclusion, nous pouvons donner l'équation 3.12 sous la forme :

$$\boxed{V_{KFM} = 0.68V_{GS} + 0.14V_{NT} + 0.18V_0} \quad (3.27)$$

avec

$$\boxed{V_{NT} = 0.40 \cdot V_{GS}} \quad (3.28)$$

Par le couplage des mesures de transport et d'images KFM d'un CNTFET, nous avons donc déterminé les contributions des potentiels détectés par la sonde KFM dans le modèle énoncé par Jacobs *et al.* [75].

Nous avons déterminé que le potentiel de la grille face arrière du substrat représente $68\% \pm 3\%$ du signal KFM mesuré. Le potentiel électrostatique du nanotube est égal à $14\% \pm 3\%$ du signal KFM total. Ce poids est cohérent avec le facteur Ψ déterminé de manière indépendante au paragraphe 3.2.1 dans la limite des barres d'erreur. Ceci signifie que l'on peut connaître les variations de potentiels du nanotube ΔV_{NT} en fonction des données KFM en utilisant la conversion suivante :

$$\Delta V_{NT} = \frac{\Delta V_{KFM}^{NT}}{0.14} \quad (3.29)$$

D'autre part, nous avons mesuré le coefficient de bras de levier β décrivant le potentiel électrostatique du nanotube en fonction de la tension de grille face arrière, évalué à 0.40 ± 0.1 , ce qui dans une configuration de grille face arrière avec une épaisseur d'oxyde de 300 nm est tout-à-fait cohérent avec la littérature [24]. C'est la première fois qu'une étude expérimentale permet de mesurer directement ce coefficient, à notre connaissance.

3.3.6 Sensibilité des nanotubes comme détecteurs de charges

Nombres de charges injectées

La détermination du nombre de charges injectées N_{inj} dans un oxyde de silicium par microscopie à force électrostatique nous est rappelée par Dianoux *et al.* [76] qui donne la relation suivante :

$$N_{inj} = \left(\frac{k\Delta\phi \left(z + \frac{a}{\epsilon_{SiO_2}} \right)^3 S\epsilon_0\epsilon_{SiO_2}^2}{Qa^2} \right)^{1/2} \quad (3.30)$$

où $\Delta\phi$ est le décalage en phase observé sur l'image EFM, k est la constante de raideur du cantilever, Q son facteur de qualité, z la distance pointe-surface durant l'imagerie EFM, S la surface de la tache d'injection, a l'épaisseur d'oxyde, ϵ_0 la permittivité du vide et ϵ_{SiO_2} la permittivité relative du SiO_2 .

Cette équation est établie dans le cas d'imagerie EFM en phase, or nous avons procédé à des imagerie EFM en fréquence, en utilisant la relation suivante :

$$\frac{\Delta\phi}{2Q} = \frac{\Delta f}{f_0} \quad (3.31)$$

avec Δf le décalage en fréquence observé sur la tache d'injection et f_0 la fréquence de

résonance du cantilever, on a :

$$N_{inj} = \left(\frac{2k\Delta f \left(z + \frac{a}{\epsilon_{SiO_2}} \right)^3 S \epsilon_0 \epsilon_{SiO_2}^2}{f_0 a^2} \right)^{1/2} \quad (3.32)$$

On présente dans le tableau 3.1 chaque injection en terme de nombre de charges injectées N_{inj} en utilisant les images EFM associées (voir annexe 1) ainsi que la distance d_{NT-inj} entre le centre du spot d'injection et le nanotube.

Injections	N_{inj}	d_{NT-inj}
P1	$216e \pm 20$	170 nm
P2	$245e \pm 30$	165 nm
I1	$-45e \pm 10$	178 nm
I2	$38e \pm 7$	140 nm

TAB. 3.1 – Distance injection-nanotube et nombre de charges injectées.

Sensibilité de détection de charges

Afin de tester le sensibilité du nanotube aux charges localisées, on représente les décalages de la tension de grille (en valeur absolue) en fonction de N_{inj}/d_{NT-inj} dans la figure 3.20 avec N_{inj} le nombre de charges injectées (également en valeur absolue).

La détection de charges est a priori linéaire, ce qui permet de supposer que le nanotube est sensible au potentiel électrostatique associé aux charges injectées.

Pour étayer cette hypothèse, nous avons représenté le point expérimental de Gruneis *et al.* [6]. Nous considérons un rectangle bleu dans la figure 3.20 dont le point de départ correspond à la sensibilité d'un électron stockée dans une nanoparticule de 15 nm de rayon. La flèche vers la droite indique l'erreur en abscisse correspondant à la distance nanotube-électron et la flèche vers le haut indique l'erreur en ordonné de la détection transposée avec un bras de levier équivalent à notre géométrie. Nous remarquons d'autant plus que deux de nos points expérimentaux sont inclus dans cette région.

Utilisant nos points expérimentaux et le point expérimental de Gruneis *et al.*, nous déterminons un coefficient de sensibilité ν de n électrons de :

$$\Delta V_{NT} = \nu \frac{N_{inj}}{d_{NT-inj}} \quad (3.33)$$

avec :

$$\nu = 0,27 \pm 0,07 \text{ V.e}^{-1}.\text{nm} \quad (3.34)$$

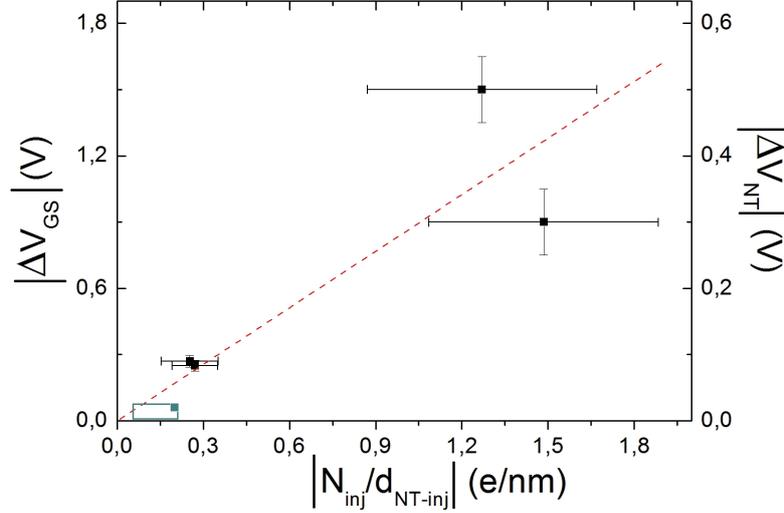


FIG. 3.20 – Sensibilité du dispositif déterminée par le décalage ΔV_{GS} (ou ΔV_{NT} par le calcul du bras de levier) en fonction du rapport N_{inj}/d_{NT-inj} . Le point expérimental bleu correspond à la charge stockée dans une nanoparticule de 15 nm de rayon de Gruneis *et al.* [6], le rectangle bleu correspond à cette détection transposée dans notre géométrie.

Il apparaît clair que la détection est délocalisée dans le sens où la hauteur de barrière Schottky, située à plus d'un micron, est modifiée par la présence de charges près du nanotube. Ceci peut être expliqué par la forte constante diélectrique longitudinale du nanotube [73]. C'est pourquoi dans le paragraphe suivant nous estimons la quantité de charges linéiques générées en réponse aux injections de charges.

densité linéique de charges le long du nanotube

La délocalisation de la réponse sur toute la longueur du nanotube implique que nous donnions les valeurs de densités linéiques de charges utilisant un modèle de capacité cylindre-plan. Ces ordres de grandeur seront utilisés pour le chapitre 4.

D'abord, on traite de la densité de charges linéique par unité de tension λ_V par :

$$\lambda_V = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_{eff}}{\ln\left(\frac{4e_{ox}}{d_{NT}}\right)} \quad (3.35)$$

avec ϵ_0 , la permittivité du vide et ϵ_{eff} la permittivité relative que nous prendrons à $\epsilon_{eff} = (1 + \epsilon_0)/2$, e_{ox} l'épaisseur d'oxyde et d_{NT} le diamètre du nanotube.

On peut alors calculer les variations de densité linéique de charges $\Delta\lambda$ relatives aux injections par la relation suivante :

$$\Delta\lambda = \lambda_V \times \Delta V_{NT} \quad (3.36)$$

avec ΔV_{NT} la variation du potentiel réel du nanotube calculée à partir de la relation 3.29. Et enfin, on peut estimer la variation du nombre de charges ΔN_C générées le long du nanotube en réponse aux injections de charges par la relation suivante :

$$\Delta N_C = \Delta \lambda \times L_{NT} \quad (3.37)$$

avec L_{NT} , la longueur du nanotube.

Les différentes grandeurs énoncées sont consignées dans le tableau 3.2.

	P1	P2	I1	I2
N_{inj}	216e	245e	-45e	38e
d_{NT} (nm)	3.1	3.1	2.2	2.2
L_{NT} (μm)	3.75	3.75	2.32	2.32
ΔV_{NT} (V)	0.54	0.36	-0.18	0.07
λ_V ($\text{F} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$)	2.50	2.50	2.36	2.36
$\Delta \lambda$ ($\text{e} \cdot \mu\text{m}^{-1}$)	-82	-55	+26	-10.4
ΔN_C	-309e	-206e	+60e	-24e

TAB. 3.2 – Calculs de la variation du nombre de charges dans le nanotube en réponse aux injections de charges à proximité.

3.4 KFM sous ultravide

Dans ce paragraphe, nous présenterons les travaux réalisés au microscope à force atomique sous ultravide (UHV-AFM pour *UltraHigh Vacuum AFM*).

Ce microscope présente des avantages par rapport à la technique à l'air dont une meilleure résolution latérale car la pointe balaie la surface plus proche (environ 10 nm alors qu'à l'air entre 50 et 80 nm). De plus, l'UHV-AFM a une meilleure sensibilité en terme de détection de forces électrostatiques de par un facteur de qualité des leviers plus élevé ($Q \approx 20000$). Et enfin, il est possible de refroidir des échantillons (jusque 40K), conditions de température qui est intéressante pour le couplage de systèmes 1D/0D.

Dans ces travaux, nous présentons les résultats des premières expériences sur des nanotubes contactés effectuées dans ce système. Toutefois, la sensibilité des dispositifs CNTFETs aux décharges électrostatiques est telle que nous n'avons pas eu le temps, dans le cadre de cette thèse, de reproduire en ultra-vide les expériences couplées d'injection de charges et de transport présentées plus haut dans ce chapitre.

3.4.1 Mise en place expérimentale

La microscopie à force atomique implémentée sur le système sous ultravide est une solution commerciale Omicron™ contrôlée par une électronique Nanonis™. Le mode AFM utilisé en ultra-vide est le mode non-contact (inventée en 1987 par Martin *et al.* [77]) à l'aide de cantilevers EFM Nanosensors™ PPP.

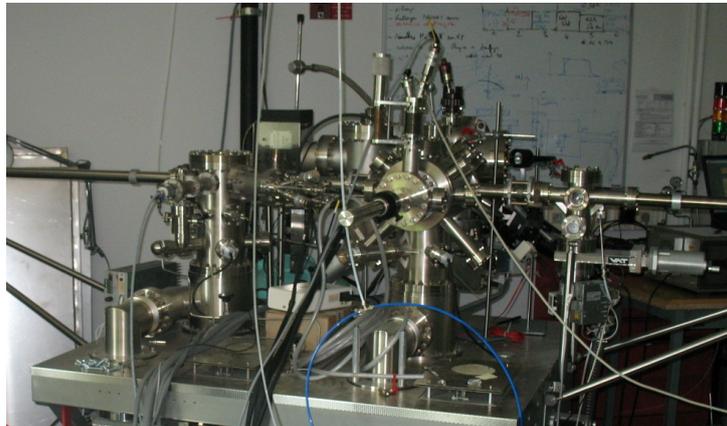


FIG. 3.21 – Photographie du microscope à force atomique sous ultra vide Omicron™

Dans ce mode non-contact, le cantilever est utilisé à sa première résonance $f_0 = 60$ Hz pour effectuer la cartographie de topographie, dans les gradients de forces de Van der Waals (la consigne de régulation est alors le décalage en fréquence induit par les forces de

Van der Waals, en pratique, de quelques Hz à quelques dizaines de Hz). Le levier est utilisé simultanément en excitation électrostatique à sa deuxième résonance (fréquence $6.2f_0$), avec une boucle d'asservissement de type KFM en amplitude (AM-KFM) appliquant un potentiel DC annulant la composante d'oscillation du levier à $6.2f_0$ afin de maintenir la pointe au potentiel de la surface. Ce type d'imagerie est utilisé par exemple pour l'imagerie de cristaux ioniques en mode non-contact. Dans notre cas, il est utilisé comme sonde KFM opérant en un seul passage, avec une distance pointe-surface de l'ordre de la dizaine de nanomètres, et donc avec une résolution largement améliorée par rapport aux instruments fonctionnant à pression atmosphérique.

3.4.2 Caractérisation électrique sous ultra-vide

La caractérisation électrique de nos transistors à nanotube sous ultra-vide s'est avérée très difficile. Nous avons constaté la destruction de nombreux transistors par décharge électrostatique. Nous présentons toutefois une caractéristique électrique sous ultra-vide d'un même nanotube que nous comparons avec des points expérimentaux issus du même transistor sous air (voir la figure 3.22). Nous pouvons voir que la valeur minimale du courant sous ultravide est supérieure à celle sous air, ce qui signifie que la hauteur de barrière Schottky diminue par le manque d'oxygène [20] et de molécules d'eau [70] sous ultra-vide.

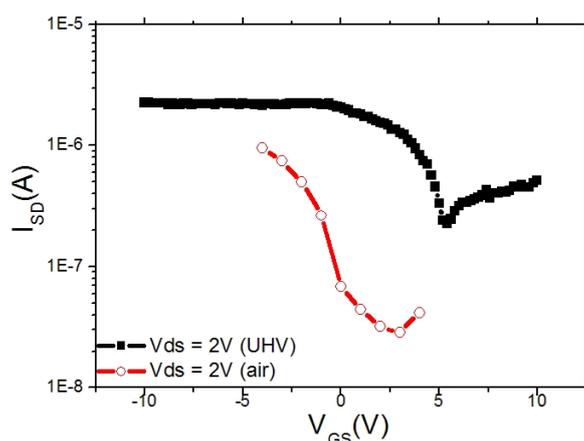


FIG. 3.22 – Caractéristiques de transfert du transistor de la figure 3.23 pour $V_{DS} = +2V$ sous ultra-vide et à l'air ambiant.

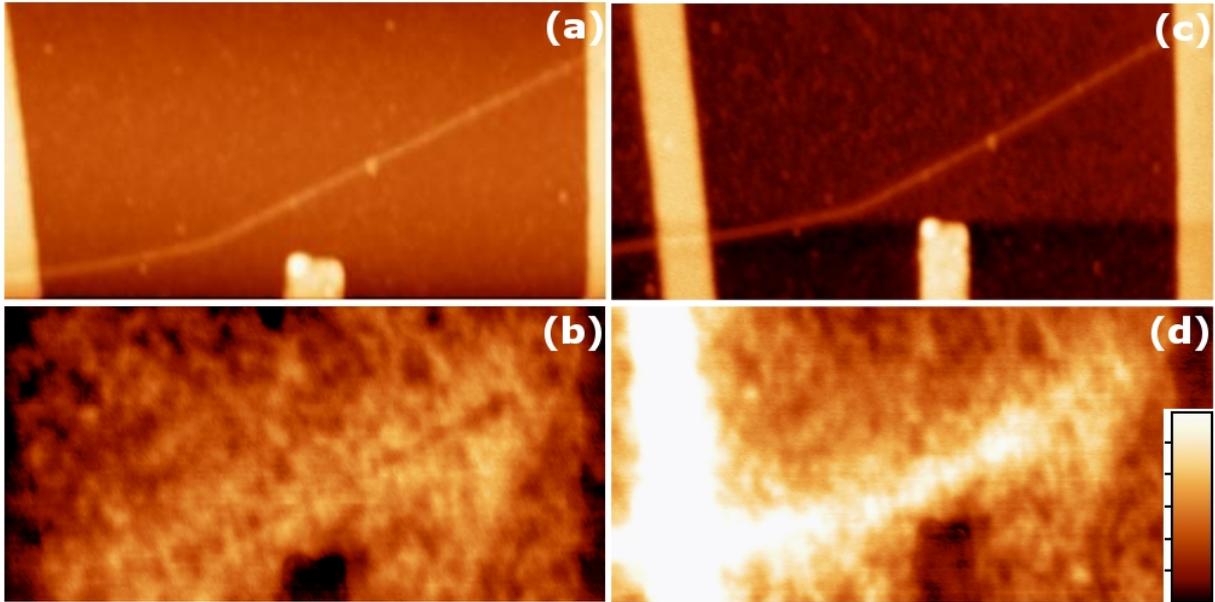


FIG. 3.23 – (a) Image AFM d'un nanotube de 1.2 nm de diamètre connecté en drain et source (en bas de l'image se trouve une électrode de grille latérale d'une largeur de 150 nm). (b) Image KFM associée à (a) pour $V_D = V_S = V_G = 0$. (c) Image AFM du même CNTFET. (d) Image KFM associée à (b) pour $V_{DS} = +150$ mV et $V_G = 0$, l'échelle indique pour les deux images KFM du foncé au clair de -260 mV à -30 mV.

3.4.3 Imagerie sous ultra-vide

Dans ce paragraphe, nous présentons en figure 3.23 les résultats d'imagerie à force de Kelvin réalisés sous ultra-vide d'un transistor à nanotube de carbone contacté [voir la figure 3.23(a)]. Les résultats sont nettement supérieurs en terme de résolution latérale. En effet sur les deux images KFM en figures 3.23(b) et 3.23(d) associées respectivement aux images de topographie des figures 3.23(a) et 3.23(c), on observe un contraste plus précis des potentiels de surface avec une résolution de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

La première image KFM en figure 3.23(c) a été réalisée pour tous les contacts (drain, source et grille) connectés à la masse. On peut observer un contraste plus brillant correspondant à des charges piégées dans la surface d'oxyde. Nous mesurons ces potentiels de surface à une valeur $V_{KFM} = -110$ mV.

Ensuite, on applique un potentiel $V_D = +150$ mV sur l'électrode de gauche [voir la figure 3.23(d)] et on observe bien un contraste brillant sur l'image de KFM. En ce qui concerne la différence de potentiel le long du nanotube, nous avons relevé les potentiels $V_{KFM}^{NT+surface}$ (défini au paragraphe 3.1.3) le long du nanotube lorsque tous les contacts sont reliés à la masse [fig. 3.23(b)] et lorsqu'une polarisation V_{DS} est appliquée [fig. 3.23(d)]. Nous présentons ces potentiels sur la figure 3.24. On constate que la différence de potentiel

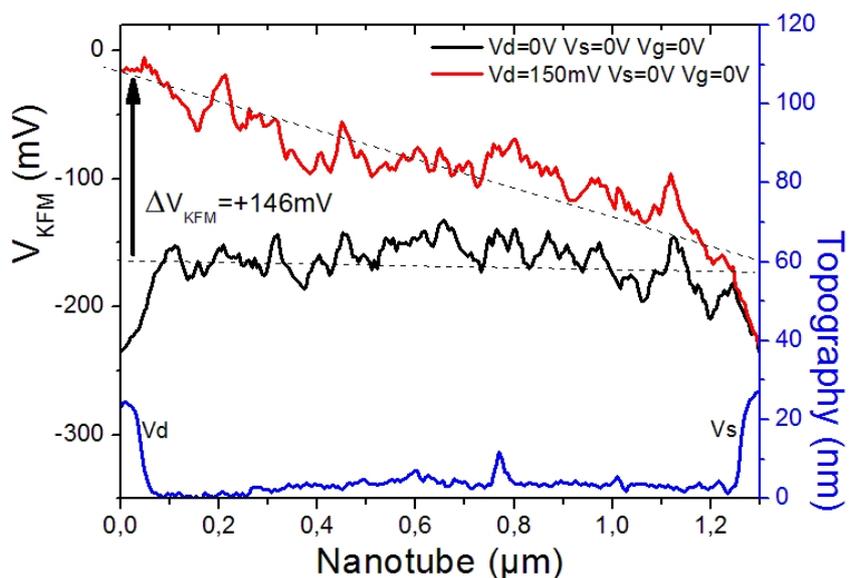


FIG. 3.24 – Valeur du potentiel $V_{\text{KFM}}^{\text{NT+surface}}$ le long du nanotube pour $V_{\text{DS}} = 0\text{V}$ associée à la figure 3.23(b) en noir et pour pour $V_{\text{DS}} = 150\text{ mV}$ associée à la figure 3.23(d)

ΔV_{KFM} mesurée entre les niveaux de potentiels par une interpolation linéaire (en pointillé sur le graphe) est égal à 146 mV, ce qui traduit une excellente détection de la tension appliquée ($\Psi \approx 0.97$ au lieu de 0.18 à l'air).

Nous en déduisons donc que l'étude sous ultra-vide permettrait une mesure plus facile des potentiels appliqués sans la présence de capacités parasites.

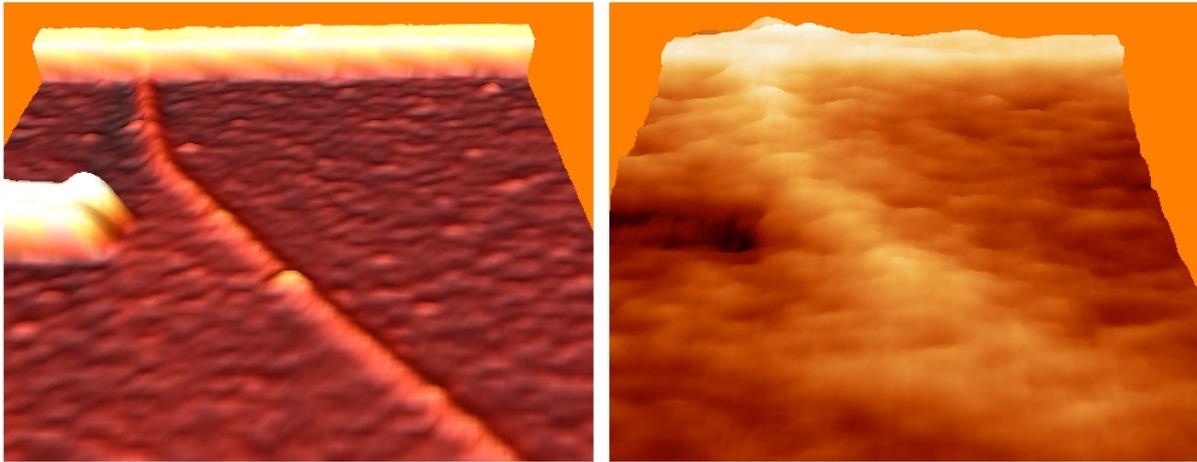
3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en place une expérience de transport couplée à la microscopie à force de Kelvin appliquée à la détection de charges à température ambiante.

Nous avons montré que l'exploitation d'une image KFM nécessitait une rigueur particulière à cause de la présence de capacités parasites marquées dans la détection KFM [75]. Nous avons pu déterminer les potentiels et leurs contributions dans le signal KFM total. Il s'avère que la détection du potentiel de la face arrière du substrat représente $68\% \pm 3\%$ du signal KFM mesuré. Le potentiel électrostatique du nanotube est égal à $14\% \pm 3\%$ du signal KFM total, poids d'ailleurs cohérent avec le facteur Ψ déterminé de manière indépendante au paragraphe 3.2.1.

De plus, nous avons pu déterminer le coefficient β de bras de levier de nos dispositifs à 0.40, ce qui dans une configuration de grille face arrière avec une épaisseur d'oxyde de 320 nm est cohérent avec la littérature [24].

Par la suite, nous avons étudié les effets d'injections locales de charges sur le nanotube d'un point de vue électrique et électrostatique. Nous avons constaté d'après les mesures électriques que la présence de charges avait pour conséquence un effet de grille de signe opposé à celui des charges injectées. Nous avons remarqué d'après l'imagerie KFM que le potentiel électrostatique était modifié de manière délocalisée à la suite des injections de charges et que ce potentiel induisait la présence de charges de signe opposé dans l'environnement du nanotube. Nous avons établi à température ambiante une sensibilité de détection de charges de 200 charges à 200 nm équivalente à 1 charge à 1 nm à 0.27V de décalage de potentiel électrostatique tout le long du nanotube.



Chapitre 4

Phénomènes de résonance périodique associés au transport

Dans ce chapitre, nous présentons la suite de l'analyse des expériences de transport couplées champ proche sur les CNTFETs, cette fois tournée vers les modifications des propriétés de transport des nanotubes après les expériences d'injections de charges. Ce chapitre est basé sur l'observation de résonances périodiques dans les caractéristiques de transfert $I_{DS}(V_{GS})$ des CNTFETs, lorsque l'environnement du nanotube est chargé. L'analyse du chapitre 3 permet de montrer que ces résonances se produisent lorsque le potentiel électrostatique du nanotube est modulé de $n \times \Delta V_{NT} = n \times 160 \pm 30$ meV, ce qui correspond à la fois à la fréquence des phonons longitudinaux optiques des nanotubes de carbone et du SiO₂ (≈ 150 meV).

Le but de ce chapitre est de décrire en détails ces résultats expérimentaux, et d'étayer l'interprétation de ces résonances en tant que résonances phonons. Il est articulé comme suit :

- Dans un premier temps, nous proposons une brève revue des mécanismes de diffusion dans les CNTFETs (phonons acoustiques et optiques), puis une revue des travaux montrant des résonances de phonons (transport dans des nanotubes en régime de boîte quantique) et l'analyse des couplages électrons-phonons (modèle de Franck-Condon).
- Nos résultats expérimentaux, ici à 300K et dans un fonctionnement de type CNT-FET, sont ensuite présentés, et analysés. Un modèle est ensuite proposé, basé sur des échanges de phonons entre les porteurs injectés dans le nanotube et les charges d'oxydes stockées à proximité des nanotubes.

4.1 Mécanismes de diffusion dans les CNTFETs

Dans un système cristallin, il existe des modes de vibration sous forme de quanta de vibration $\hbar\Omega$ appelées phonons. Nous présentons dans ce paragraphe deux modes de vibrations appelés phonons acoustiques et phonons optiques.

À faible polarisation, le transport est gouverné par les phonons acoustiques. Les électrons sont diffusés par des phonons acoustiques de basse énergie, ce qui implique généralement une dépendance inverse en température de la mobilité des porteurs [16, 34, 78]. Zhou *et al.* [78] présentent un CNTFET [voir la figure 4.1(a)] pour lequel le pic de mobilité [voir la figure 4.1(b)], à faible polarisation, admet une dépendance en T^{-1} , ce qui est cohérent avec les prédictions théoriques de Perebeinos *et al.* [34]. Cette dépendance en T^{-1} permet de montrer qu'un nanotube de carbone possède une excellente mobilité à basse température mais également à température ambiante [79].

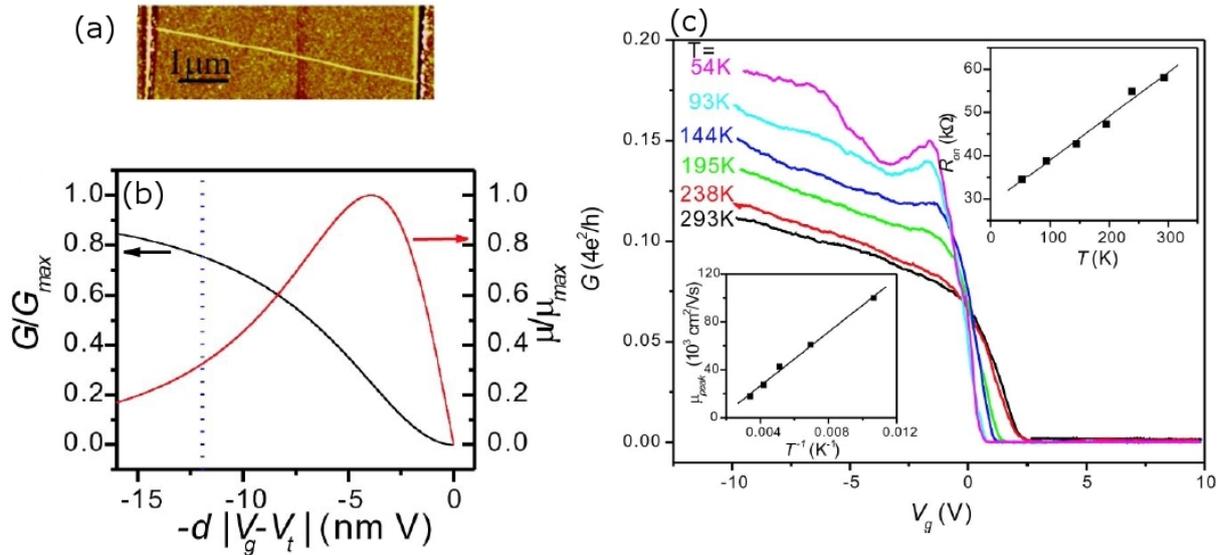


FIG. 4.1 – Mise en évidence de la diffusion du transport dans un CNTFET par phonons acoustiques. (a) Image AFM du CNTFET. (b) Graphique théorique de la conductance et de la mobilité en fonction de $-d|V_g - V_t|$ (avec d diamètre). (c) Conductance en fonction de la tension de grille. Inset supérieur : R_{ON} tracé en fonction de la température T . Inset inférieur : Pic de mobilité μ_{peak} en fonction de T^{-1} .

À fort champ, en revanche, le transport est en général limité par les phonons optiques, qui limitent la vitesse que peut acquérir un électron sous champ, et donc la mobilité des porteurs. Les phonons optiques contractent et allongent la longueur des liaisons C-C and impliquent des modifications de la structure électronique. Toutefois, pour que des électrons émettent des phonons optiques, il faut que leurs énergies soient plus grandes que l'énergie du phonon optique (par exemple dans le GaAs : 38 meV). L'énergie nécessaire à

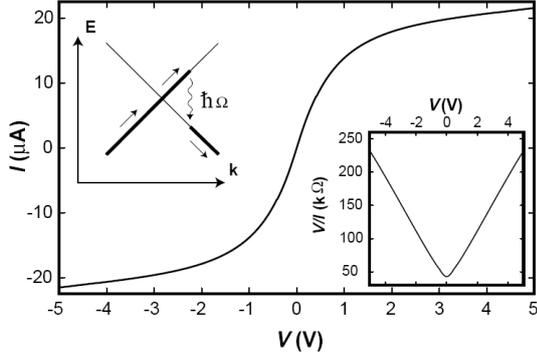


FIG. 4.2 – Calculs numériques de la caractéristique I-V en résolvant l'équation de Boltzmann en prenant en compte les diffusions d'impuretés élastiques. L'émission de phonons est schématisée dans le cadre supérieur gauche. (Figure adaptée de [80]).

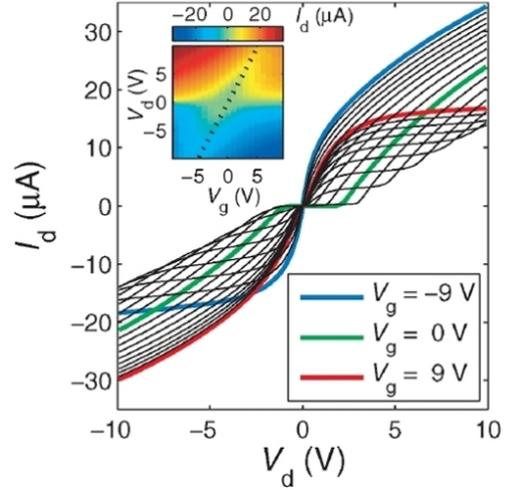


FIG. 4.3 – Transistor ambipolaire à nanotube. Caractéristique I-V pour V_g de -9V à 9V par pas de 1V à $T=4.2K$. Le cadre intérieur représente le courant I_d en fonction de V_d et V_g . Le courant minimum est suivant la ligne pointillée. (Figure adaptée de [81])

l'émission d'un phonon optique dans un nanotube de carbone est $\hbar\Omega = 160 \text{ meV} (\gg kT)$.

Ce type de mécanisme de dispersion a été observé expérimentalement d'abord dans les nanotubes métalliques. En 2000, Yao *et al.* [80] constatent un courant de saturation I_0 d'environ $25 \mu\text{A}$ ($I_0 = 4e/h \times \hbar\Omega$ avec $\hbar\Omega = 160 \text{ meV}$) dans les caractéristiques électriques d'un nanotube de carbone métallique. En résolvant le transport dans l'équation de Boltzmann (voir la figure 4.2), ils considèrent que lorsqu'un électron franchit le seuil d'émission d'un phonon optique, il est automatiquement retrodiffusé (comme schématisé dans le cadre supérieur gauche de la figure 4.2). Enfin, toujours dans le cas d'un nanotube métallique, Park *et al.* [82] calculent à partir de données expérimentales, en utilisant une pointe AFM pour faire varier la longueur du nanotube, le libre parcours moyen de diffusion des électrons par des phonons acoustiques à $1.6 \mu\text{m}$ et à 10 nm pour la diffusion dues à des phonons optiques.

Dans le cas d'un nanotube semiconducteur caractérisé comme balistique à $4.2K$ (voir la figure 4.3), Chen *et al.* montrent que la conduction est également limitée par la génération de phonons optiques à forte polarisation. La mobilité s'écrit de la forme suivante : $\mu^{-1} = \mu_0 + |E|/\nu_s$ (avec μ_0 la mobilité à champ nul et ν_s la vitesse de saturation) [81]. Ce qui signifie qu'à fort champ, la vitesse des porteurs sature à la vitesse ν_s calculée à $2 \times 10^7 \text{ cm/s}$. Ces résultats expérimentaux confirment également les prédictions théoriques de Perebeinos *et al.* [34].

4.2 Résonances phonons dans les nanotubes suspendus

Un intérêt particulier a été porté sur l'étude des modes de vibration d'un nanotube de carbone suspendu [36, 83–85]. En suspendant un nanotube, le couplage avec le substrat est supprimé et les phonons sont observés sous forme de pics de conductance.

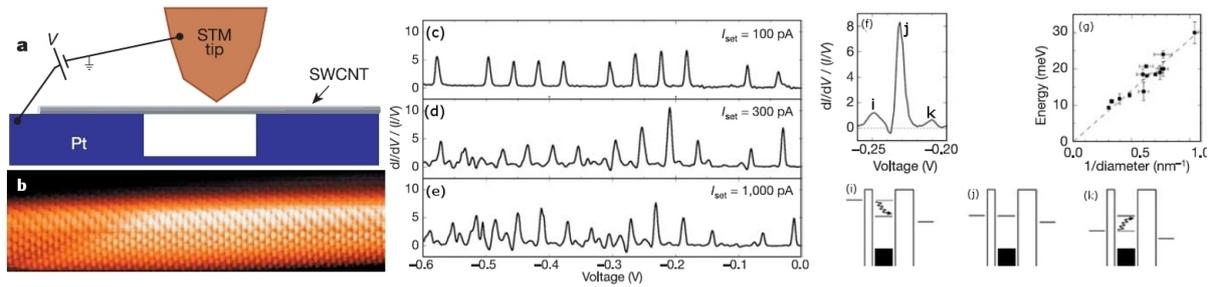


FIG. 4.4 – Génération/absorption de phonons par STM. (a) schéma de la mesure par STM (b) image STM du nanotube. (c) Courant normalisé à $V=0.6V$. Même chose en (d) et (e) en augmentant le courant de consigne. (f) agrandissement d'un pic de conductance entouré de deux pics correspondant à (i) l'émission d'un phonon et (k) l'absorption d'un phonon. (g) Dépendance en $1/d$ de la valeur maximale des pics correspondant au mode RBM. (i) Diagramme d'énergie représentant l'émission d'un phonon qui augmente l'énergie pour l'effet tunnel des électrons. (j) Diagramme d'énergie de l'effet tunnel élastique. (k) Diagramme d'énergie représentant l'absorption de phonon qui diminue l'énergie pour l'effet tunnel des électrons. (Figure adaptée de [36]).

Leroy *et al.* présentent la génération et l'absorption de phonons à l'aide d'une pointe STM [36] (fig. 4.4). Le STM permet d'injecter les électrons dans un nanotube utilisé comme boîte quantique, ce qui se manifeste par des pics de conductance différentielle [fig. 4.4(c)]. En augmentant le courant de consigne dans la pointe STM, ils observent l'apparition de pics supplémentaires entourant chaque pic de plus fort courant [fig. 4.4(d-e)]. Dans la figure 4.4(f), deux pics satellites apparaissent, un à plus basse tension du pic de plus fort courant et un autre à plus haute tension. Le pic de plus basse tension correspond à l'émission d'un phonon comme schématisé dans la figure 4.4(i) et le pic de plus haute tension correspond à l'absorption d'un phonon comme schématisé dans la figure 4.4(k). La dépendance en d^{-1} (d diamètre du nanotube) montrée dans la figure 4.4(g) révèle que l'énergie associée correspond à celle d'un phonon RBM (Radial Breathing Mode).

Généralement, le courant traversant un niveau d'énergie est simplement $e\Gamma$ avec Γ le taux total de transition tunnel. Dans le cas d'un nanotube suspendu, on doit prendre en compte la part vibrationnelle des fonctions d'onde. A cause des vibrations, les taux tunnel vont être proportionnels à $|\langle \psi_f | \psi_i \rangle|^2$, avec ψ_f et ψ_i les fonctions d'ondes vibrationnelles avant et après le passage d'un électron dans le nanotube. Quand il n'y a pas de degrés de

liberté, ce recouvrement est égal à 1. Lorsqu'on établit une approximation d'un nanotube vibrant comme un oscillateur harmonique [fig. 4.5(a)], on peut calculer le recouvrement entre l'état non-excité et l'état excité :

$$P_n = |\langle \psi_n(x-l) | \psi_0 \rangle|^2 = \frac{g^n}{n!} e^{-g}, \quad (4.1)$$

avec n le nombre de phonons nécessaires à la transmission d'un électron et $g = \frac{1}{2} \left(\frac{l}{l_0} \right)^2$ le rapport proportionnel au ratio entre le mouvement classique et le mouvement quantique ($l_0 = 1/\sqrt{m_0\omega_0}$) de l'oscillateur harmonique. En figure 4.5(b), nous montrons l'effet des facteurs Franck-Condon sur le courant au travers d'une boîte quantique pour différentes valeurs de g . Et dans la figure 4.5(c), nous représentons la distribution aléatoire de l'émission de phonons pour différentes valeurs du couplage g . Dans le cas d'un couplage très faible, ($g \ll 1$ en noir), seule la transition sans phonon a lieu. Pour un couplage faible ($g \approx 1$, en rouge), on observe l'apparition de raies satellites. Et enfin pour un couplage fort ($g \gg 1$ en bleu), on observe clairement le décalage du maximum de probabilité de transition, appelé le décalage de Franck-Condon.

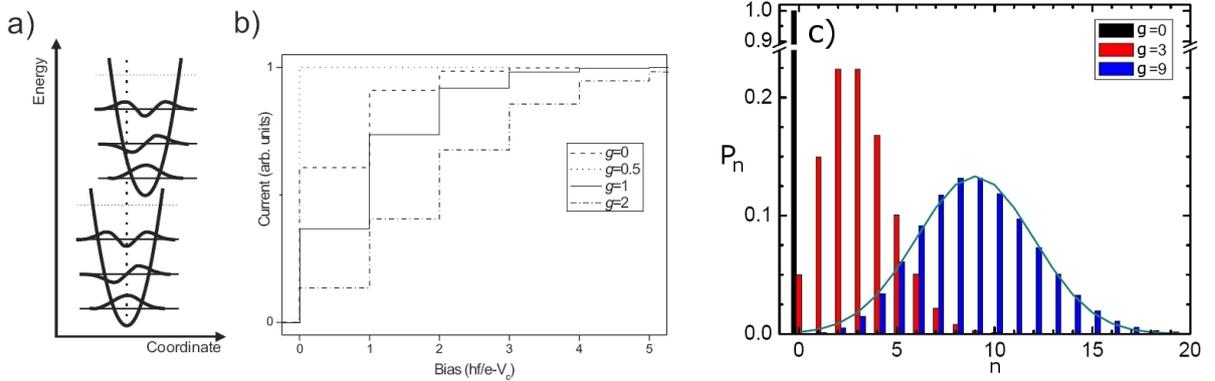


FIG. 4.5 – (a) Schéma d'un potentiel harmonique avec les fonctions d'ondes pour chaque niveau. La parabole est déplacée lorsqu'un électron est injecté dans la boîte par effet tunnel. (b) Caractéristiques théoriques I-V à 0K pour différentes valeurs de g . V_c est le courant de polarisation. Lorsque le courant monte d'une 'marche', la polarisation augmente de hf/e . (figure adaptée de [86]) (c) Simulation de la répartition P_n dans le cas d'un couplage nul ($g=0$, en noir), avec un couplage électron-phonon fort ($g=3$, en rouge) et avec un couplage très fort ($g=9$, en bleu). (Figure adaptée de [87])

Sapmaz *et al.* [84] présentent des mesures de transport d'un nanotube suspendu [voir la figure 4.6] de type diamant de Coulomb dans lequel ils observent des pics de courants qu'ils associent au modèle de Franck-Condon. En figure 4.6(a), (b) et (c) sont présentés ces mesures de transport dans lequel sont représentées en rouge les marches issues du

modèle de Franck-Condon. En se basant sur la relation 4.1, ils déterminent g dans les trois cas à $g=0.95$, 1.1 et 0.5, ce qui traduit un couplage électron-phonon.

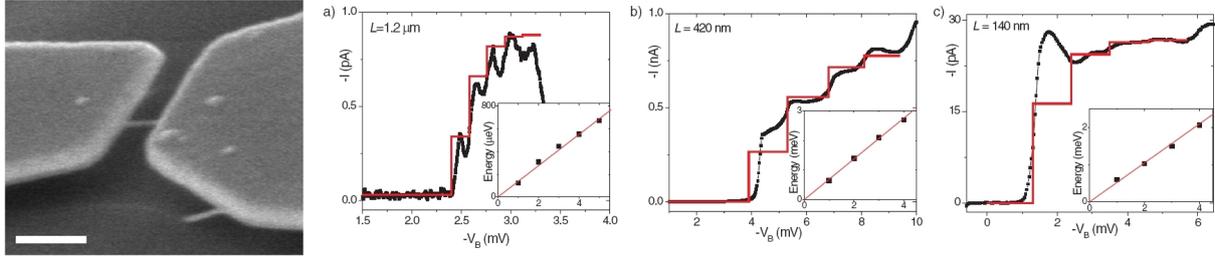


FIG. 4.6 – A gauche, nanotube de carbone semiconducteur suspendu imagé par SEM. La barre d'échelle indique 200nm. (a-b-c) Profils du courant issus de mesures de type diamant de Coulomb pour trois couplages électron-phonons de 0.95, 1.1 et 0.5 pour (a), (b) et (c) respectivement. Les lignes rouges indiquent les hauteurs de marche calculées selon le modèle Franck-Condon. Dans les graphes sont tracés l'échelon d'énergie représentant un spectre harmonique. Les pentes sont 140, 690 et 540 μeV respectivement pour (a), (b) et (c). (Figure adaptée de [84]).

4.3 Résonances phonons dans les CNTFETs en régime de conduction tunnel bande-à-bande.

En 2004, Appenzeller *et al.* [88] ont présenté le principe de conduction bande à bande dans un transistor à nanotube. La conduction bande à bande signifie que les électrons peuvent passer par effet tunnel à travers la barrière Schottky formée par la bande de valence *et* par la bande de conduction.

Avec le CNTFET utilisé dans une configuration de trois CNTFETs en série soumis à deux types de potentiel de grille [voir figure 4.7(a-b)], il devient possible de courber les bandes de sorte d'injecter les porteurs au travers des deux bandes de valence et de conduction. En effet, la figure 4.7(c1) montre l'état dans lequel les bandes sont courbées d'une façon uniforme entre le potentiel de grille face arrière ($V_{g-Si} = -2.5\text{V}$) et le potentiel de grille en aluminium ($V_{g-Al} = +1.1\text{V}$). Les trous sont injectés par effet tunnel au travers de la bande de valence depuis la source jusqu'au drain comme dans une configuration classique [25]. Dans le cas d'une polarisation positive de l'électrode de grille en aluminium ($V_{g-Al} = +0.2\text{V}$) tout en maintenant le même potentiel de grille en face arrière, comme montrée dans la figure 4.7(c2), on observe que les bandes plient au niveau de l'électrode en aluminium, ce qui permet l'injection des porteurs par effet tunnel au travers de la bande de valence d'abord sous l'effet du potentiel de la grille face arrière, puis au travers de la bande de conduction au niveau de l'électrode en aluminium et enfin de nouveau au travers la bande de valence. Cet effet est appelé la conduction bande-à-bande et permet

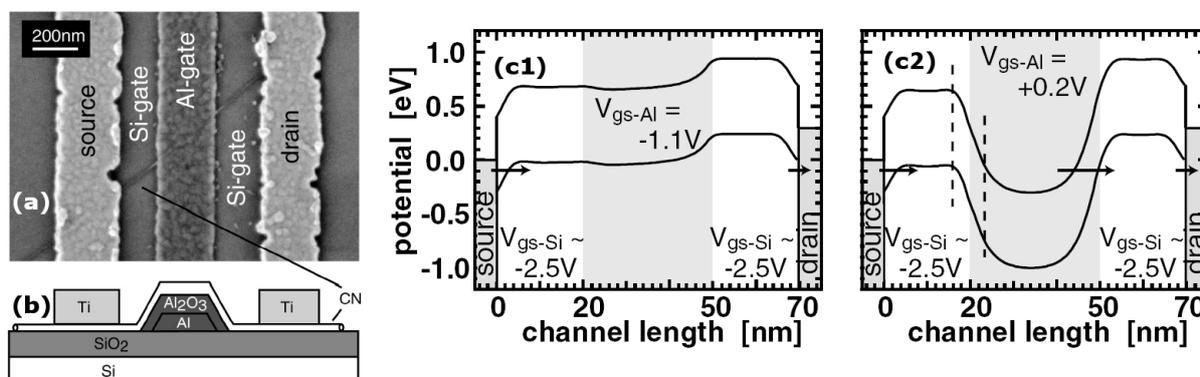


FIG. 4.7 – (a) Image SEM du CNTFET préparé pour la mesure du régime bande à bande. (b) Schéma du CNTFET. (c1) Diagramme de bandes énergétiques pour un potentiel de la grille $V_{g-Al} = -1.1V$. (c) Diagramme de bandes pour $V_{g-Al} = +0.2V$. (Figure adaptée de [88]).

d'améliorer la pente de sous-seuil inverse (inverse subthreshold slope), dont la limite a été définie à 60 mV/dec dans les CNTFETs en régime de conduction classique, et atteint une valeur de 45 mV/dec.

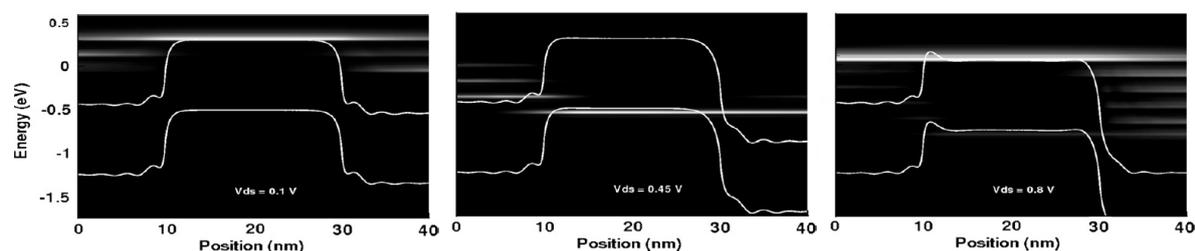


FIG. 4.8 – Distribution des énergies des électrons diffusés par phonons dans un CNTFET de 20 nm de longueur à $V_{GS} = 0.1V$ et pour $V_{DS} = 0.1V$ (à gauche), $V_{DS} = 0.45V$ (au milieu) et $V_{DS} = 0.8V$ (à droite). (Figure adaptée de [89]).

Cette conduction bande-à-bande a été exploitée d'un point de vue théorique et il ressort que cet effet tunnel au travers des deux bandes soit assisté par un mécanisme de diffusion de phonons optiques [89–91]. En effet, Grassi *et al.* présentent ce mécanisme en présentant les bandes d'énergie d'un CNTFET de 20 nm de longueur pour plusieurs tensions V_{DS} , ainsi que la spectroscopie des niveaux d'énergie des électrons participant au courant dans le dispositif (voir figure 4.8). A faible polarisation, le transport se fait par effet tunnel direct. En revanche, lorsque la polarisation est de 0.45V, le transport est dominé par un effet de conduction bande-à-bande assisté par phonons.

Le courant total intègre ces effets, et à notre connaissance, il n'existe pas d'expériences qui permettent d'identifier dans des CNTFETs des résonances de phonons dans le cas d'un

nanotube utilisé comme boîte où le transport se fait à travers des niveaux discrets.

4.4 Phénomènes oscillatoires dus aux injections de charges

4.4.1 Mise en évidence de phénomènes d'oscillations périodiques

Après cette courte introduction aux observations expérimentales de phonons dans les nanotubes de carbone, nous présentons dans cette partie une série de mesures effectuée sur le nanotube SC1 dans lesquelles nous observons un phénomène oscillatoire dans les caractéristiques de transfert suite aux injections de charges présentées dans le chapitre précédent.

Les caractéristiques de transfert sont présentées dans la figure 4.9. Nous présentons l'évolution des caractéristiques électriques du nanotube SC1 suite à différentes expériences d'injections de charges :

- une injection de charges positives ($V_{inj} > 0$) ayant entraîné une délocalisation de charges négatives le long du nanotube [figure 4.9(a)] ;
- deux injections de charges négatives ($V_{inj} < 0$) ayant entraîné le chargement accidentel direct du nanotube avec des charges négatives (diffusion de charges de la pointe dans le tube du fait d'une trop faible distance pointe-nanotube) [figure 4.9(c) et 4.9(e)] ;
- enfin, une injection de charges négatives ($V_{inj} < 0$) ayant entraîné des charges positives délocalisées le long du nanotube [figure 4.9(g)].

Le signe des charges délocalisées le long du nanotube est explicité par les flèches horizontales dans la figure 4.9 : les trois premières injections AB192, AB193 et AB198 correspondent à des charges négatives le long du nanotube et la dernière AB194 à des charges positives. Toutefois, l'amplitude des décalages des caractéristiques de transfert présentée ici n'est pas significative de la densité linéique de charges car il s'agit d'une mesure directe et non moyennée sur plusieurs cycles. Les décalages relatifs aux injections AB192, AB193, AB194 et AB198 ont été précédemment moyennés à $\Delta V_{GS} = +0.4V$, $+0.35V$, $-0.25V$ et $+0.2V$ respectivement.

Afin de visualiser la fréquence d'oscillations des caractéristiques de transfert, nous avons effectué leurs transformées de Fourier en puissance (tous les graphes de la deuxième colonne dans la figure 4.9).

Dans les trois injections ayant entraîné la délocalisation de charges négatives le long du nanotube, on observe la présence d'un pic à $2.5V^{-1}$ [figure 4.9(b) et 4.9(d)] pour les deux premières injections lorsque la pointe est posée sur la surface. Ce même phénomène apparaît dans le cas d'une mesure électrique avec la pointe relevée [figure 4.9(f)].

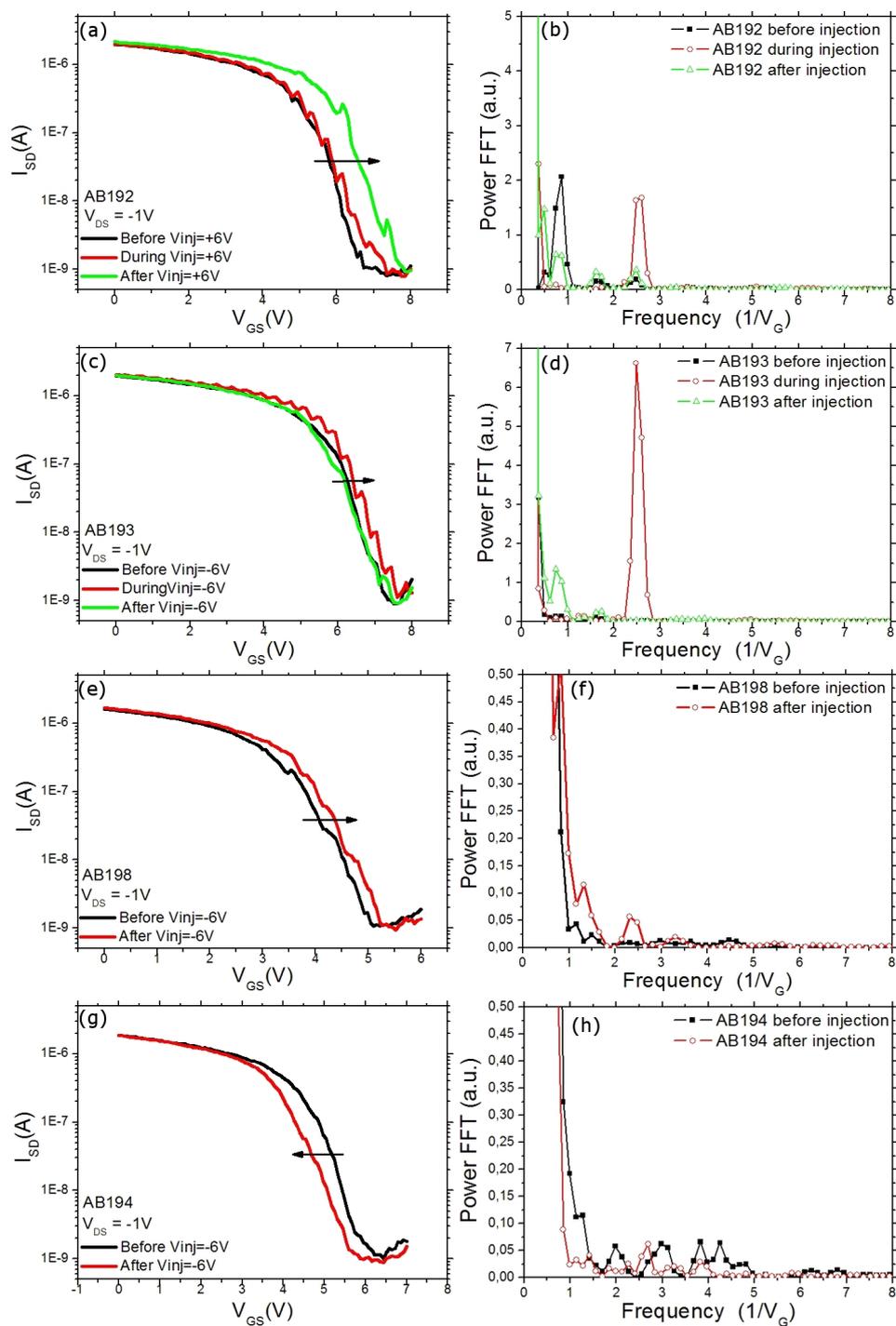


FIG. 4.9 – Caractéristiques de transfert liées aux injections de charges successives en (a), (c), (e), (g) et leurs transformées de Fourier respectives en (b), (d), (f) et (h). Les injections de charges ayant entraîné la présence de charges négatives en (a), (c) et (e) le long du nanotube impliquent la présence d'oscillations dans les caractéristiques de transfert, visibles par un pic à $1/0.4V$ sur la transformée de Fourier en (b), (d) et (f). Dans le cas d'une injection entraînant des charges positives le long du nanotube en (g), aucune oscillation n'est observée en (h).

En ce qui concerne l'injection de charges ayant entraîné la délocalisation de charges positives le long du nanotube, il n'apparaît pas de pics sur la transformée de Fourier à 2.5V^{-1} [figure 4.9(h)]. Dans cette dernière situation, nous ne pouvons toutefois pas connaître le signe de la charge totale dans l'environnement du nanotube car l'environnement de charge est plutôt négatif avant de procéder aux injections de charges (voir figure A.2 dans l'annexe EFM).

Nous observons donc un phénomène oscillatoire en présence de charges négatives générées le long du nanotube de carbone ou alors directement injectées. Ce phénomène apparaît clairement pour une périodicité de 0.4V . En considérant les résultats présentés dans le chapitre 3 concernant la détermination du bras de levier de ce CNTFET à $\beta = 0.4 \pm 0.1$, nous pouvons calculer la périodicité équivalente pour le potentiel électrostatique du nanotube, qui est donc de $160 \pm 30\text{ mV}$. Cette énergie correspond à la fois aux phonons optiques longitudinaux des nanotubes de carbone et de la couche de SiO_2 [92].

4.4.2 Analyse de l'amplitude des oscillations

Afin de comparer ces phénomènes oscillatoires avec les phénomènes de résonances phonons observées précédemment dans le cas de nanotubes suspendus en régime de blocage de Coulomb, nous devons ici effectuer une normalisation des amplitudes des oscillations car la transmission de la barrière Schottky qui gouverne le courant des CNTFETS varie ici de plusieurs ordres de grandeur lors de l'actionnement de la grille face arrière du nanotube. Nous analysons donc les phénomènes oscillatoires observés dans les nanotubes en normalisant l'amplitude pic-à-pic des oscillations à V_{GS} donné par rapport au courant moyen circulant dans le transistor au même V_{GS} .

Les résultats pour les trois injections ayant donné des phénomènes oscillatoires (AB192, AB193 et AB198) sont consignés dans les figures 4.10(a), 4.10(c) et 4.10(e), où sont de nouveau représentées les caractéristiques de transfert avant/après injection de charges. Dans cette figure, les caractéristiques de transfert sont décalées latéralement les unes par rapport aux autres par souci de clarté, et les pics de courant sont matérialisés par des barres verticales. Sont également présentées sous forme d'histogrammes en figure 4.10(b), 4.10(d) et 4.10(f) les amplitudes pic-à-pic des oscillations normalisées, en fonction du numéro du pic, en prenant comme origine l'état 'OFF' du transistor : la numérotation des pics est donc effectuée de l'état OFF à l'état ON.

On observe qualitativement des histogrammes étalés, avec pour les deux premières injections ($\Delta V_{\text{GS}} = 0.35 - 0.4\text{V}$) un étalement plus large que pour la troisième injection ($\Delta V_{\text{GS}} = +0.2\text{V}$). Ceci combiné au cas de l'injection de charges positives le long du tube (injection AB 194) où on n'observe pas de pic de résonance en transformée de Fourier

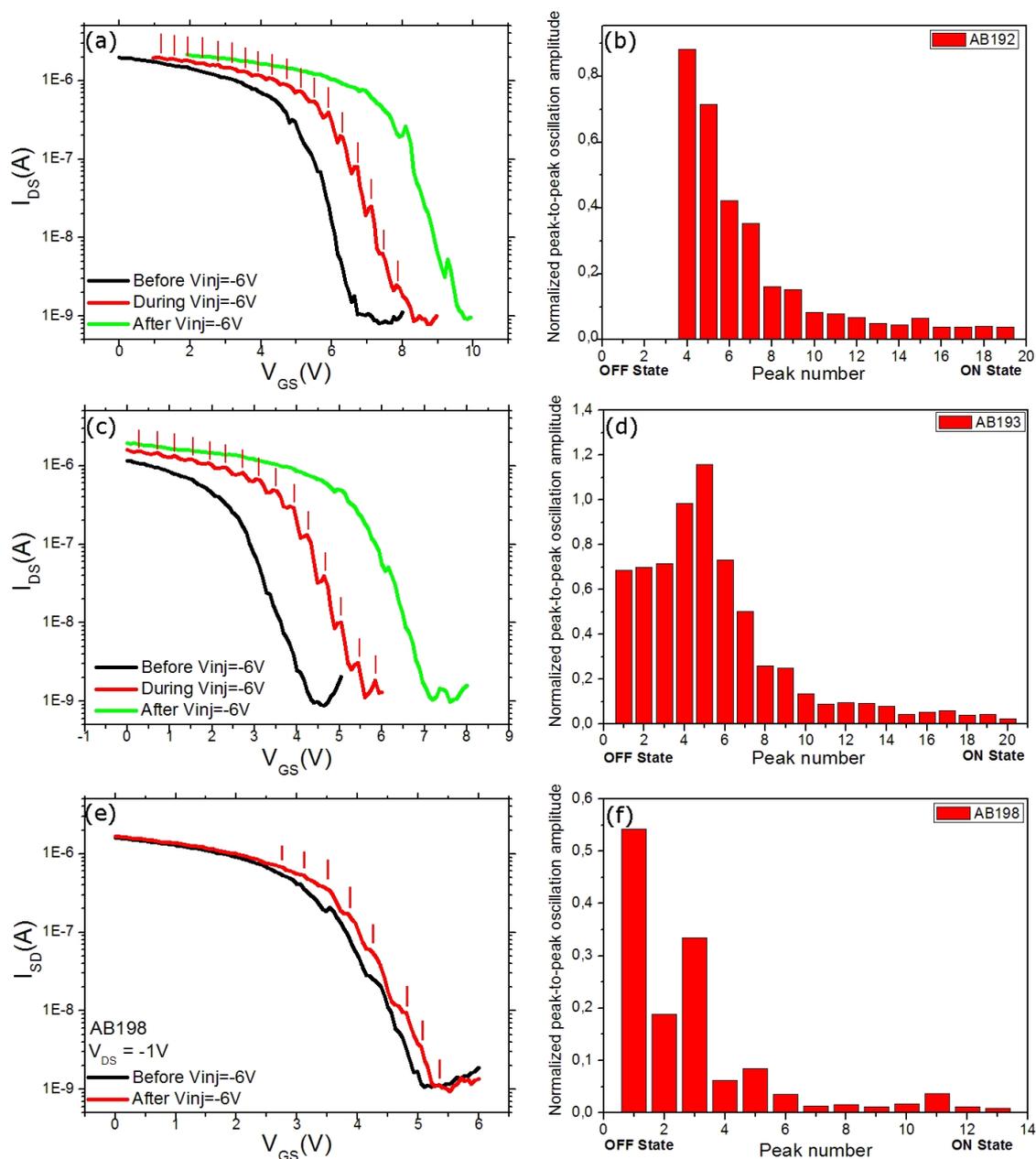


FIG. 4.10 – (a-c-e) Caractéristiques de transfert relatives aux injections de charges ayant entraîné le chargement du nanotube par des charges négatives. Les barres verticales rouges indiquent la présence d'un pic. Dans (a) et (c), les courbes ont été séparées pour plus de clarté. (b-d-f) Amplitude normalisée des oscillations de courant en fonction de la tension de grille respectivement dans (a-c-e).

montre que l'étalement des histogrammes est directement relié à la quantité de charges injectée le long du tube. D'autre part les deux injections où la densité de charge linéique est la plus forte (AB192 et AB193) présentent des pics d'amplitude normalisée maximale pour $n \approx 4 - 5$, ce qui est directement visible dans les caractéristiques de transfert en échelle logarithmique, et rappelle les distributions (voir figure 4.5) de probabilités d'un modèle de type Franck Condon pour g de l'ordre de quelques unités.

4.4.3 Analyse des histogrammes dans le cadre d'un modèle Franck-Condon

Pour rendre compte à la fois de la similitude des histogrammes obtenus avec ceux attendus dans le cadre d'un modèle Franck-Condon, et de la dépendance des histogrammes en fonction de la densité de charges le long du nanotube, nous proposons ici une analyse phénoménologique dans laquelle les états du nanotube peuvent échanger des phonons avec les charges situées dans l'oxyde le long du nanotube.

Un tel phénomène de résonance peut être espéré de par les similitudes des énergies de phonons optiques des nanotubes (≈ 160 meV) et des phonons du SiO_2 (153 meV), mais aussi parce que les porteurs de charges du nanotube sont électrostatiquement associés à leurs charges images dans la couche de SiO_2 , tandis qu'aux charges stockées dans la couche de SiO_2 sous le nanotube correspondent également des charges images dans le nanotube : le nanotube peut donc être couplé à la fois électrostatiquement et mécaniquement à la couche de SiO_2 .

En supposant que les porteurs injectés dans le transistor "voient" un nombre N_{diff} de charges d'oxyde, et que chaque échange se produit avec une statistique de type Franck-Condon caractérisée par un facteur g , on peut alors effectuer un histogramme des distributions de phonons par des probabilités totales d'avoir émis N phonons sur les N_{diff} sites possibles. Un exemple en est donné dans la figure 4.11 où on a choisi $g = 0.2$, et $N_{\text{diff}} = 5$ sites [figure 4.11(a)], 10 sites [figure 4.11(b)], 20 sites [figure 4.11(c)] ou 50 sites [figure 4.11(d)]. Sur cette figure, on voit que la distribution est maximale pour $N = N_{\text{diff}} \times g$ (ce qui n'est visible que pour $N_{\text{diff}} \times g > 1$), et que dans la limite $N_{\text{diff}} \times g \gg 1$, on retrouve une distribution gaussienne qui serait équivalente à la loi Franck-Condon de paramètre effectif $g_{\text{diff}} = N_{\text{diff}} \times g$.

L'allure de ces histogrammes peut alors être qualitativement comparée à la figure 4.10, en utilisant $N_{\text{diff}} \times g$ de l'ordre de 4-5 pour les injections AB192 et AB193, et $N_{\text{diff}} \times g \approx 2$ pour l'injection AB198, en bon accord qualitatif avec les rapports des densités linéiques de charges d'oxyde, proportionnelles aux décalages en tension de grille des transistors ($\Delta V_{\text{GS}} = 0.35 - 0.4\text{V}$ pour les deux premières injections et $\Delta V_{\text{GS}} = +0.2\text{V}$ pour AB198). L'estimation de g et N_{diff} est en pratique délicate, vu que les lois de probabilités ne dépendent *in-fine* que du produit $N_{\text{diff}} \times g$. On peut toutefois penser que N_{diff} varie d'une à

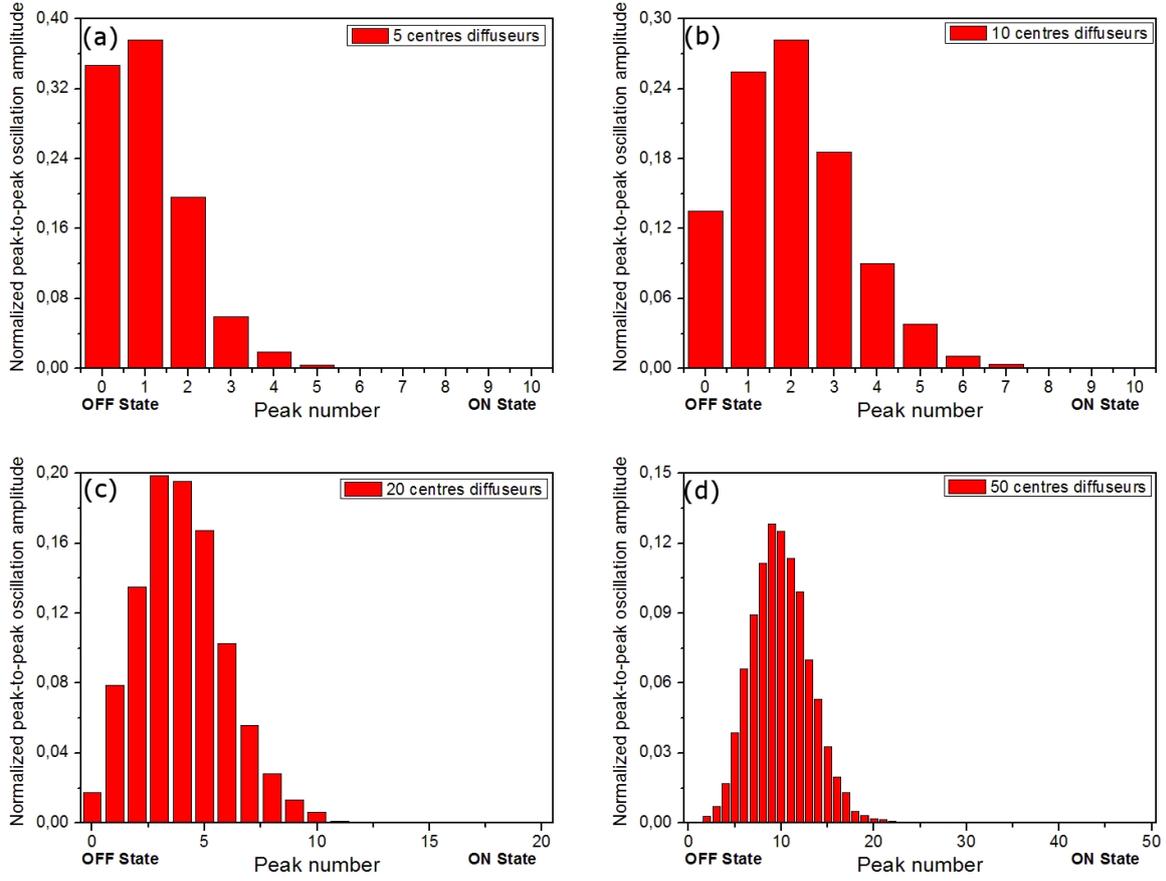


FIG. 4.11 – Distributions de phonons par des probabilités totales d'avoir émis N phonons sur les N_{diff} sites possibles. On choisit $g = 0.2$, et (a) $N_{\text{diff}} = 5$ sites, (b) 10 sites, (c) 20 sites et (d) 50 sites.

deux décades entre les expériences d'injection de charges AB194 ($N_{\text{diff}} \times g \ll 1$), l'injection de charges AB198 et les injections AB192 et AB193 ($N_{\text{diff}} \times g \approx 4 - 5$). Ceci donne une valeur de g de l'ordre de 0.05 à 0.5, compatible avec les observations précédentes de couplage électron-phonon dans des nanotubes de carbone suspendus [84].

4.4.4 Modèle possible et discussion

Nous présentons alors un modèle possible pour un mécanisme de type Franck-Condon faisant intervenir plusieurs sites (voir figure 1.12) dans lequel l'injection de trous dans le transistor se produit soit par effet tunnel direct à travers la barrière Schottky de l'électrode d'injection, soit par effet tunnel inélastique dans un état de plus haute énergie par émission de phonons. Les pics observés dans les caractéristiques $I_{\text{DS}}(V_{\text{GS}})$ doivent alors correspondre

à des phénomènes de résonance entre la distribution des électrons transmis par la barrière tunnel (piquée autour de l'énergie de Fermi de l'électrode d'injection) et l'état final devant correspondre à une singularité de densité d'états (par exemple singularité de Van Hove du nanotube). Ce mécanisme potentiel est représenté dans la figure 4.12. La condition d'écart en énergie entre les deux niveaux s'écrit alors $\Delta E = N\hbar\omega$, et on passe de la transition N à $N + 1$ lorsque le potentiel du nanotube est décalé de $\hbar\omega$ sous l'action de la tension de grille face arrière.

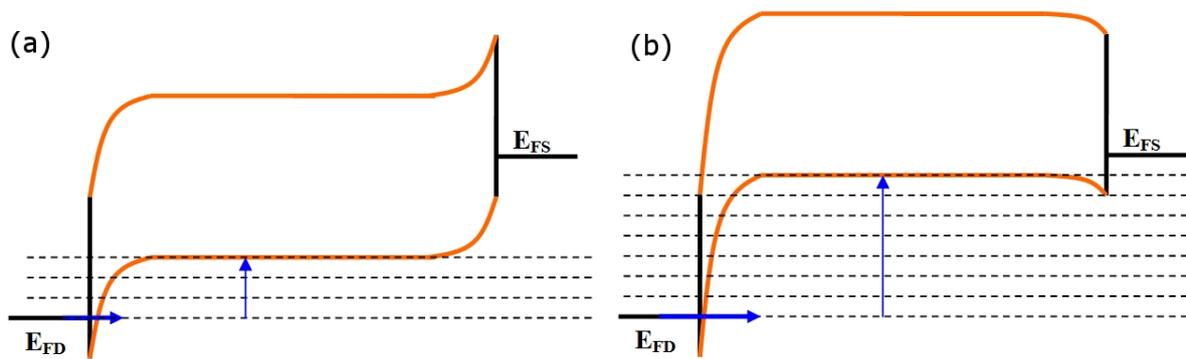


FIG. 4.12 – Schéma de la structure de bande d'un CNTFET pour $V_{DS} < 0$, l'injection de trous à travers la barrière Schottky est représentée par la flèche bleue horizontale. Les schémas sont représentés pour deux tensions de grille différentes en (a) et (b). Les flèches bleues verticales représentent les résonances possibles pour les diffusions par les phonons optiques. Les lignes pointillées sont distantes de $\hbar\omega$.

Ce modèle phénoménologique suscite néanmoins des remarques ou des questions, non nécessairement résolues à ce jour :

- le graphe de la figure 4.10 montre l'observation de pics satellites jusque $N \approx 15$, ce qui correspond à un décalage énergétique d'environ 2.5V vers les hautes énergies des bandes du nanotube de carbone sous l'action de la tension de grille, l'espacement entre les pics restant constant dans cette excursion. Comment comprendre cette valeur sans attendre une réponse électrostatique (chargement) du nanotube si on la compare à la polarisation $V_{ds}=1V$ du nanotube ?
- quel est le rôle exact joué par les charges apportées le long du nanotube, et permettant l'observation des effets de résonance périodique ? Jouent-elles un rôle d'échange de phonons avec les porteurs injectés dans le nanotube, ou alors un rôle de site localisé le long du nanotube favorisant les interactions électrons-phonons ?

4.5 Conclusion

Nous avons dans ce chapitre mis en évidence des phénomènes de résonance périodique dans les caractéristiques de transfert $I_{DS}(V_{GS})$ des CNTFETs, liées à la présence de charges dans l'environnement électrostatique du nanotube. La période de ces résonances correspond à une modulation du potentiel électrostatique du canal du nanotube de 160 ± 30 meV, c'est-à-dire à la valeur des phonons longitudinaux optiques des nanotubes de carbone. L'analyse des amplitudes des résonances périodiques est cohérente avec un modèle phénoménologique multi-sites basé sur des probabilités de type Franck-Condon, et une valeur de paramètre Franck-Condon dans la gamme $g = 0.05 - 0.5$.

Conclusion Générale

L'objectif de cette thèse était double : (i) réaliser des expériences de transport couplées à des expériences de microscopie champ proche sur des transistors à nanotube de carbone et (ii) caractériser la sensibilité d'un CNTFET en tant que détecteur de charges.

D'un point de vue instrumental, une partie du travail a été consacrée à la détermination des contributions de capacités parasites intervenant dans l'imagerie KFM, afin de pouvoir utiliser cette technique pour établir des mesures quantitatives de potentiels de surface sur les nanodispositifs en fonctionnement. A partir de cette étude, nous avons alors pu déterminer le coefficient de bras de levier du CNTFET (c'est-à-dire la variation du potentiel électrostatique du nanotube en fonction de la tension de grille en face arrière du substrat), permettant de mesurer la réponse du nanotube à une perturbation locale.

Un deuxième volet de cette thèse a constitué à caractériser électriquement et imager électrostatiquement la réponse des CNTFETs à une injection locale de charges à proximité du canal. Dans cette configuration, la réponse électrique du nanotube correspond à l'effet inverse à celui attendu d'une grille locale. La microscopie à force de Kelvin a permis d'identifier le mécanisme de réponse du CNTFET, et d'estimer la sensibilité des CNTFETs en tant que détecteurs de charges. Cette sensibilité correspond à une variation du potentiel électrostatique du canal de l'ordre de 0.27 ± 0.07 V pour 200 charges à 200 nm ou, de manière équivalente à un électron situé à un nanomètre.

Enfin, nous avons observé un phénomène de résonance périodique dans les caractéristiques de transfert des CNTFETs, liées à la présence de charges dans l'environnement électrostatique du nanotube. La période de ces résonances correspond à une modulation du potentiel électrostatique du canal du nanotube de 160 ± 30 meV. Une analyse de ces résonances périodiques est proposée en terme d'effet tunnel inélastique à l'injection des porteurs dans les CNTFETs.

Ce travail ouvre des perspectives intéressantes à la nanocaractisation de dispositifs électroniques par techniques électriques en champ proche non-contact.

Annexe A

Eléments complémentaires par EFM

Dans cette annexe, nous présentons la technique de microscopie à force électrostatique (EFM pour *Electrostatic Force Microscopy*) utilisée en parallèle des expériences de KFM présentées dans le chapitre 3. Nous montrons un exemple d'injection de charges pour chaque nanotube et déterminons les variations de décalage fréquentiel du nanotube pour chaque injection. C'est à partir des images EFM des injections de charges que nous avons pu déterminer le nombre de charges injectées.

A.1 Principe de l'EFM

La microscopie à force électrostatique utilise la détection des gradients de force coulombienne entre la pointe soumise à une excitation mécanique à sa fréquence de résonance f_0 et la surface située en dessous. La fréquence de résonance change en fonction des gradients de force électrostatique. Lorsque le cantilever réagit à des forces attractives, la fréquence de résonance du cantilever va se réduire. Inversement, la fréquence de résonance du cantilever augmente lorsque ce dernier réagit à des forces répulsives (voir le schéma de la figure A.1).

Une détection EFM consiste à relever le décalage de la fréquence de résonance du cantilever Δf par rapport à sa valeur nominale f_0 lorsque la pointe AFM balaie la surface. L'acquisition d'une image s'effectue par un premier aller-retour en mode Tapping et un second aller-retour en mode lift oscillant à distance z constante (alors que pour le KFM, le mode lift est non-oscillant). La sensibilité de la détection EFM est de l'ordre de $\Delta f/f_0 = 10^{-5}$ à 10^{-6} , ce qui peut suffire pour détecter des événements de charges uniques [93].

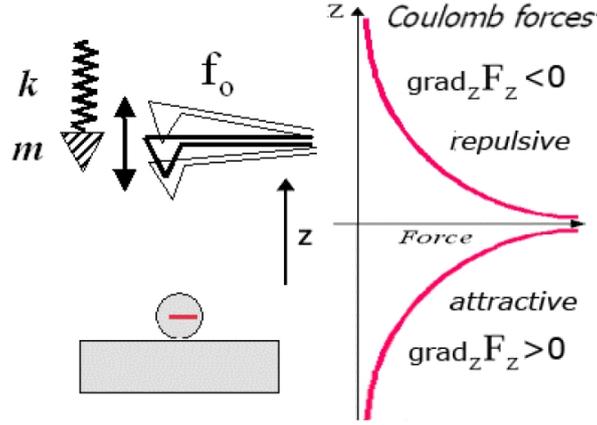


FIG. A.1 – Schéma de la détection EFM. La pointe oscille à sa fréquence de résonance f_0 au-dessus d'une surface à une distance z constante. Le cantilever détecte les gradients de force électrostatique, qui décalent sa fréquence de résonance.

On appelle V_{EFM} la tension appliquée sur la pointe AFM pendant la détection EFM, V_s le potentiel du substrat. Lors de la détection EFM d'une nanostructure chargée (de charge Q), les différentes forces détectées sont :

- Δf_{t-s} : variation du signal EFM capacitif de la capacité pointe-substrat, proportionnel à $(V_{\text{EFM}} - V_s)^2$
- Δf_C : variation du signal EFM capacitif en présence de la nanostructure non chargée dans la capacité pointe-substrat, proportionnel à $(V_{\text{EFM}} - V_s)$
- $\Delta f_Q + \Delta f_{Q^2}$: variation du signal EFM capacitif due à la présence de charges dans la nanostructure. Ce signal comporte une composante Δf_Q d'interaction entre les charges stockées et les charges capacitives sur la pointe, proportionnel à $(V_{\text{EFM}} - V_s)^2$ et Q et une composante Δf_{Q^2} de type charge-image (interaction entre les charges stockées et leurs images par rapport à la pointe) proportionnelle à Q^2 .

En pratique, le signe du Δf_Q est celui de $Q \cdot (V_{\text{EFM}} - V_s)$. Le substrat étant à la masse on a donc Δf_Q du signe de $Q \cdot V_{\text{EFM}}$. Pour supprimer la dépendance en Q^2 on estime le signe de la différence de signal détecté à V_{EFM} et $-V_{\text{EFM}}$, c'est-à-dire le signe de $\Delta f_{V_{\text{EFM}}} - \Delta f_{-V_{\text{EFM}}}$.

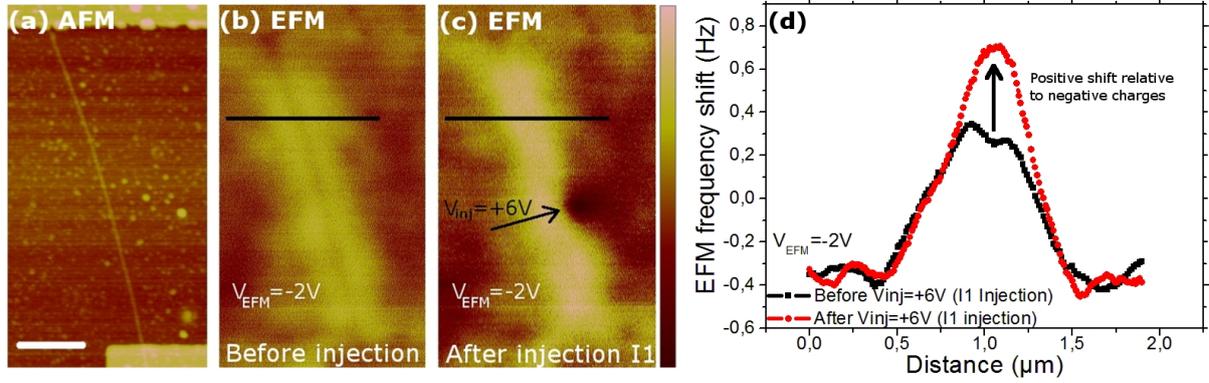


FIG. A.2 – (a) Image AFM du nanotube de carbone SC1. La barre d'échelle correspond à 800 nm. (b-d) Image EFM pour $V_{\text{EFM}} = -2\text{V}$ (b) avant l'injection P1, (c) Image EFM après la première injection I1 à $V_{\text{inj}} = +6\text{V}$, les échelles sont identiques et respectivement du foncé vers le clair de 0 à 2 Hz. Les lignes noires en (c) et (d) indiquent les sections tracées en (d). (d) Décalage fréquentiel avant injection P1 (carrés noirs) et après l'injection P1 (cercles rouges).

A.2 Détermination du signe des charges sur le nanotube

A.2.1 Détermination du signe des charges le long du nanotube SC1

Nous présentons les images EFM en rapport à l'injection I1 ($V_{\text{inj}} = +6\text{V}$) effectuée à proximité du nanotube SC1 [voir la figure A.2(a)]. Nous comparons les signaux EFM avant [figure A.2(b)] et après [figure A.2(c)] l'injection de charges positives à $V_{\text{EFM}} = -2\text{V}$. L'injection locale de charges se visualise par le tache sombre sur la figure A.2(c). La tension de détection et les charges injectées étant de signes opposés, on a donc une force attractive, caractérisée par un contraste foncé. En revanche, sur le nanotube, on observe un contraste clair, qui correspond à des forces répulsives, donc à une présence de charges négatives sur la surface. On relève la valeur du décalage fréquence Δf le long des lignes noires tracées sur les images EFM que l'on trace en figure A.2(d). On observe que le décalage fréquentiel Δf augmente au niveau du nanotube, ce qui traduit une augmentation du nombre de charges négatives au niveau du nanotube. Nous avons relevé les décalages fréquentiels pour $V_{\text{EFM}} = -2\text{V}$ et $V_{\text{EFM}} = +2\text{V}$ du nanotube SC1 pour les injections I1 et I2 et consigné les résultats dans le tableau A.1 en indiquant la valeur de la différence $\Delta f_{V_{\text{EFM}}=-2\text{V}} - \Delta f_{V_{\text{EFM}}=+2\text{V}}$ qui permet de supprimer la dépendance en Q^2 .

Dans le tableau A.1, on observe que la différence de décalage $\Delta f_{V_{\text{EFM}}} - \Delta f_{-V_{\text{EFM}}}$ augmente après l'injection I1 de charges positives, ce qui traduit que plus de charges négatives

	$V_{\text{EFM}} = -2\text{V}$	$V_{\text{EFM}} = +2\text{V}$	$\Delta f_{V_{\text{EFM}}} - \Delta f_{-V_{\text{EFM}}}$
avant I1 ($V_{\text{inj}} = +6\text{V}$)	0.6 Hz	-0.9 Hz	1.5 Hz
après I1 ($V_{\text{inj}} = +6\text{V}$)	0.9 Hz	-1.2 Hz	2.1 Hz
avant I2 ($V_{\text{inj}} = -6\text{V}$)	1.2 Hz	-1.0 Hz	2.2 Hz
après I2 ($V_{\text{inj}} = -6\text{V}$)	1.1 Hz	-0.8 Hz	1.9 Hz

TAB. A.1 – Décalages fréquentiels EFM du nanotube SC1.

sont détectées au niveau du nanotube. De même, on observe que la différence de décalage diminue après l'injection I2 de charges négatives, ce qui traduit que moins de charges négatives sont détectées au niveau du nanotube.

A.2.2 Détermination du signe des charges le long du nanotube SC2

Nous traitons maintenant le transistor SC2 avec un exemple d'injection de charges négatives.

L'injection locale de charges négatives P1 est effectuée du côté de l'électrode supérieure (le drain dans notre dispositif) comme montré dans la figure A.3(c). Le contraste brillant de la tache d'injection de charges pour $V_{\text{EFM}} = -5\text{V}$ montre clairement que les charges injectées sont négatives. On relève les décalages fréquentiels du nanotube du côté de l'électrode inférieure de source le long des lignes blanches tracées en figures A.3(b et c) et présentés en figure A.3(d). On observe donc pour $V_{\text{EFM}} = -5\text{V}$ un contraste sombre après l'injection P1 traduisant ainsi une détection de forces attractives, ce qui signifie que les charges dans le nanotube sont positives. Cette observation qu'une injection locale de charges implique la génération dans le nanotube de charges de signes opposés confirme une nouvelle fois l'observation sur le nanotube SC1. On reporte les décalages fréquentiels pour $V_{\text{EFM}} = -5\text{V}$ et $V_{\text{EFM}} = +5\text{V}$ du nanotube SC2 dus aux charges P1 et P2 dans le tableau A.2.

	$V_{\text{EFM}} = -5\text{V}$	$V_{\text{EFM}} = +5\text{V}$	$\Delta f_{V_{\text{EFM}}} - \Delta f_{-V_{\text{EFM}}}$
avant P1	+2.6 Hz	-5.8 Hz	8.4 Hz
après P1	-5.1 Hz	-7.3 Hz	2.2 Hz
avant P2	-1.7 Hz	-13.9 Hz	12.2 Hz
après P2	-5.4 Hz	-10.1 Hz	4.7 Hz

TAB. A.2 – Décalages fréquentiels EFM du nanotube SC2.

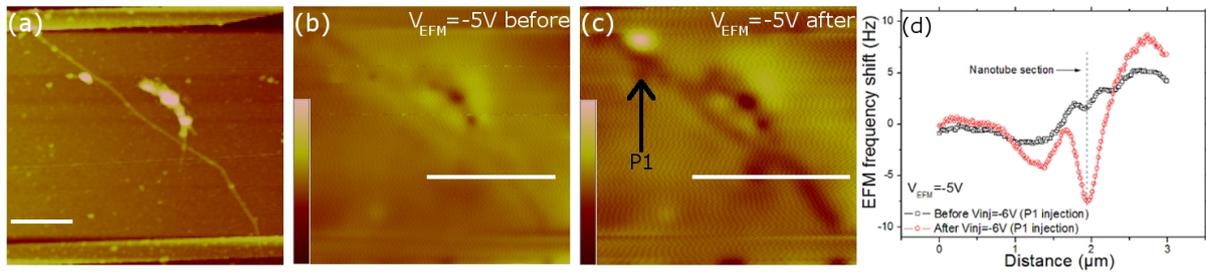


FIG. A.3 – (a) Image AFM du nanotube SC2. La barre d'échelle correspond à $1\mu\text{m}$. (b) Image EFM pour $V_{\text{EFM}} = -5\text{V}$ avant l'injection P1. (c) Image EFM pour $V_{\text{EFM}} = -5\text{V}$ après l'injection P1, $V_{\text{P1-inj}} = -6\text{V}$. (d) Décalages fréquentiels EFM avant et après l'injection P1 relevés le long des lignes blanches en (b) et (c). Les échelles EFM en (b) et (c) sont identiques et respectivement du foncé vers le clair de 0 à 50Hz. (d) Décalage fréquentiel EFM avant et après l'injection P1 le long des lignes blanches en (b) et (c).

D'après le tableau A.2, la différence $\Delta f_{V_{\text{EFM}}} - \Delta f_{-V_{\text{EFM}}}$ diminue après chaque injection, ce qui traduit donc que le nanotube devient plus positif en réponse aux injections de charges négatives.

Inner-shell charging of multiwalled carbon nanotubes

M. Zdrojek,^{1,2} T. Heim,³ D. Brunel,¹ A. Mayer,⁴ and T. Mélin^{1,*}

¹*Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie, CNRS-UMR 8520, Département ISEN, Avenue Poincaré, BP 60069, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

²*Faculty of Physics, Warsaw University of Technology, Koszykowa 75, 00-662 Warsaw, Poland*

³*Interdisciplinary Research Institute, CNRS-FR 2963, c/o IEMN, Avenue Poincaré, BP 60069, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

⁴*Laboratoire de Physique du Solide, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, 61 Rue de Bruxelles, B-5000 Namur, Belgium*

(Received 13 November 2007; published 7 January 2008)

The electrostatic properties of individual multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) have been investigated from charge injection and electrostatic force microscopy experiments. The MWCNT linear charge densities analyzed as a function of the nanotube diameters are found to differ from classical capacitive predictions by one order of magnitude and correspond to the response of MWCNTs in the external electric field generated at the microscope tip. The fact that MWCNTs can hold an out-of-equilibrium charge is attributed to the inner-shell charging, as a result of the MWCNT finite transverse polarizability and of the intercalation of semiconducting and metallic shells.

DOI: [10.1103/PhysRevB.77.033404](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.033404)

PACS number(s): 73.63.Fg, 68.37.Ps, 73.22.-f, 73.23.-b

Single and multiwalled carbon nanotubes (CNTs) have been extensively studied in the past decade for their one-dimensional transport properties. However, the electrostatics of CNTs remains a quite open field of experimental and theoretical investigation in spite of the fundamental interest on it for CNT-based electronic devices such as sensors, field effect transistors, and nonvolatile memories,^{1,2} for nanoelectromechanical systems,^{3,4} and for dielectrophoresis developments.⁵ Recent work on single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) have drawn a border line between classical-like electrostatic properties, e.g., the spatial charge distribution in SWCNTs (Ref. 6), and quantum properties, such as quantum capacitance effects,^{7,8} which highlight the interplay between Coulomb interactions and the SWCNT density of states. However, little experimental work has been performed so far on the electrostatic properties of multiple stacked or rolled graphene layers, in which complex interactions occur due to intershell couplings.⁹⁻¹¹

In this article, we investigate the electrostatic response of individual multiwalled nanotubes (MWCNTs) upon local charging from an atomic force microscopy tip. The measured nanotube linear charge densities are found to deviate from capacitive predictions by more than one order of magnitude. From an analysis of the charge densities as a function of the nanotube diameters, we demonstrate that MWCNTs respond to applied external electric fields and carry an inner-shell charge as a result of their finite transverse polarizability and of the intercalation of semiconducting and metallic shells.

Charge injection and electrostatic force microscopy experiments have been conducted using an atomic force microscope (multimode, Veeco Instruments) operated under dry nitrogen atmosphere. We used Pt-Ir metal-coated cantilevers with spring constant of 1–3 N/m and typical resonance frequency of 75 kHz. Purified nanotubes grown by chemical vapor deposition were dispersed from dichloromethane solutions on a 200 nm thick silicon dioxide layer thermally grown from a doped silicon wafer. Individual CNTs are localized by tapping-mode topography imaging and charged by local contact with the tip biased at the injection voltage V_{inj}

[Fig. 1(a)].¹²⁻¹⁴ After injection, the CNT charge state is then measured by electrostatic force microscopy (EFM). In this process, the tip is lifted at a distance $z \approx 100$ nm above the sample surface to discard short-range surface forces, and the cantilever resonance frequency shifts are recorded as a probe of electrostatic force gradients acting on the tip biased at a detection voltage V_{EFM} [Fig. 1(b)]. In practice, topography and EFM scan lines are interleaved, so that both topography and EFM images are recorded simultaneously.

Experimentally, three distinct behaviors can be observed upon local charging of CNTs, depending on whether the injected charge is (i) stored in the CNT, (ii) emitted by the CNT to surface traps in the SiO₂ layer, or (iii) stored in part in the CNT and in oxide traps. The separation of these effects has been described in detail previously.¹⁴ It is illustrated in Fig. 1 for a MWCNT with 20 nm diameter [see topography image in Fig. 1(c1)], a MWCNT with diameter of 18 nm [Fig. 1(d1)], and a SWCNT with diameter of 3 nm [Fig. 1(e1)]. EFM images acquired prior to charging are shown, respectively, in Figs. 1(c1), 1(d2), and 1(e2). CNTs appear here as dark features (negative frequency shifts) due to their attractive capacitive interaction with the tip. EFM scans acquired after charge injection with the tip biased at $V_{inj} = -6$ V for 2 min are shown in Figs. 1(c3), 1(d3), and 1(e3). The injected electrons correspond here to bright features (positive frequency shifts) as a result of their repulsion with the negatively biased EFM tip. For the 20 and 18 nm diameter CNTs, EFM scans after charging reveal abrupt CNT discharges [arrows in Figs. 1(c3) and 1(d3)]. The occurrence of abrupt discharges demonstrates that MWCNTs can retain out-of-equilibrium charges after injection. It also allows to estimate the fraction of charge which is stored in oxide traps along the nanotubes.¹⁴ Hence, the EFM image of the 20 nm diameter MWCNT after the abrupt discharge [Fig. 1(c3), lower part] is nearly identical to the EFM image prior to injection [Fig. 1(c2)] and thus displays almost no oxide charging, while the EFM image of the 18 nm MWCNT after discharge [Fig. 1(d3), lower part] shows a substantial contribution of oxide charge in the form of a bright halo surround-

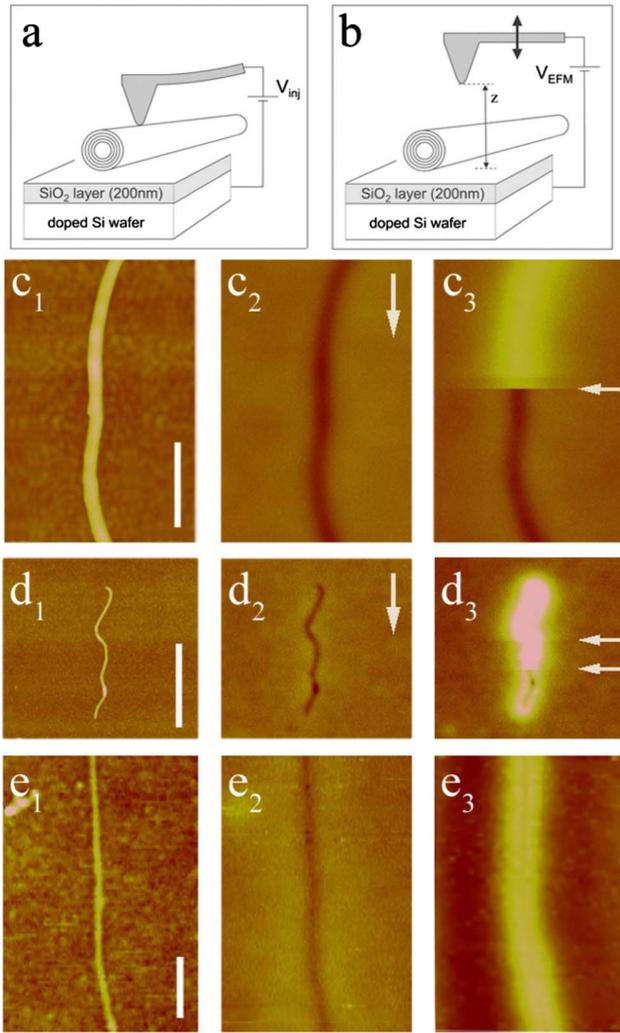


FIG. 1. (Color online) (a) Schematics of the charge injection experiments, in which nanotubes deposited on 200 nm thick SiO₂ layer are addressed with an atomic force microscope tip biased at an injection voltage V_{inj} with respect to the substrate. (b) CNT charge detection in the EFM mode. The electrostatic interaction between the cantilever and the charged CNT is detected from the resonance frequency shift of the cantilever polarized at the detection voltage V_{EFM} and oscillated at a distance z above the sample ($z \approx 100$ nm). (c1) Topography image (50 nm z scale) of a MWCNT with 20 nm diameter. The scale bar is 300 nm. (c2) EFM image (20 Hz frequency scale) prior to charge injection. The detection voltage is $V_{EFM} = -2$ V. The image was scanned from top to bottom as sketched by the vertical arrow. (c3) EFM image ($V_{EFM} = -2$ V, 20 Hz scale) after a charge injection experiment using $V_{inj} = -6$ V for 2 min. The abrupt CNT discharge occurring during the scan is indicated by the horizontal arrow. (d1) Topography image (50 nm z scale) of an 18 nm diameter MWCNT. The scale bar is 1 μ m. (d2) EFM image ($V_{EFM} = -2$ V, 10 Hz scale) prior to injection. (d3) Same image after charge injection using $V_{inj} = -6$ V for 2 min. Two abrupt discharges occur during scanning from top to bottom. (e1) Topography image (12 nm z scale) of a SWCNT of diameter of 3 nm. The scale bar is 300 nm. (e2) EFM image ($V_{EFM} = -3$ V, 20 Hz scale) prior to injection. (e3) Same image after charge injection using $V_{inj} = -6$ V for 2 min.

ing the CNT capacitive footprint. Finally, a careful analysis of EFM data for the SWCNT of Fig. 1(e)¹³ has shown that Fig. 1(e3) is dominated by the charge stored in SiO₂ traps.

To understand the electrostatics of MWCNTs in spite of the varied phenomenological behaviors observed upon charging, we performed a quantitative analysis of the CNT linear charge densities. The crucial issue here is to go beyond plane capacitor geometry models,¹² which are by essence restricted to semiquantitative estimations. Truly quantitative charge measurements are obtained as follows. We analyze EFM images [e.g., Figs. 1(c)–1(e)] by comparing the CNT capacitive frequency shift Δf_c measured prior to charging with the additional frequency shift Δf_λ observed after charging the CNT with a linear charge density λ and compute the ratio $\mathcal{R} = \Delta f_\lambda / \Delta f_c$. The advantage of this normalization procedure¹⁵ is that the ratio \mathcal{R} provides an intrinsic measurement of the CNT charge density in a given tip-substrate geometry. In particular, \mathcal{R} does not depend on the spring constant of the cantilever, which enables direct comparisons between charging experiments on different CNTs. To compute the linear charge density λ from the ratio \mathcal{R} , we extended the numerical calculations of Ref. 15 by solving the Poisson equation in a three-dimensional geometry, in which the EFM tip is taken as conical (25° half-angle) with a hemispherical apex of radius of 15 nm. The SiO₂ layer is modeled as a dielectric film with relative constant $\epsilon_{ox} = 4$, and nanotubes are described as cylinders of high relative dielectric constant.¹⁶ The relationship between $\mathcal{R} = \Delta f_\lambda / \Delta f_c$ and the linear charge density λ is then obtained without any adjustable parameter from calculating the z component of force gradients at the EFM tip in the absence and in the presence of the neutral and of the charged CNT on the SiO₂ surface.¹⁵

We represented in Fig. 2 the experimental linear charge densities obtained from EFM data for a set of charge injection experiments performed on 18 MWCNTs (full symbols) and 7 SWCNTs (open symbols), with diameter d_{CNT} in the 1–40 nm range. Experimentally, we used injection voltages V_{inj} between -4 and -10 V and subsequently normalized the charge densities by V_{inj} . For each CNT, we determined whether the charge was detected in the CNT (squares), trapped on the SiO₂ surface (diamonds), or partially in the CNT and in oxide traps (circles). Results of capacitive predictions for metal cylinders are also shown in Fig. 2 (top curves). Curve (a) corresponds to the density expected for a cylinder-plane capacitance in a medium with average dielectric constant $\epsilon = (1 + \epsilon_{ox})/2$ to account for the geometry of the CNT deposited on the oxide layer of relative dielectric constant $\epsilon_{ox} = 4$. Points shown in (b) have been obtained from three-dimensional Poisson calculations in the geometry depicted in Fig. 1(a). The two capacitive predictions in (a) and (b) only differ by a constant prefactor.

At this stage, two conclusions can be drawn from the comparison between the experimental data points and curves labeled (a) and (b) in Fig. 2:

(i) Experimental linear charge densities exhibit (within experimental accuracy) a similar variation law as a function of d_{CNT} irrespective of the actual location of the charge, i.e., whether the charge is mostly injected in the CNTs, in the oxide surface, or partially in CNTs and in oxide traps.

(ii) Charge densities are found typically one decade below

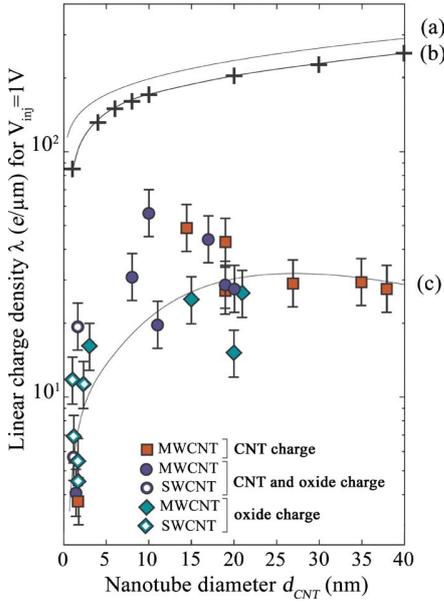


FIG. 2. (Color online) (a) Plot of the CNT linear charge density (in $e/\mu\text{m}$) normalized by V_{inj} as a function of the CNT diameter d_{CNT} . Experimental data points correspond to charge injection experiments performed in multiwalled and single-walled CNTs with injection voltage $-4\text{ V} \leq V_{inj} \leq -10\text{ V}$. Experimental linear charge densities have been measured from the ratio between charge and capacitive frequency shifts and then normalized by V_{inj} . The top curves correspond to densities expected for metal cylinders. Curve (a) is derived from the cylinder-plane capacitance using a dielectric constant $\epsilon = (1 + \epsilon_{ox})/2$. Points in (b) are obtained from three-dimensional Poisson calculations with the EFM tip in contact with the CNT as in Fig. 1(a). The line in (b) is a guide to the eye. Finally, curve (c) corresponds to linear charge densities expected from the inner-shell charging of nanotubes as a response to the electric field generated by the EFM tip.

curves (a) and (b). Classical capacitance predictions therefore *do not* correspond to experimental results. They also account neither for the strong variations of experimental charge densities for small d_{CNT} values nor for the saturation and the decrease of densities observed for large d_{CNT} values.

To explain these features, we took into account the response of MWCNTs in the normal electric field E generated at the EFM tip located at a distance d_{CNT} above the oxide layer of thickness d_{ox} . This external field acts as a transverse field with respect to the CNTs deposited on the surface and is screened by the MWCNT multiple shells.¹⁷ Assuming the electronic states of the nanotube shells to be uniformly delocalized along the shell circumference, they will fall at an average potential $E \times d_{CNT}/2$ below that of the EFM tip prior to charging. The equilibrium during the injection is reached when the nanotube carries a net linear charge density λ so as to reach the EFM tip potential. This determines the relationship between the nanotube linear charge density λ and the nanotube diameter d_{CNT} :

$$\lambda = \pi \epsilon_0 / \ln(4d_{ox}/d_{CNT}) E \times d_{CNT}. \quad (1)$$

This expression is plotted and labeled (c) in Fig. 2 using values for the transverse field E derived from numerical cal-

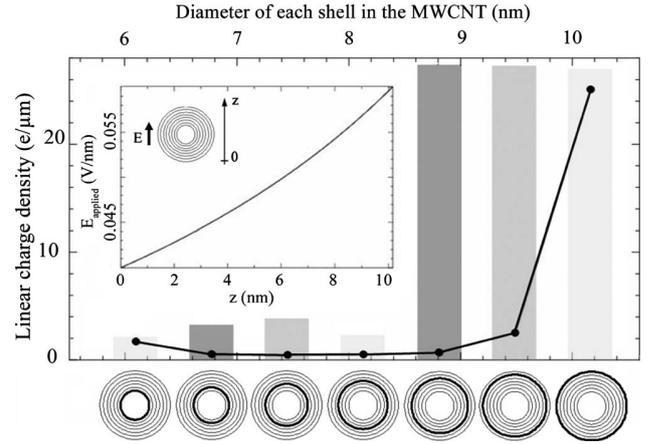


FIG. 3. Plot of the linear charge density associated with each shell of a MWCNT that is characterized by an inner and an outer diameter of 6.1 and 10.2 nm, respectively. The MWCNT is subjected to the same external electric field as in experimental conditions (see inset). The charges are provided by a reservoir representative of the tip that is situated just above the MWCNT at $z = 10.2\text{ nm}$. These results are obtained by applying the charge-dipole model of Ref. 18. The solid line indicates the results obtained when all shells are metallic. The other results (histograms) are obtained for MWCNTs for which only one shell out of three is metallic (no charge is carried by semiconducting shells). Three MWCNTs have been considered, with the outermost metallic shell, respectively, at the surface of the MWCNT (light gray) and one layer (medium gray) and two layers (dark gray) below the surface.

culations in the spherical-conical tip geometry. Results fall in good agreement with experimental data, and they reproduce, in particular, the sharp variations of λ for small d_{CNT} values and the saturation and decrease of charge densities observed for large d_{CNT} values. This behavior is dominated by the variations of $E \times d_{CNT}$ as a function of d_{CNT} , while the capacitive prefactor in Eq. (1) only weakly varies with d_{CNT} , as seen from curves (a) and (b). This overall agreement between Eq. (1) and experimental data points demonstrates that MWCNTs get charged as a response to the external applied electric field E and not as a pure capacitive response to the injection bias V_{inj} . Residual discrepancies can nonetheless be observed in Fig. 2. Experimental data points are seen to overestimate the curve labeled (c) especially around $d_{CNT} \approx 10\text{ nm}$ and also display a non-negligible dispersion. These discrepancies can be tentatively assigned (i) to the simplified conical-spherical tip geometry used in the numerical calculation of E as a function of d_{CNT} , as compared with actual EFM tip geometries, (ii) to the experimental dispersion in EFM tip apex radii (and thus of E), on which the linear charge is directly dependent, as seen from Eq. (1), and (iii) to the possible accumulation of charge around the CNTs when trapped in the SiO_2 layer. The detailed investigation of these mechanisms, however, falls beyond the scope of this paper.

To get a further insight into the actual location of the injected charges in the CNT shells, we computed the response of a MWCNT in a transverse electric field in the framework of the charge-dipole formalism of Ref. 18. This model is based on the representation of the carbon atoms by

net electric charges and dipoles, which are determined from the minimization of the electrochemical energy of the system. In this context, it is the self-energy of the atomic charges that limits their ability to accumulate on a single shell (the self-energy accounts for the repulsion between charges situated on the same atomic site). To simulate the experimental conditions of this paper, we considered a MWCNT with internal and external diameters of 6.1 and 10.2 nm, respectively (seven shells in total), placed in an external field of average value of 0.05 V/nm (see Fig. 3, inset). By assuming in the first step that all shells are metallic, we find a total linear charge density of $30 e/\mu\text{m}$, in fair agreement with experimental values. In this metallic model, however, the charge is mostly stored in the MWCNT outer shell (see Fig. 3, solid line), while all subsurface shells only carry low charge densities.

We considered in the second step the more realistic situation where only one MWCNT shell out of three is metallic (and thus able to accommodate additional charges) while the other two are semiconducting. We calculated (Fig. 3, histograms) the charge densities for three distinct MWCNTs in which the outermost metallic shell is, respectively, at the surface of the MWCNT (light gray) and one layer (medium gray) and two layers (dark gray) below the surface. At equilibrium, the charge is found to be essentially injected in the outermost metallic shell of the MWCNT, and therefore located one or two layers below the nanotube surface (see Fig. 3). The calculated inner-shell linear charge of average density of $27 e/\mu\text{m}$ falls close to the experimental linear charge densities of Fig. 2. These results agree with the experimental

data of Figs. 1(c) and 1(d), in which the abrupt discharge events demonstrate experimentally that a net charge can be stored in MWCNT shells. Results are also consistent with the observation of charges stored in SiO_2 traps below the nanotubes, since this trapping behavior can be expected when the outermost layer of the MWCNT is of metallic character. We believe these observations are altogether specific of multi-walled carbon nanotubes, in which metallic shells can be intercalated between semiconducting shells acting as barriers. The charge retention in MWCNTs as observed in Figs. 1(c) and 1(d) is not expected for purely metallic systems, for which charge would be trapped in the oxide. Finally, numerical calculations show that the metallic shell that follows the outermost metallic shell (when moving inward the MWCNT) can also carry a charge with an $\approx 3 e/\mu\text{m}$ average density. The insertion of semiconducting shells between the metallic ones thus increases the depth reached by the injected charge.

This work constitutes a demonstration of inner-shell charging of MWCNTs. This behavior may be used in memory or sensor devices. The actual control of intershell couplings from the structural properties of MWCNTs appears as a fundamental issue to build such devices.

We are indebted to H. Diesinger, D. Stiévenard, D. Deresmes, C. Delerue, L. Wirtz, W. Gebicki, and L. Adamowicz for fruitful discussions and technical help. This work was done in the framework of the CNRS GDR-E No. 2756, and supported in part by the ANR Grant No. JC05_46152. M.Z. acknowledges support by Polish Ministry of Research under Grant No. N202 050 31/2777.

*thierry.melin@isen.iemn.univ-lille1.fr

¹See, e.g., A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, and H. Dai, *Nature (London)* **424**, 654 (2003).

²M. S. Fuhrer, B. M. Kim, T. Dürkop, and T. Brintlinger, *Nano Lett.* **2**, 755 (2002).

³See, e.g., A. M. Fennimore, T. D. Yuzvlnsky, W. Q. Han, M. S. Fuhrer, J. Cummings, and A. Zettl, *Nature (London)* **424**, 408 (2003).

⁴D. Garcia-Sanchez, A. San Paulo, M. J. Esplandiú, F. Perez-Murano, L. Forró, A. Aguasca, and A. Bachtold, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 085501 (2007).

⁵See, e.g., R. Krupke, F. Hennrich, M. M. Kappes, and H. v. Löhneysen, *Nano Lett.* **4**, 1395 (2004).

⁶P. Keblinski, S. K. Nayak, P. Zapol, and P. M. Ajayan, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 255503 (2002).

⁷S. Ilani, L. A. K. Donev, M. Kindermann, and P. L. McEuen, *Nat. Phys.* **2**, 687 (2006).

⁸J. Heo and M. Bockrath, *Nano Lett.* **5**, 853 (2005).

⁹F. Triozon, S. Roche, A. Rubio, and D. Mayou, *Phys. Rev. B* **69**, 121410(R) (2004).

¹⁰See B. Bourlon, C. Miko, L. Forró, D. C. Glattli, and A.

Bachtold, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 176806 (2004), and references therein.

¹¹H. J. Li, W. G. Lu, J. J. Li, X. D. Bai, and C. Z. Gu, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 086601 (2005).

¹²M. Paillet, P. Poncharal, and A. Zahab, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 186801 (2005).

¹³M. Zdrojek, T. Mélin, H. Diesinger, D. Stiévenard, W. Gebicki, and L. Adamowicz, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 039703 (2006).

¹⁴M. Zdrojek, T. Mélin, H. Diesinger, D. Stiévenard, W. Gebicki, and L. Adamowicz, *J. Appl. Phys.* **100**, 114326 (2006).

¹⁵T. Mélin, H. Diesinger, D. Deresmes, and D. Stiévenard, *Phys. Rev. B* **69**, 035321 (2004).

¹⁶This basic description of CNTs is justified by the large tip-CNT distance, making EFM unable to resolve the details of the atomic structure of CNTs, and by the fact that the CNTs are imaged on insulating layers, which makes the EFM measurements sensitive to the CNT charge only but not to the charge location in the CNT shells nor to the CNT dielectric constant.

¹⁷B. Kozinsky and N. Marzari, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 166801 (2006).

¹⁸A. Mayer, *Phys. Rev. B* **75**, 045407 (2007).

Liste de publications

Articles

D. Brunel, D. Deresmes, A. Mayer and T. Mélin, “Imaging carbon nanotube field effect transistors as charge nanosensors”, in preparation.

D. Brunel, D. Deresmes and T. Mélin, ”Determination of carbon nanotube field effect transistor lever arm by Kelvin Force Microscopy”, Submitted

T. Mélin, M. Zdrojek and **D. Brunel**, Contribution to a chapter of ”Applied Scanning Probe Methods Series”, Vol. 14-16, Edited by B. Bhushan, Springer-Verlag, Heidelberg, 2010

J. Judek, **D. Brunel**, T. Melin, M. Marczak, M. Zdrojek, W. Gebicki, L. Adamowicz, “Light polarized resonant Raman spectra from individual single- and double-wall carbon nanotubes”, *Physica Statu Solidi*, 2008.

M. Zdrojek T. Heim, **D. Brunel**, A. Mayer and T. Mélin, “Inner-Charging effects in multiwalled carbon nanotubes”(Probed by Electrostatic Force Microscopy), *Physical Review B*, 77, 033404(2008).

Conferences

D. Brunel, D. Deresmes, H. Diesinger and T. Mélin, “Delocalized response of Carbon Nanotubes Field effect transistor to trapped charges probed by Kelvin Force Microscopy”, *NT09*, Montpellier (France), 2008.

D. Brunel, D. Deresmes, H. Diesinger and T. Mélin, “Microscopie à Force de Kelvin de Transistors à Nanotube de Carbone”, *Forum Microscopie à sonde locale*, La Londe les

Maures (France), 2008.

H. Diesinger, D. Deresmes, **D. Brunel**, L. Borowik and T. Mélin, “Optimisation de la réponse fréquentielle des montages KFM et exemples d’application à des dispositifs à nanotube de carbone”, *Forum Microscopie à sonde locale*, La Londe les Maures (France), 2008.

T. Mélin, M. Zdrojek, T. Heim, **D. Brunel**, “Inner-shell Charging of Multiwalled Carbon Nanotubes”, *MRS 2007*, Fall Meeting, Boston (USA), 2007

H. Diesinger, D. Hourlier, **D. Brunel**, D. Deresmes, J.P. Nys and T. Mélin, “Kelvin Force Microscopy-Frequency Response Optimisation and Application to Semiconductor Nanowire or Nanotube Devices under polarization”, *MRS 2007*, Fall Meeting, Boston (USA), 2007.

D. Brunel, M. Zdrojek, D. Troadec and T. Mélin, “Single Carbon Nanotube electrical connexion by ebeam and ion beam platinum deposition”, *TNT2007*, San Sebastian (Spain), 2007.

D. Brunel, M. Zdrojek, D. Troadec and T. Mélin, “Single Carbon Nanotube electrical connexion by ebeam and ion beam platinum deposition”, *ElecMol06*, Grenoble (France), 2006.

D. Brunel, M. Zdrojek, D. Troadec and T. Mélin, “Single Carbon Nanotube electrical connexion by ebeam and ion beam platinum deposition”, *Summer School on Nanotubes*, Cargèse (France), 2006.

Bibliographie

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 49(1) :57–61, Jul 1982.
- [2] G. Binnig, C.F. Quate, and C. Gerber. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56(9) :930–933, Mar 1986.
- [3] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348) :56–58, 1991.
- [4] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, and Ph. Avouris. Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 73(17) :2447–2449, 1998.
- [5] L. Marty, A.M. Bonnot, A. Bonhomme, A. Iaia, C. Naud, E. André, and V. Bouchiat. Self-assembly of carbon nanotube based single electron memories. *Small*, 1 :110–115, 2006.
- [6] Andreas Gruneis, Maria J. Esplandiu, Daniel Garcia-Sanchez, and Adrian Bachtold. Detecting individual electrons using carbon nanotube field-effect transistor. *NanoLetters*, Vol. 7, No. 12 :3766–3769, 2007.
- [7] I. Heller, A.M. Janssens, J. Männik, E.D. Minot, S.G. Lemay, and C. Dekker. Identifying the mechanism of biosensing with carbon nanotube transistors. *NanoLetters*, 8(2) :591–595, 2008.
- [8] Curl R.F et Smalley R. Kroto H.W., Heath J.R. O’Brien S.C. C60 : Buckminsterfullerene. *Nature*, 318 :162, 1985.
- [9] <http://mrsec.wisc.edu/edetc/ipse/educators/activities/carbon.html>.
- [10] Jeroen W.G. Wildoer, Liesbeth C. Venema, Andrew G. Rinzler, Richard E. Smalley, and Cees Dekker. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, 391 :59–62, 1998.
- [11] Jean-Christophe Charlier, Xavier Blase, and Stephan Roche. Electronic and transport properties of nanotubes. *Reviews of modern physics*, 79 :677–732, 2007.
- [12] Annick Loiseau, Pascale Launois, Pierre Petit, Stephan Roche, and Jean-Paul Salvetat. *Understanding Carbon Nanotubes*. Springer, 2006.

- [13] M. Marganska, M. Szopa, and E. Zipper. Symmetric and asymmetric dispersion relation in graphene. *Journal of Physics : Conference Series*, 30 :302–306, 2006.
- [14] T. Durkop, B. M. Kim, and M. S. Fuhrer. Properties and applications of high-mobility semiconducting nanotubes. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(18) :R553–R580, 2004.
- [15] P. Avouris. Carbon nanotube electronics. *Chemical Physics*, 281 :429–445, 2002.
- [16] P. Avouris, Z. Chen, and V. Perebeinos. Carbon-based electronics. *Nature Nanotechnology*, 2 :605–615, 2007.
- [17] Marc Bockrath, Daiv H. Cobden, Paul McEuen, Nasreen G. Chopra, A. Zettl, Andreas Thess, and R.E. Smalley. Single-electron transport in ropes of carbon nanotubes. *Science*, 275 :1922–1925, 1997.
- [18] Sander J. Tans, Michel H. Devoret, Hongjie Dai, Andras Thess, Richard E. Smalley, L.J Geerligs, and Cees Dekker. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. *Nature*, 386 :474–477, 1997.
- [19] Sander J. Tans, Alwin R.M. Vershueren, and Cees Dekker. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature*, 393 :49–52, 1998.
- [20] R. Martel, V. Derycke, C. Lavoie, J. Appenzeller, K. K. Chan, J. Tersoff, and Ph. Avouris. Ambipolar electrical transport in semiconducting single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 87(25) :256805, Dec 2001.
- [21] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, and Ph. Avouris. Controlling doping and carrier injection in carbon nanotube transistors. *Applied Physics Letters*, 80(15) :2773–2775, 2002.
- [22] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, and Ph. Avouris. Carbon nanotube inter and intramolecular logic gates. *NanoLetters*, 1(9) :453–456, 2001.
- [23] Xiaolei Liu, Chenglung Lee, Chongwu Zhou, and Jie Han. Carbon nanotube field-effect inverters. *Applied Physics Letters*, 79(20) :3329–3331, 2001.
- [24] S. Heinze, J. Tersoff, R. Martel, V. Derycke, J. Appenzeller, and Ph. Avouris. Carbon nanotubes as Schottky barrier transistors. *Physical Review Letters*, 89(10) :106801, Aug 2002.
- [25] J. Appenzeller, J. Knoch, V. Derycke, R. Martel, S. Wind, and Ph. Avouris. Field-modulated carrier transport in carbon nanotube transistors. *Physical Review Letters*, 89(12) :126801, Aug 2002.
- [26] ITRS pour International Technology Roadmap Semiconducteurs. La feuille de route ITRS est un outil pour l’industrie du semiconducteur définissant les objectifs de la microélectroniques à l’horizon 2020. les transistors à base de nanotube sont définis comme la technologie ‘Beyond CMOS’, c’est-à-dire celle qui dépasse les limites physiques de la technologie CMOS. <http://www.itrs.net/>.

- [27] S. J. Wind, J. Appenzeller, R. Martel, V. Derycke, and Ph. Avouris. Vertical scaling of carbon nanotube field-effect transistors using top gate electrodes. *Applied Physics Letters*, 80(20) :3817–3819, 2002.
- [28] Peter J. Burke. AC performance of nanoelectronics : towards a ballistic THz nanotube transistor. *Solid-state electronics*, 48(10) :p1981–1986, 2004.
- [29] G. Larrieu, E. Dubois, R. Valentin, N. Breil, F. Danneville, G. Dambrine, J.P. Raskin, and J.C. Pesant. Low temperature implementation of dopant-segregated band-edge metallic S/D junctions in thin-body SOI p-MOSFETs. In *IEDM07*, 2007.
- [30] A. Le Louarn, F. Kapche, J.-M. Bethoux, H. Happy, G. Dambrine, V. Derycke, P. Chenevier, N. Izard, M. F. Goffman, and J.-P. Bourgoin. Intrinsic current gain cutoff frequency of 30 GHz with carbon nanotube transistors. *Applied Physics Letters*, 90(23) :233108, 2007.
- [31] Z. Zhong, N.M. Gabor, J.E. Sharping, A.L. Gaeta, and P.L. McEuen. Terahertz time-domain measurements of ballistic electron resonance in a single-walled carbon nanotube. *Nature Nanotechnology*, 3 :201–205, 2008.
- [32] A. Bachtold, C. Strunk, J.P. Salvetat, J.M. Bonard, L. Forro, T. Nussbaumer, and C. Schonenberger. Aharonov-Bohm oscillations in carbon nanotubes. *Nature*, 397(6721) :pp 673–675, 1999.
- [33] B. Gao, Y.F. Chen, M.S. Fuhrer, D.C. Glatli, and A. Bachtold. Four-probe resistances of individual single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 95 :196802, 2005.
- [34] Vasili Perebeinos, J. Tersoff, and P. Avouris. Electron-phonon interaction and transport in semiconducting carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 94 :086802, 2005.
- [35] Ali Javey, Jing Guo, Qian Wang, Mark Lundstrom, and Hongjie Dai. Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. *Nature*, 424 :654–657, 2003.
- [36] B.J. Leroy, S.G. Lemay, J. Kong, and C. Dekker. Electrical generation and absorption of phonons in carbon nanotubes. *Nature*, 432 :371–375, 2004.
- [37] A. Bachtold, M.S. Fuhrer, S. Plyasunov, M. Forero, E. H. Anderson, A. Zettl, and Paul L. McEuen. Scanned probe microscopy of electronic transport in carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 84 :26, 2000.
- [38] Yuji Miyato, Kei Kobayashi, Kazumi Matsushige, and Hirofumi Yamada. Local surface potential measurements of carbon nanotube FETs by Kelvin Probe Force Microscopy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44 :1633–1636, 2005.
- [39] Yuji Miyato, Kei Kobayashi, Kazumi Matsushige, and Hirofumi Yamada. Surface potential investigations on single wall carbon nanotubes by Kelvin probe force microscopy and atomic force microscopy potentiometry. *Nanotechnology*, 18 :084008, 2007.

- [40] M. Radosavljevic, M. Freitag, K. V. Thadani, and A. T. Johnson. Nonvolatile molecular memory elements based on ambipolar nanotube field effect transistors. *NanoLetters*, Vol. 2, No. 7 :761–764, 2002.
- [41] Lord Kelvin. Contact electricity of metals. *Philos. Mag.*, 46 :82–120, 1898.
- [42] M. Nonnenmacher, M.P. O’Boyle, and H.K. Wikramsinghe. Kelvin Probe Force Microscopy. *Applied Physics Letters*, 58 :25, 1991.
- [43] X. Cui, M. Freitag, R. Martel, L. Brus, and P. Avouris. Controlling energy-level alignments at carbon nanotube/Au contacts. *NanoLetters*, 3, 6 :783–787, 2003.
- [44] T. Fukao, S. Nakamura, H. Kataura, and M. Shiraishi. Solution-processed single-walled carbon nanotube transistors with high mobility and large On/Off Ratio. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45 :6524, 2006.
- [45] Shuichi Nakamura, Megumi Ohishi, Masashi Shiraishi, Taishi Takenobu, Yoshihiro Iwasa, and Hiromichi Kataura. Band structure modulation by carrier doping in random-network carbon nanotube transistors. *Applied Physics Letters*, 89 :013112, 2006.
- [46] M. Shiraishi, K. Takebe, K. Matsuoka, K. Saito, and N. Toda. Surface potential analyses of single-walled carbon nanotube/metal interfaces. *Journal of applied physics*, 101 :014311, 2007.
- [47] H. Hosoi, M. Nakamura, Y. Yamada, K. Sueka, and K. Mukasa. Surface potential imaging of CNT-FET devices by scanning Kelvin probe microscopy. *Journal of Physics : Conference series*, 100 :052085, 2008.
- [48] J.P. Salvetat, J.M. Bonnard, N.H. Thomson, A.J. Kulik, L. Forro, W. Benoit, and L. Zuppiroli. Mechanical properties of carbon nanotubes. *Applied Physics A*, 69 :255–260, 1999.
- [49] R.S Ruoff, D. Qian, and W.K Liu. Mechanical properties of carbon nanotubes : theoretical predictions and experimental measurements. *C.R. physique*, 4 :993–1008, 2003.
- [50] Thomas Rueckes, Kyounggha Kim, Ernesto Joselevich, Greg Y. Tseng, Chin-Li Cheung, and Charles M. Lieber. Carbon nanotube based nonvolatile random access memory for molecular computing. *Science*, 289 :94, 2000.
- [51] Gary Stix. Nanotubes in the clean room. *Scientific American*, January :p82, 2005.
- [52] P. Hagemeyer and W. Langheinrich. Flash memory cell with buried floating gate and method for operating such a flash memory cell. *United States Patent*, 7064377, 2004.
- [53] M. S. Fuhrer, B. M. Kim, T. Durkop, and T. Brintlinger. High-mobility nanotube transistor memory. *NanoLetters*, Vol. 2, No. 7 :755–759, 2002.

- [54] Udayan Ganguly, Edwin C. Kan, and Yuegang Zhang. Carbon nanotube-based non-volatile memory with charge storage in metal nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 87 :043108, 2005.
- [55] H.W.Ch. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni, and C. Dekker. Carbon nanotube single-electron transistors at room temperature. *Science*, 293(5527) :pp76–79, 2001.
- [56] Masatoshi Maeda, Shin Iwasaki, Takafumi Kamimura, Katsuyuki Murata, and Kazuhiko Matsumoto. Room-temperature carbon nanotube single-electron transistor with defects introduced by La(NO₃)₃ process. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47 :pp. 5724–5726, 2008.
- [57] R.L. Seliger and W.P. Fleming. Focused ion beams in microfabrication. *Journal of Applied Physics*, 45 :1416, 1974.
- [58] J. Gierak, C. Vieu, H. Launois, G. Ben Assayag, and A. Septier. Focused ion beam nanolithography on AlF₃ at a 10 nm scale. *Applied Physics Letters*, 70(15) :2049–2051, 1997.
- [59] T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura, J.W. Bennett, H.F. Ghaemi, and T. Thio. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature*, 382(6586) :54–56, 1996.
- [60] Vidyut Gopal, Eric A. Stach, and Velimir R. Radmilovic. Metal delocalization and surface decoration in direct-write nanolithography by electron beam induced deposition. *Applied Physics Letters*, 85(1), 2004.
- [61] C.Y. Nam, J.Y. Kim, and J.E. Fischer. Focused ion beam platinum nanopatterning for GaN nanowires : Ohmic contacts and patterned growth. *Applied Physics Letters*, 86(193112), 2005.
- [62] Vidyut Gopal and Velimir R. Radmilovic. Rapid prototyping of site-specific nanocontacts by electron and ion beam assisted direct-write nanolithography. *NanoLetters*, 4(11), 2004.
- [63] P. Beecher, G. De Marzi, A. J. Quinn, G. Redmond, E. V. Shevchenko, and H. Weller. Charge transport in a CoPt₃ nanocrystal microwire. *Applied Physics Letters*, 85(23) :5706–5708, 2004.
- [64] Jean Luc Duvail, Yunze Long, Stephane Cuenot, Zhaojia Chen, and Changzhi Gu. Tuning electrical properties of conjugated polymer nanowires with the diameter. *Applied Physics Letters*, 90(10) :102114, 2007.
- [65] G. M. Shedd, H. Lezec, A. D. Dubner, and J. Melngailis. Focused ion beam induced deposition of gold. *Applied Physics Letters*, 49(23) :1584–1586, 1986.
- [66] John Melngailis. Focused ion beam technology and applications. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 5(2) :469–495, 1987.

- [67] N. Silvis-Cividjian, C. W. Hagen, P. Kruit, M. A. J. v.d. Stam, and H. B. Groen. Direct fabrication of nanowires in an electron microscope. *Applied Physics Letters*, 82(20) :3514–3516, 2003.
- [68] R. M. Langford, T. X. Wang, and D. Ozkaya. Reducing the resistivity of electron and ion beam assisted deposited Pt. *Microelectronic Engineering*, 84 :784–788, 2007.
- [69] Olivier C. Wells. *Introduction to Electron Beam Technology*, chapter Electron Beam in microelectronics, pages 371–374. Wiley, 1962.
- [70] Woong Kim, Ali Javey, Ophir Vermes, Qian Wang, Yiming Li, and Hongjie Dai. Hysteresis caused by water molecules in carbon nanotube field-effect transistors. *NanoLetters*, Vol. 3, No. 2 :193–198, 2003.
- [71] András Stirling, Alfredo Pasquarello, J.-C. Charlier, and Roberto Car. Dangling bond defects at Si-SiO₂ interfaces : Atomic structure of the Pb1 center. *Phys. Rev. Lett.*, 85(13) :2773–2776, Sep 2000.
- [72] Sophie Barbet. *Etude par microscopie à champ proche de matériaux III-N pour émetteurs électroniques planaires*. PhD thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2008.
- [73] B. Kozinsky and N. Marzari. Static dielectric properties of carbon nanotubes from first-principles. *Physical Review Letters*, 95 :166801, 2006.
- [74] M. Zdrojek, T. Mélin, H. Diesinger, D. Stiévenard, W. Gebicki, and L. Adamowicz. Charging and discharging processes of carbon nanotubes probed by electrostatic force microscopy. *Journal of applied physics*, 100 :114326, 2006.
- [75] H. O. Jacobs, P. Leuchtman, O. J. Homan, and A. Stemmer. Resolution and contrast in kelvin probe force microscopy. *Journal of Applied Physics*, 84(3) :1168–1173, 1998.
- [76] R. Dianoux, H. J. H. Smilde, F. Marchi, N. Buffet, P. Mur, F. Comin, and J. Chevrier. Charging dynamics and strong localization of a two-dimensional electron cloud. *Nanotechnology*, 18 No 32 :325403 (8pp), 2007.
- [77] Y. Martin, C. C. Williams, and H. K. Wickramasinghe. Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100 Angström scale. *Journal of Applied Physics*, 61(10) :4723–4729, 1987.
- [78] X. Zhou, J-Y. Park, S. Huang, J. Liu, and P.L McEuen. Band structure, phonon scattering, and the performance limit of single-walled carbon nanotube transistors. *Physical Review Letters*, 95 :146805, 2005.
- [79] T. Durkop, S.A. Getty, E. Cobas, and M. S. Fuhrer. Extraordinary mobility in semiconducting carbon nanotubes. *NanoLetters*, 4 :35–39, 2004.
- [80] Z. Yao, C.L. Kane, and C. Dekker. High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 84(13) :2941, 2000.

- [81] Yung-Fu Chen and Michael S. Führer. Electrical field dependent charge carrier velocity in semiconducting carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 95 :236803, 2005.
- [82] J.-Y. Park, S. Rosenblatt, Y. Yaish, V. Sazonova, H. Ustunel, S. Braig, T.A. Arias, P.W. Brouwer, and P.L. McEuen. Electron-phonon scattering in metallic single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 4(3) :517–520, 2004.
- [83] B.J. Leroy, J. Kong, V.K. Pahilwani, C. Dekker, and S.G. Lemay. Three-terminal scanning tunneling spectroscopy of suspended carbon nanotubes. *Physical Review B*, 72 :075413, 2005.
- [84] S. Sapmaz, P. Jarillo-Herrero, Ya. M. Blanter, C. Dekker, and H. S. J. van der Zant. Tunneling in suspended carbon nanotubes assisted by longitudinal phonons. *Physical Review Letters*, 96(2) :026801, 2006.
- [85] A.W. Bushmaker, V.V. Deshpande, M.W. Bockrath, and S.B. Cronin. Direct observation of mode selective electron-phonon coupling in suspended carbon nanotubes. *NanoLetters*, 7 :3618–3622, 2007.
- [86] Sami Sapmaz. *Carbon nanotube quantum dots*. PhD thesis, TU Delft, 2006.
- [87] Maxime Berthe. *Electronic transport in quantum confined systems*. PhD thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2007.
- [88] J. Appenzeller, Y.-M. Lin, J. Knoch, and Ph. Avouris. Band-to-band tunneling in carbon nanotube field-effect transistors. *Physical Review Letters*, 93(19) :196805, 2004.
- [89] Roberto Grassi, Stefano Poli, Susanna Reggiani, Elena Gnani, Antonio Gnudi, and Giorgio Baccarani. Phonon-scattering effects in NT-FETs with different dimensions and dielectric materials. *Solid-State Electronics*, 52(9) :1329–1335, september 2008.
- [90] Siyuranga O. Koswatta, Mark S. Lundstrom, M. P. Anantram, and Dmitri E. Nikonov. Simulation of phonon-assisted band-to-band tunneling in carbon nanotube field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 87(25) :253107, 2005.
- [91] Siyuranga O. Koswatta, Sayed Hasan, Mark S. Lundstrom, M. P. Anantram, and Dmitri E. Nikonov. Ballisticity of nanotube field-effect transistors : Role of phonon energy and gate bias. *Applied Physics Letters*, 89(2) :023125, 2006.
- [92] M.V. Fischetti, D.J Di Maria, S.D. Brorson, T.N. Theis, and J.R. Kirtley. Theory of high-field electron transport in silicon dioxide. *Physical Review B*, 31 (12) :8124, 1985.
- [93] Todd D. Krauss and Louis E. Brus. Charge, polarizability, and photoionization of single semiconductor nanocrystals. *Physical Review Letters*, 83(23) :4840–4843, Dec 1999.