

# Détection d'un spin nucléaire unique à l'aide d'un transistor de spin

Romain Vincent

Décembre 2012



# Table des matières

<b>1</b>	<b>Fabrication d'un transistor moléculaire</b>	<b>1</b>
1.1	Lithographie optique . . . . .	1
1.2	Réalisation d'une grille locale . . . . .	3
1.2.1	Quelques exemples . . . . .	3
1.2.2	Le choix de l'oxyde . . . . .	6
1.2.3	Le dépôt par ALD . . . . .	6
1.3	Réalisation d'un nanofil . . . . .	9
1.4	Réalisation d'un interstice nanométrique . . . . .	10
1.4.1	L'électromigration . . . . .	13
1.4.2	Etat de l'art . . . . .	13
1.4.3	Notre technique . . . . .	15
1.5	Fabrication d'un transistor à molécule unique . . . . .	17
1.5.1	Dépôt des molécules . . . . .	17
1.5.2	Les trois régimes de transport . . . . .	17
1.5.3	Couplage fort . . . . .	18



# Chapitre 1

## Fabrication d'un transistor moléculaire

### 1.1 Lithographie optique

La lithographie optique se déroule en deux étapes et vise à produire les éléments de grandes tailles tels que les plots de connexion, les lignes d'amené, ainsi que la grille. Pour ces deux premières étapes, une méthode bi-couches à base de LOR3A et de UV3 a été mise au point. Elle a l'avantage de prévenir la formation de bords lors de l'étape de lift-off (cf Fig.1.1) qui pourraient entraîner une perte de contact entre la jonction et le plot correspondant lors du passage de marche (i.e. lorsque la ligne d'amené passe de la surface de silicium à la grille, la hauteur de marche étant donnée par l'épaisseur de la grille).

La première étape permet d'obtenir la grille locale de notre dispositif. La méthode présentée dans le Tab.1.1 est utilisée, avec pour seule différence, l'épaisseur d'or déposée :  $20\text{ nm}$ . Cette première étape nous permet également d'obtenir les marques d'alignement pour la fabrication des lignes d'amené. Une première série de marques (cf carré bleu de la Fig.1.2) permet d'effectuer un alignement grossier. Ce dernier est ensuite affiné à l'aide d'une seconde série de repères (cf carré vert de la Fig.1.2). Cette première étape est suivie du dépôt d'oxyde par une méthode de dépôt par couche atomique ou ALD (Atomic Layer Déposition) que nous détaillerons plus loin.

## 2 CHAPITRE 1. FABRICATION D'UN TRANSISTOR MOLÉCULAIRE

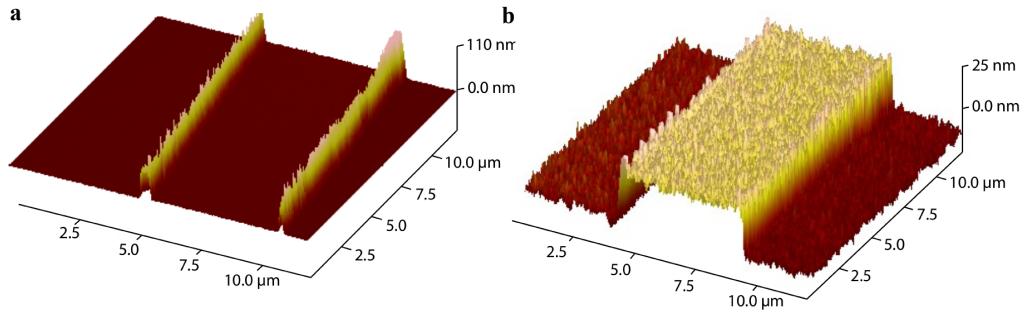


FIGURE 1.1 – **a** : image AFM d'une électrode de grille présentant des bords trop relevés dû fait d'un problème de lift-off. **b** : image AFM montrant une électrode de grille après lift-off ne présentant pas d'anomalie après lift-off (extrait de [1]).

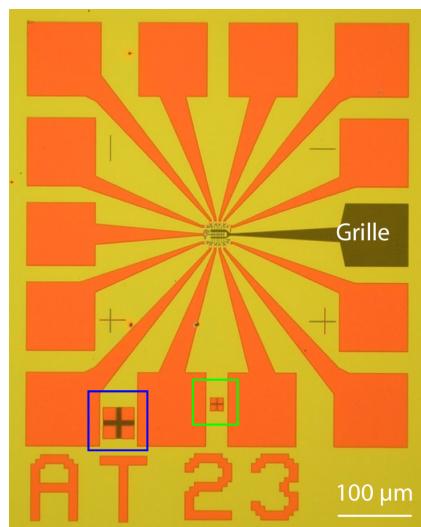


FIGURE 1.2 – Échantillon après les deux étapes de lithographie optique. Les lignes d'aménage de courant sont visibles en orange et la grille locale en gris. Les deux carrés repèrent les marques d'alignement (extrait de [1]).

La seconde étape de lithographie vise à fabriquer les plots d'or nécessaires à la micro-soudure de notre échantillon, ainsi que les lignes d'améné de courant (cf partie orange de la Fig.1.2). La recette du Tab.1.1 est utilisée pour obtenir un dépôt de  $100\text{ nm}$  d'or avec une couche d'accroche en titane.

Le résultat final est présenté dans la Fig.1.2 où la partie orange désigne les lignes d'améné de courant et la partie grise la grille locale. La partie centrale va venir accueillir les nanofils d'or comme nous allons le voir dans la suite.

## 1.2 Réalisation d'une grille locale

La grille est un élément essentiel du transistor et c'est également vrai d'un transistor moléculaire [2, 3]. Dans ce dernier cas, elle permet notamment de moduler le potentiel chimique de la molécule allant jusqu'à modifier son état de charge [4, 5, 6] (cf annexe sur le transport mésoscopique). Elle permet également de contrôler la conductance du système (avec le concours de la tension source-drain), et donc de choisir des points de fonctionnement adaptés. Nous détaillerons ce dernier point dans le chapitre résultat.

L'efficacité intrinsèque d'une grille peut être résumée en un seul critère : la charge induite. Celle-ci s'exprime simplement par  $Q = CV_g^{max}$  où  $Q$  est la charge induite et  $C$  est la capacité associée à la grille,  $V_g^{max}$  étant la tension maximale applicable à la grille. Elle dépend essentiellement de trois paramètres physiques : le champ électrique maximum applicable, l'épaisseur et la permittivité de l'oxyde [7].

Outre ces paramètres, il existe plusieurs géométries de grille susceptibles d'avoir une influence sur l'efficacité de cette dernière.

### 1.2.1 Quelques exemples

On peut identifier trois géométries : la grille au-dessus ou “*top-gate*”, la grille latérale et la grille arrière ou “*back-gate*”.

#### La “*top-gate*”

Cette configuration est utilisée dans l'industrie en ce qui concerne les transistors à effet de champ conventionnels. On la retrouve également dans

#### 4 CHAPITRE 1. FABRICATION D'UN TRANSISTOR MOLÉCULAIRE

	<b>étape</b>	<b>procédé</b>	<b>paramètres</b>
1	nettoyage du wafer	acétone, ethanol, isopropanol et plasma oxygène (RIE)	2 min
2	étalement de LOR 3A pour une épaisseur de 400 nm	tournette	$v : 2000 \text{ tr}.\text{min}^{-1}$ , $a : 2000 \text{ tr}.\text{min}^{-2}$ , $t : 30 \text{ s}$
3	cuisson	plaqué chauffante	1 min à 170 °C
4	étalement de UV3	tournette	$v : 4000 \text{ tr}.\text{min}^{-1}$ , $a : 2000 \text{ tr}.\text{min}^{-2}$ , $t : 30 \text{ s}$
5	cuisson	plaqué chauffante	1 min à 130 °C
6	insolation	aligneur d'UV MJB3	5.5 s à 0.3 mW.cm <sup>-2</sup>
7	recuisson	plaqué chauffante	1 min à 130 °C
8	développement	MF-CD-26	30 – 40 s
9	neutralisation du développeur	eau DI	1 min
10	dépôt de la couche d'accroche métallique	évaporateur à canon à électron PLASSYS	5 nm de Ti à 0.1 nm.s <sup>-1</sup>
11	dépôt de la couche métallique principale	évaporateur à canon à électron PLASSYS	100 nm de Au à 0.1 nm.s <sup>-1</sup>
12	<i>lift-off</i>	acétone	10 min à 1 h, on peut l'assister par ultra-son à 80% de la puissance maximum.
13	dissolution de LOR3A	PG-Remover	1 h à 80 °C
14	rinçage	acétone et isopropanol	1 min de chaque sous la pissette
15	séchage	azote sec	wafer posé sur du papier absorbant, pistolet à la verticale du wafer, ne pas toucher le wafer avec des pinces
16	nettoyage	plasma oxygène (RIE)	10 min

TABLE 1.1 – Recette du double couche LOR3A/UV3 : celle-ci permet de ne plus avoir d'effet de bord lors des lift-off.

les dispositifs expérimentaux faisant appel à des nanofils [8] ou bien encore à des nanotubes [9]. Elle a également pu être implantée dans le cas de nanotubes suspendus donnant des résultats plus que convaincant [10].

Cette configuration est cependant difficilement compatible avec l'électromigration. En effet, dans ce cas, le gap formant la source et le drain se fait après les étapes de lithographie, ce qui serait impossible si le fil d'or était recouvert par une grille. Pour produire une grille compatible avec l'électromigration, il faut se tourner vers d'autres géométries comme la configuration latérale.

### **La grille latérale**

Cette configuration consiste à placer la grille latéralement vis à vis du gap obtenu par électromigration [11]. De plus, accompagnée d'une grille arrière, elle permet d'avoir deux moyens d'action sur le potentiel chimique de la molécule située dans la gap.

Il est en revanche très difficile de contrôler précisément la position de cette grille et elle se trouve donc souvent située à plusieurs dizaines de nanomètres du gap. De plus, le rôle de l'oxyde est, dans ce cas, joué par l'air qui possède une permittivité proche de l'unité. Cette configuration abouti donc, de manière générale, à une grille moins efficace que la configuration grille arrière [12] que nous allons voir maintenant.

### **La grille arrière**

Dans cette configuration, la grille se situe sous le dispositif. Cette configuration a notamment été adoptée pour la réalisation du premier transistor à molécule unique [13]. Elle est bien sûr compatible avec l'électromigration et, implantée en grille locale, elle permet d'obtenir des grilles très efficaces. Pour ces raisons, nous avons choisi d'adopter cette configuration pour nos échantillons. De plus, sa fabrication peut être grandement facilitée par l'utilisation de la technique ALD que nous allons présenter dans la suite.

### 1.2.2 Le choix de l'oxyde

Comme nous l'avons déjà précisé en introduction, le choix de l'oxyde est très important et, en particulier, la permittivité de ce dernier doit être la plus élevée possible.

Parmi les oxydes à haute permittivité, les plus couramment utilisés sont l'alumine ( $\kappa \sim 8$ ), l'hafnia ( $\kappa \sim 17$ ) et l'oxyde de zirconium ( $\kappa \sim 26$ ) [7]. De manière générale, le premier est obtenu par dépôt d'une électrode d'aluminium, puis exposition à une atmosphère riche en oxygène ou bien par ALD. Les deux derniers sont en général obtenus par ALD ou, plus rarement, par MOCVD (Metalorganic Chemical Vapour Deposition). Lorsque je suis arrivé en thèse, la technique par oxydation naturelle était en usage. Bien que relativement facile à mettre en œuvre, il est difficile de connaître avec exactitude l'épaisseur d'oxyde. De plus, nous avons observé une grande variabilité dans la qualité des grilles obtenues par ce procédé.

Nous avons donc développé un nouveau procédé inspiré de [7], en utilisant une méthode ALD, nous permettant d'obtenir une grille avec un oxyde de  $8\text{ nm}$  environs. Parmi les trois oxydes précédemment cités, nous avons choisi l'oxyde d'hafnium. Celui si à l'avantage d'être fortement documenté et présente des performances supérieures à l'alumine pour ce qui est de la charge induite [7].

### 1.2.3 Le dépôt par ALD

La technique d'ALD originellement appelée ALE (pour Atomic Layer Epitaxie) a été breveté dans les années 1970 et remise au goût du jour pour les besoins toujours plus grands de la microélectronique [14]. Elle consiste en une succession de deux réactions auto-limitantes, aboutissant à la formation d'un oxyde comme le montre la Fig.1.3.

Le premier avantage de la technique est sa facilité de mise en œuvre. Le contrôle du procédé, couche par couche, permet de choisir l'épaisseur d'oxyde déposé avec une grande précision. De plus, la nature de ce dernier est uniquement déterminée par les précurseurs utilisés, ce qui donne un large choix de matériaux. Afin d'obtenir un oxyde de qualité pour les applications électroniques, celui-ci doit remplir deux critères : il doit contenir peu

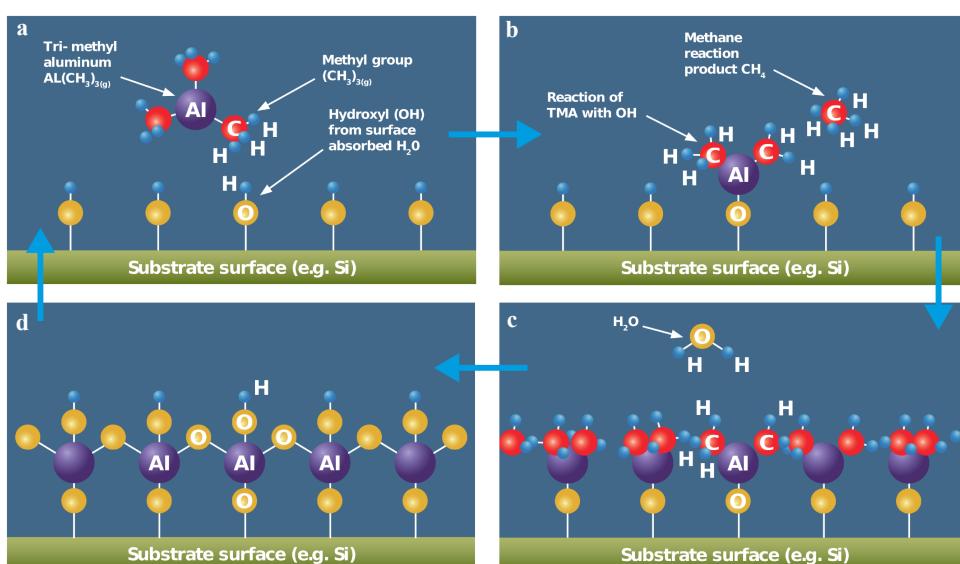


FIGURE 1.3 – Première étape du cycle ALD : le premier précurseur, ici du  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3(g)$ , se fixe à la surface (a) et le produit issue la réaction de fixation sont évacués par un flux de gaz inerte (b). Dans un deuxième temps, de l'eau est injecté et réagi avec la première couche de précurseur (c) pour former une couche atomique d'oxyde (d). Le cycle se répère ensuite à raison d'une couche atomique par cycle. (extrait du site CambrigeNanoTech)

## 8 CHAPITRE 1. FABRICATION D'UN TRANSISTOR MOLÉCULAIRE

Réglages	
élément	paramètres
température du précurseur	90 °C
température du <i>Tee</i>	150 °C
température de la chambre ( <i>inner</i> et <i>outer</i> )	100 °C
température du <i>Bellow</i>	150 °C
flux d'azote	20 sccm (pression d'environ 0.5 Torr)
Procédé	
étape	paramètres
1	pluse de TDMAH
2	temps d'attente
3	pulse d'eau
4	temps d'attente

TABLE 1.2 – Paramètres et réglages du procédé ALD.

d'impuretés et être de préférence amorphe [15].

Pour remplir le premier critère, l'idéal est de chauffer de façon suffisante le substrat afin de désorber efficacement les déchets produits lors de la fixation du précurseur (cf Fig.1.3). Afin d'obtenir une structure amorphe, il est, au contraire, préférable d'effectuer le dépôt à basse température [16], ce qui a également l'avantage de rendre le procédé compatible avec une étape de lithographie [7] (évitant à la résine de brûler) et de diminuer la rugosité de l'oxyde [16]. Il faut donc arriver à trouver un compromis entre ces deux conditions contradictoires.

Celui-ci a été trouvé en laissant un délai conséquent entre les différentes étapes du dépôt, permettant aux produits de réaction de désorber [7]. Cela se traduit par un temps d'attente entre chaque étape de cycle de 2 minutes. Un dépôt de 8 nm (environ 80 cycles) d'hafnia prend donc un peu plus de cinq heures (pour les détails concernant le dépôt ALD, le lecteur peut se référer au Tab.1.2). Si ce temps peut paraître long au premier abord, il ne représente qu'un temps négligeable au regard des autres étapes, et notamment, celle de lithographie électronique que nous allons aborder maintenant.

## 1.3 Réalisation d'un nanofil

Comme nous l'avons présenté dans l'introduction, notre méthode de fabrication repose sur la technique d'électromigration. Cette dernière, pour fonctionner correctement, a besoin d'être opérée sur des fils d'or très fins, présentant une section de quelques dizaines de nanomètres pour une épaisseur de quelques nanomètres en ce qui concerne la partie la plus fine (cf Fig.1.4).

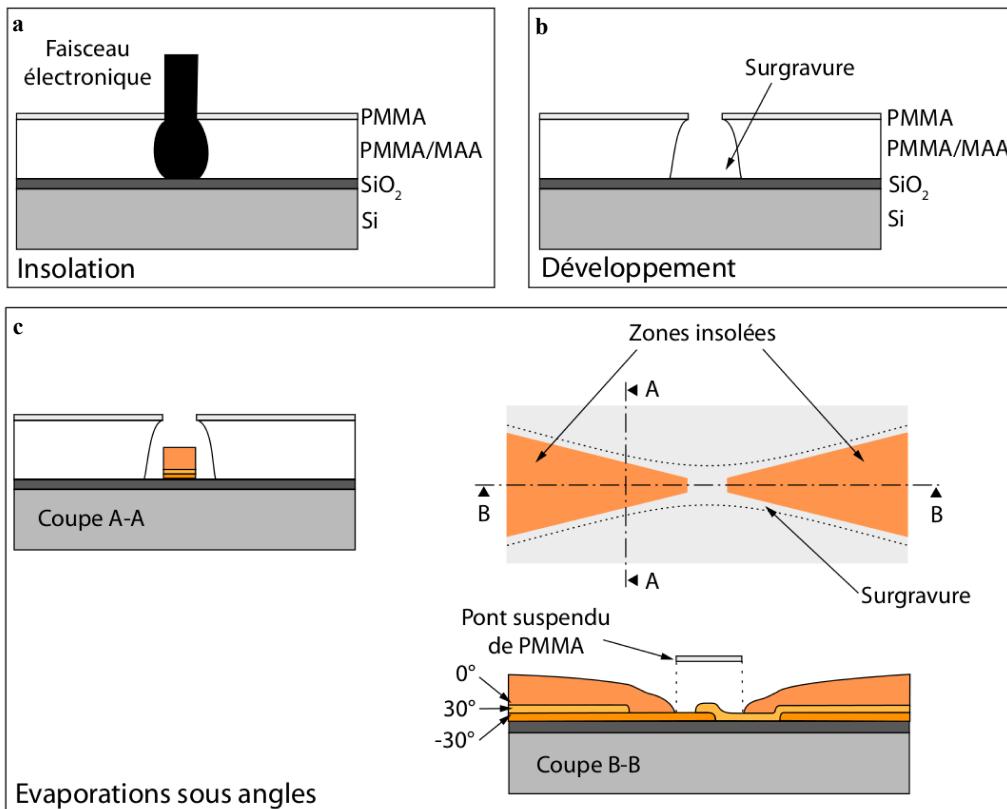


FIGURE 1.4 – **a** : Insolation par lithographie électronique de la bicouche de résine. La partie la plus proche du substrat (PMMA/MAA) se trouve plus insolé départ une plus grande sensibilité aux électrons et la présence des électrons rétrodiffusés. **b** : résultats après développement montrant clairement la surgravure générée par la surexposition de la partie basse. **c** : Evaporation sous angle : différentes couleurs représentent les différents angle d'évaporation ( $-30^\circ$ ,  $0^\circ$  et  $30^\circ$  - extrait de [1]).

Le nanofil va également avoir un impact sur le couplage de la molécule à la grille. Cette dépendance se fait de deux manières. Tout d'abord, la forme de

pointe, donnée au niveau de la partie fine du nanofil, va minimiser l'écrantage une fois le gap obtenu [2]. Ensuite, en ayant une largeur faible, la surface en vis à vis avec la grille, et donc le risque de fuite de grille à travers un défaut de l'oxyde, est minimisée, augmentant la tension maximale applicable.

Afin d'obtenir des fils répondant à ces critères, nous avons utilisé une méthode dite d'évaporation sous-angle. Pour cela, il faut tout d'abord déposer deux couches de résine, la partie supérieure étant constituée de PMMA et la partie inférieure de PMMA-MAA, plus sensible aux électrons. On procède ensuite à la lithographie électronique puis au développement de la résine. Du fait de la plus grande sensibilité de la partie inférieure et la présence d'électrons rétrodiffusés, on obtient une partie sur-insolée entraînant la formation d'un "pont" comme décrit sur la Fig.1.4.

On évapore ensuite une fine couche de titane ( $3\text{ nm}$ ) avec un angle de  $0^\circ$  pour constituer un couche d'accroche, puis sous un angle de  $\pm 30^\circ$ ,  $10\text{ nm}$  d'or constituant la constriction. Enfin,  $100\text{ nm}$  d'or sont évaporés à  $0^\circ$  afin de venir relier la constriction aux plots de connexion. Cet épaisseur doit être suffisant pour assurer un bon passage entre la partie se situant sur la grille et celle se trouvant sur la surface même du wafer. La structure finale est présentée dans la Fig.1.5.

## 1.4 Réalisation d'un interstice nanométrique

Une fois que nous avons obtenu nos constrictions métalliques, il faut procéder à la dernière étape de fabrication : l'électromigration. Cette dernière, qui est effectuée à basse température, va nous permettre d'obtenir les interstices de quelques nanomètres de largeur, nécessaires à la fabrication d'un transistor moléculaire. Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps la technique d'électromigration ainsi que les différentes méthodes de mise en œuvre. Nous finirons par une description de notre technique de contre-réaction rapide à basse température.

	<b>étape</b>	<b>procédé</b>	<b>paramètres</b>
1	dépôt de résine PMMA/MMA 2 % en masse	tournette	$v : 6000 \text{ tr}.\text{min}^{-1}$ , $a : 4000 \text{ tr}.\text{min}^{-2}$ , $t : 30 \text{ s}$
2	recuit (softbake)	plaqué chauffante	5 minutes à $200^\circ\text{C}$
3	dépôt de résine PMMA 33% en masse	tournette	$v : 1400 \text{ tr}.\text{min}^{-1}$ , $a : 2000 \text{ tr}.\text{min}^{-2}$ , $t : 30 \text{ s}$
4	recuit	plaqué chauffante	5 minutes à $180^\circ\text{C}$
5	insolation	MEB	dose de $350 \mu\text{C.cm}^{-2}$
6	développement	becher MIBK/IPA (1 :3)	30 secondes
7	rinçage	bécher IPA	2 secondes
8	surdéveloppement	bécher IPA	1 minute
9	neutralisation du dévelopeur	bécher d'eau désionisée	1 minute
10	dépot de la couche d'accroche	évaporateur à canon à électron PLASSYS	3 nm de Ti à $0.05 \text{ nm.s}^{-1}$ , angle= $0^\circ$
11	dépot de la constriction	évaporateur à canon à électron PLASSYS	10 nm de Au à $0.1 \text{ nm.s}^{-1}$ , angle= $\pm 30^\circ$
12	dépot des nanofils	évaporateur à canon à électron PLASSYS	100 nm de Au à $0.15 \text{ nm.s}^{-1}$ , angle= $\pm 0^\circ$
13	lift-off	bécher d'acétone	1 heure minimum
14	rinçage	acétone, éthanol et isopropanol	
15	séchage	azote sec	
16	nettoyage	plasma oxygène (RIE)	3 min

TABLE 1.3 – Recette du double couche PMMA/MAA : celle-ci permet d'obtenir des constrictions idéales pour l'électromigration.

12 CHAPITRE 1. FABRICATION D'UN TRANSISTOR MOLÉCULAIRE

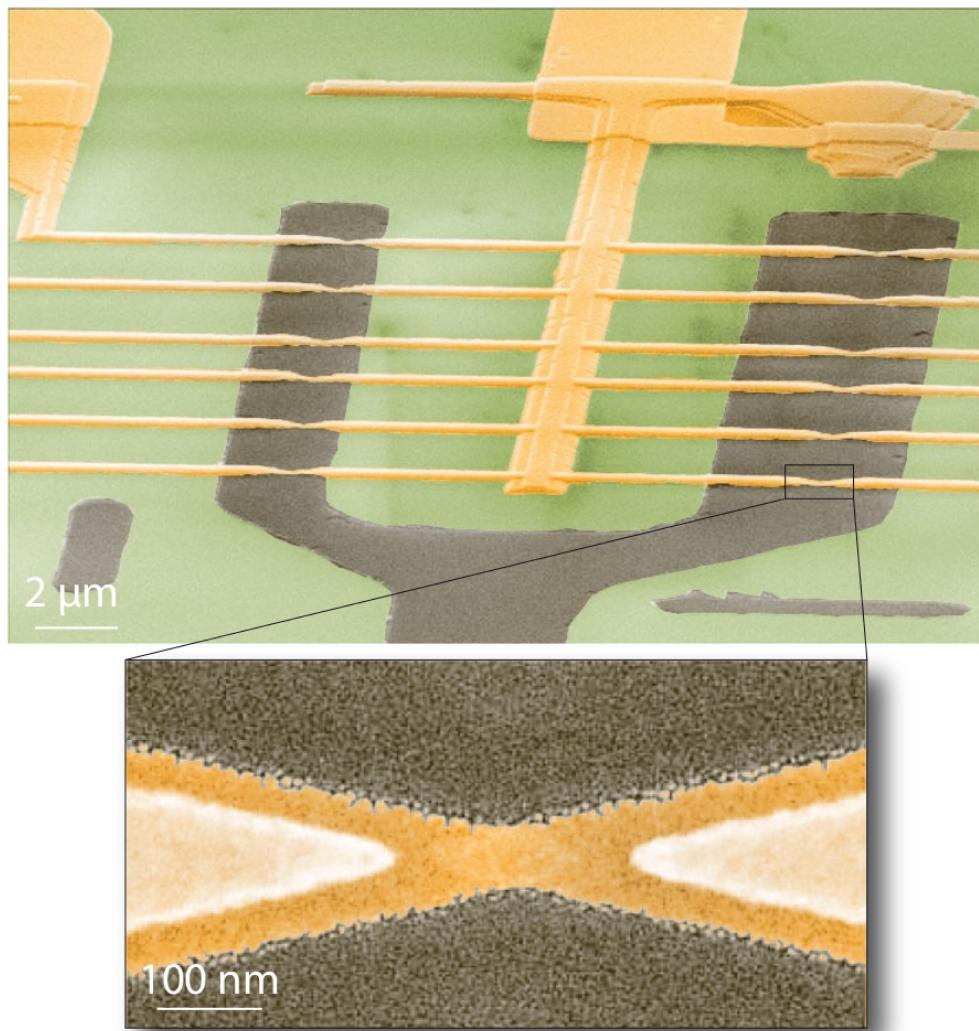


FIGURE 1.5 – Image obtenu par microscopie électronique à balayage montrant la structure centrale de nos échantillons. Le grossissement présente une constriction obtenue à l'aide de l'évaporation sous angle. La grille, colorée en gris, est clairement visible au centre (extrait de [1]).

### 1.4.1 L'électromigration

L'électromigration est un phénomène connu depuis plus d'un siècle maintenant [17]. Ce phénomène a connu un regain intérêt avec le développement de la micro-électronique, notamment parce qu'il a été identifié comme étant une cause de panne récurrente [18, 19].

Il se produit lorsqu'une forte densité de courant traverse un conducteur. Les ions du réseau sont alors soumis à deux forces : la première est induite par le champ électrique générant le courant, la seconde est dû aux électrons qui, du fait de la diffusion, viennent céder un peu de leur moment cinétique [20]. L'action de ces deux forces se résume par la formule suivante :

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_d + \mathbf{F}_v = Z^* e \mathbf{E}$$

où  $\mathbf{F}_d$  est la force induite par le champ électrique et  $\mathbf{F}_v$  celle induite par la diffusion des électrons. Le terme  $Z^*$  est en général utilisé pour représenter la charge effective des ions soumis à un champ électrique et rend compte de l'interaction ions/électrons.

Ce phénomène a été pour la première fois utilisé en électronique moléculaire par le groupe de D.C. Ralph à Cornell [21]. La technique a notamment été mis en oeuvre pour réaliser le premier transistor à molécule unique [13]. Depuis, elle a connu de nombreuses évolutions comme nous allons le voir maintenant

### 1.4.2 Etat de l'art

On peut classer les techniques d'électromigrations en trois grandes catégories : à rampe unique, à contre-réaction et à cassure-spontanée [22].

#### À rampe unique

C'est la première technique à avoir été mise en œuvre dans le domaine de l'électronique moléculaire par Park *et al.* [21]. Elle consiste en l'application d'une rampe de tension croissante sur une fin fil de métal (voir Fig.1.6). La simplicité de la méthode est séduisante, mais mal contrôlée, elle peut conduire

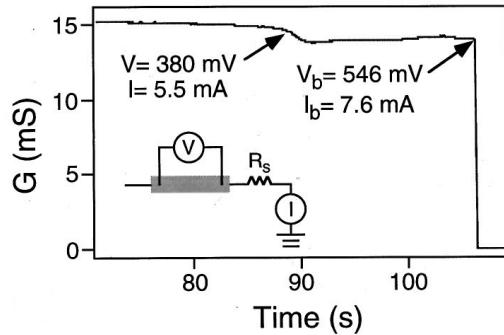


FIGURE 1.6 – Evolution de la conductance d'un nanofil au court du temps lors d'une procédure d'électromigration à rampe unique. Extrait de [21].

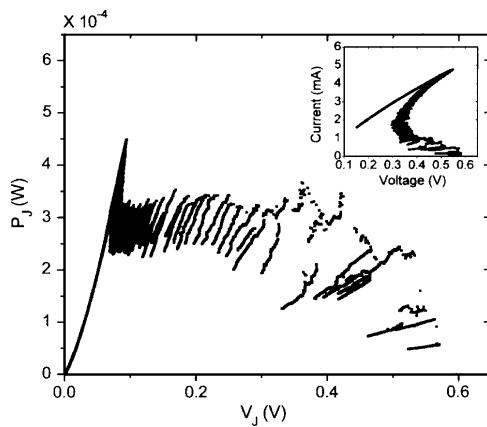


FIGURE 1.7 – Evolution de la puissance dissipée en fonction de la tension appliquée lors d'une procédure d'électromigration à contre-réaction. En encart, caractéristique courant-tension lors de cette même procédure. Extrait de [24].

à une destruction de la jonction, notamment dû au chauffage induit par effet Joule.

### À contre-réaction

Cette méthode a été développée par Strachan *et al.* en 2005 [23]. Elle a pour but de réduire le chauffage de la jonction par effet Joule [24] en introduisant une boucle de contre-réaction asservie sur la résistance de la jonction. Si celle-ci dépasse une valeur critique fixée à l'avance, la tension est diminuée puis augmente à nouveau. Ceci a pour effet de réduire la puissance dissipée par la jonction lors de l'électromigration (voir Fig.1.7). Le principal inconvénient de cette technique est son temps de mise en œuvre : la formation d'un seul gap peu prendre plusieurs heures.

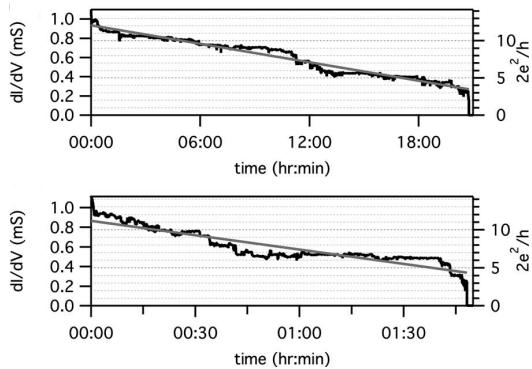


FIGURE 1.8 – Évolution de la conductance de deux nanofils au cours du temps lors d'une procédure d'électromigration à cassure spontanée. Extrait de [25].

### À cassure spontanée

Cette dernière méthode a été mise au point dans le groupe de H.S.J. van der Zant en 2007 [25]. Une première étape d'électromigration contrôlée est d'abord réalisée à l'aide d'une méthode à contre-réaction jusqu'à ce que la conductance du nanofil atteigne une valeur de quelques kilo-Ohms. On laisse ensuite évoluer la jonction qui, du fait de l'instabilité de la nanoconstriction, va se rompre naturellement. On obtient ainsi un gap de quelques nanomètres. La durée d'une telle procédure varie d'un échantillon à l'autres : de quelques minutes à plusieurs heures (voir Fig.1.8).

#### 1.4.3 Notre technique

Notre technique de fabrication a été développée à partir des travaux de Park *et al.* [21] puis améliorée en s'inspirant de travaux ultérieurs.

Afin d'augmenter le rendement de la méthode et la qualité des interstices obtenus, il a fallu apporter quelques modifications. Tout d'abord, la résistance en série avec la jonction a été diminuée au maximum [3, 26, 27]. Cela permet de limiter la puissance dissipée au niveau de la jonction et donc de mieux contrôler l'électromigration.

L'échelle de temps de l'électromigration est du domaine de la centaine de  $\mu s$  [25]. Afin de pouvoir contrôler parfaitement le déroulement du phénomène, il faut être capable d'agir sur ce dernier en un intervalle de temps du même ordre. Ceci n'est possible que si la procédure d'électromigration se fait à l'aide d'une électronique en temps réel. Nous avons pour cela utilisé un ADWin

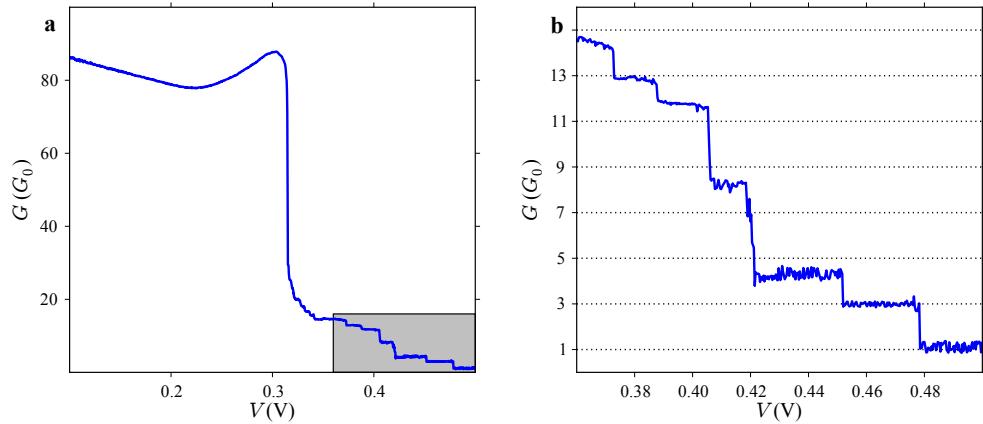


FIGURE 1.9 – **a** : conductance de la jonction durant l’électromigration. **b** : grossissement de la partie grisée de **a** montrant les marches de conductance différentielle témoignant du bon déroulement de l’électromigration.

contrôlé par le programme NanoQT, développé au sein du groupe. Grâce à ce dispositif, l’électromigration peut être détectée et la tension au borne de la jonction ramenée à zéro dans un intervalle de  $10\ \mu s$ .

De plus, l’étape d’électromigration se fait à  $4\ K$  et sous atmosphère hélium ce qui prévient la contamination de l’interstice et permet d’analyser le dispositif obtenu directement après la procédure.

Ainsi, nous pouvons obtenir des interstices de la taille souhaitée ( $\sim 1\ nm$ ) de façon reproductible. La Fig.1.9 présente la mesure en conductance lors d’un procédure d’électromigration. On observe trois régimes : dans un premier temps, la conductance diminue du fait de l’effet Joule ; puis celle-ci augmente à nouveau du fait d’un réarrangement de la jonction ; enfin, la conductance chute brutalement et le phénomène d’électromigration commence. On peut notamment observer, en fin de procédure, les derniers plateaux de conductance, démontrant que l’électromigration est parfaitement contrôlée.

## 1.5 Fabrication d'un transistor à molécule unique

Pour obtenir un transistor moléculaire, il faut procéder selon trois étapes. La première consiste en la réalisation d'un nanofil reposant sur une grille. On dépose ensuite les molécules sur la puce avant de la micro-souder et de la disposer dans un frigo à dilution. Enfin, on procède à l'électromigration. Dans la partie précédente, nous avons abordé l'étape un et trois. Nous allons maintenant voir comment les molécules sont déposées ainsi que la technique de caractérisation électrique des interstices.

### 1.5.1 Dépôt des molécules

Les cristaux de TbPc<sub>2</sub> sont dissous dans du dichlorométhane à la concentration  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ . Une goutte de la solution obtenue est ensuite déposée sur l'échantillon et séchée par un flux d'azote. L'échantillon obtenu est ensuite microsoudé sur le porte échantillon, disposé dans un frigo à dilution et électromigré à basse température. Les jonctions obtenues (jusqu'à 12 par échantillons) sont ensuite analysées en transport.

### 1.5.2 Les trois régimes de transport

La première analyse généralement effectuée consiste à mesurer la conductance du système en fonction de la tension de grille, pour une tension source-drain nulle. La présence d'un objet nanométrique fait apparaître un ou plusieurs pics que l'on nomme pics de Coulomb [4, 5, 6] (cf annexe sur le transport mésoscopique). Si cette première analyse se révèle concluante, on procède à une étude plus fine à l'aide d'un diagramme de Coulomb dans lequel on trace la conductance différentielle en fonction de la tension de grille  $V_g$  et la tension source-drain  $V_{ds}$ . On peut alors identifier trois régimes en fonction du coulage électronique entre l'objet situé dans l'interstice et les électrodes.

### Couplage faible

Dans ce régime, la conductance mesurée est largement inférieur au quantum de conductance  $G_0$  ( $\sim 72 \text{ mS}$ ). Cela se traduit par la présence de diamant de Coulomb aux bords très bien définis comme le montre la Fig.1.10.a. Ce faible couplage ne perturbe que légèrement les niveaux de l'îlot. Ils conservent donc leur élargissement intrinsèque, d'où la finesse des bords de diamant. Dans cette configuration, seul le tunneling séquentiel est responsable du courant circulant à travers le système. Si l'on désire explorer les propriétés intrinsèques de l'îlot, le couplage faible est le régime idéal.

### Couplage intermédiaire

Lorsque la conductance du système est proche du quantum de conductance, le couplage est qualifié d'intermédiaire. De nouveaux processus de transport peuvent alors être observés comme le cotunneling par exemple. Ce régime est notamment observé dans la Fig.1.10.b où des variations de conductance à l'intérieur même des diamants de Coulomb sont mesurés. Celle-ci correspondent à des processus du second ordre permettant aux électrons de circuler, même lorsque le système se trouve en régime de blocage de Coulomb (Pour plus de détail, le lecteur peut se référer à l'annexe sur le transport mésoscopique). Ce régime entraîne également un élargissement des niveaux de l'îlot central du fait de la forte hybridation de ces derniers avec les niveaux électroniques de la source et/ou du drain.

### 1.5.3 Couplage fort

Lorsque l'hybridation des niveaux est telle qu'ils deviennent indiscernables, le couplage est qualifié de fort et les propriétés intrinsèques de l'îlot central sont fortement altérées. En général, ce régime est présent lorsque la conduction ou, autrement dit, le taux d'événements tunnels  $\Gamma$  est plus grand que l'énergie séparant deux états de charge de l'îlot.

Ce régime est à éviter si l'on souhaite étudier les propriétés intrinsèque de l'îlot central.

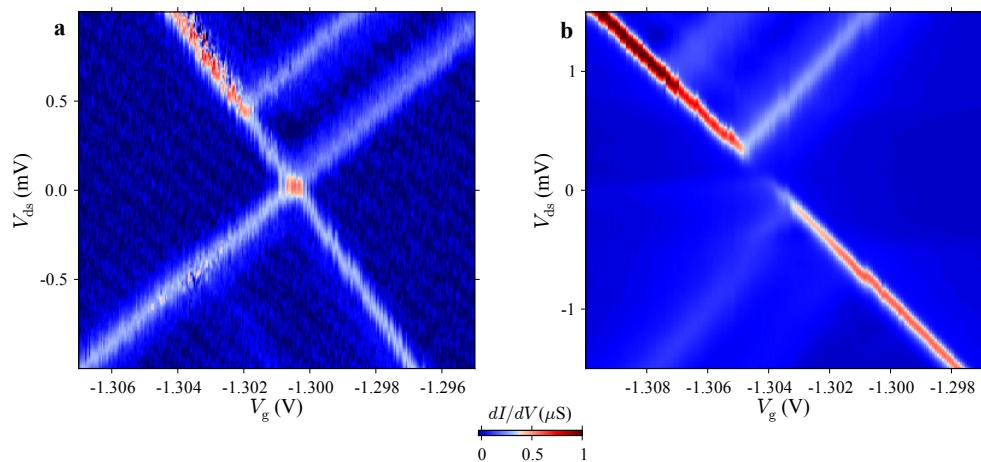


FIGURE 1.10 – **a** : diamant de Coulomb correspondant à un couplage faible. Les bords de diamants sont bien définis et aucune ligne de cotunneling n'est présente. **b** : diamant de Coulomb correspondant à un couplage intermédiaire. Les bords de diamant reste bien définie mais des lignes de cotunneling sont clairement visible à l'intérieur du régime de blocage.

20 CHAPITRE 1. FABRICATION D'UN TRANSISTOR MOLÉCULAIRE

# Bibliographie

- [1] Nicolas Roch. *Transistors à molécule unique : des effets Kondo exotiques à la spintronique moléculaire.* PhD thesis, Université de Grenoble - Institut Néel, 2009.
- [2] Sujit S. Datta, Douglas R. Strachan, and A. T. Charlie Johnson. Gate coupling to nanoscale electronics. *Phys. Rev. B*, 79(20) :205404–, May 2009.
- [3] Herre S. J. van der Zant, Yann-Vai Kervennic, Menno Poot, Kevin O'Neill, Zeger de Groot, Jos M. Thijssen, Hubert B. Heersche, Nicolai Stuhr-Hansen, Thomas Bjornholm, Daniel Vanmaekelbergh, Cornelis A. van Walree, and Leonardus W. Jenneskens. Molecular three-terminal devices : fabrication and measurements. *Faraday Discuss.*, 131 :347–356, 2006.
- [4] C. W. J. Beenakker. Theory of coulomb-blockade oscillations in the conductance of a quantum dot. *Phys. Rev. B*, 44(4) :1646–1656, July 1991.
- [5] W. G. van der Wiel, S. De Franceschi, J. M. Elzerman, T. Fujisawa, S. Tarucha, and L. P. Kouwenhoven. Electron transport through double quantum dots. *Rev. Mod. Phys.*, 75(1) :1–22, December 2002.
- [6] R. Hanson, L. P. Kouwenhoven, J. R. Petta, S. Tarucha, and L. M. K. Vandersypen. Spins in few-electron quantum dots. *Rev. Mod. Phys.*, 79(4) :1217–1265, October 2007.
- [7] M. J. Biercuk, D. J. Monsma, C. M. Marcus, J. S. Becker, and R. G. Gordon. Low-temperature atomic-layer-deposition lift-off method for microelectronic and nanoelectronic applications. *Appl. Phys. Lett.*, 83(12) :2405–2407, September 2003.

- [8] Carina Fasth, Andreas Fuhrer, Mikael T. Björk, and Lars Samuelson. Tunable double quantum dots in inas nanowires defined by local gate electrodes. *Nano Lett.*, 5(7) :1487–1490, June 2005.
- [9] Ali Javey, Hyoungsub Kim, Markus Brink, Qian Wang, Ant Ural, Jing Guo, Paul McIntyre, Paul McEuen, Mark Lundstrom, and Hongjie Dai. High-[kappa] dielectrics for advanced carbon-nanotube transistors and logic gates. *Nat Mater*, 1(4) :241–246, December 2002.
- [10] Renaud Leturcq, Christoph Stampfer, Kevin Inderbitzin, Lukas Durrer, Christofer Hierold, Eros Mariani, Maximilian G. Schultz, Felix von Oppen, and Klaus Ensslin. Franck-condon blockade in suspended carbon nanotube quantum dots. *Nat Phys*, 5(5) :327–331, May 2009.
- [11] A. Mangin, A. Anthore, M. L. Della Rocca, E. Boulat, and P. Lafarge. Transport through metallic nanogaps in an in-plane three-terminal geometry. *J. Appl. Phys.*, 105(1) :014313–5, January 2009.
- [12] Aurore Mangin. *Transport électronique dans des nanocassures pour la réalisation de transistors à molécule unique*. PhD thesis, Université Paris Diderot - Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques, 2009.
- [13] Hongkun Park, Jiwoong Park, Andrew K. L. Lim, Erik H. Anderson, A. Paul Alivisatos, and Paul L. McEuen. Nanomechanical oscillations in a single-C<sub>60</sub> transistor. *Nature*, 407(6800) :57–60, September 2000.
- [14] Markku Leskelä and Mikko Ritala. Atomic layer deposition chemistry : Recent developments and future challenges. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(45) :5548–5554, 2003.
- [15] Hyoungsub Kim, Paul C. McIntyre, and Krishna C. Saraswat. Effects of crystallization on the electrical properties of ultrathin hfo<sub>2</sub> dielectrics grown by atomic layer deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 82(1) :106–108, January 2003.
- [16] D. Triyoso, R. Liu, D. Roan, M. Ramon, N. V. Edwards, R. Gregory, D. Werho, J. Kulik, G. Tam, E. Irwin, X.-D. Wang, L. B. La, C. Hobbs, R. Garcia, J. Baker, B. E. White, and P. Tobin. Impact of deposition and annealing temperature on material and electrical characteristics of ald hfo<sub>2</sub>. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(10) :F220–F227, January 2004.

- [17] M. Gerardin. *Compte Rendu de l'Academie des Sciences*, 53 :727, 1861.
- [18] I. A. Blech and E. S. Meieran. Direct transmission electron microscope observation of electrotransport in aluminum thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 11(8) :263–266, October 1967.
- [19] J.R. Black. Electromigration failure modes in aluminum metallization for semiconductor devices. *Proceedings of the IEEE*, 57(9) :1587–1594, 1969.
- [20] P S Ho and T Kwok. Electromigration in metals. *Reports on Progress in Physics*, 52(3) :301–, 1989.
- [21] Hongkun Park, Andrew K. L. Lim, A. Paul Alivisatos, Jiwoong Park, and Paul L. McEuen. Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration. *Appl. Phys. Lett.*, 75(2) :301–303, July 1999.
- [22] Stéphanie Girod. *Vers la mesure de nano-objets uniques, réalisation de nanogaps par électromigration*. PhD thesis, Institut Jean Lamour, Université de Nancy, 2012.
- [23] D. R. Strachan, D. E. Smith, D. E. Johnston, T.-H. Park, Michael J. Therien, D. A. Bonnell, and A. T. Johnson. Controlled fabrication of nanogaps in ambient environment for molecular electronics. *Appl. Phys. Lett.*, 86(4) :043109–3, January 2005.
- [24] G. Esen and M. S. Fuhrer. Temperature control of electromigration to form gold nanogap junctions. *Appl. Phys. Lett.*, 87(26) :263101–3, December 2005.
- [25] K. O'Neill, E. A. Osorio, and H. S. J. van der Zant. Self-breaking in planar few-atom au constrictions for nanometer-spaced electrodes. *Appl. Phys. Lett.*, 90(13) :133109–3, March 2007.
- [26] M. L. Trouwborst, S. J. van der Molen, and B. J. van Wees. The role of joule heating in the formation of nanogaps by electromigration, 2006.
- [27] Thiti Taychatanapat, Kirill I. Bolotin, Ferdinand Kuemmeth, and Daniel C. Ralph. Imaging electromigration during the formation of break junctions. *Nano Lett.*, 7(3) :652–656, February 2007.