



Projet de Recherche

LÉO FRIEDRICH, PAUL NOËL, LUCA PANAT, FÉLIX PIÉDALLU

TUTEUR : FRANK BALESTRO

Table des matières

1	État de l'art	1
1.1	L'idée d'une électronique moléculaire	1
1.2	Le premier transistor moléculaire	1
1.3	De nouvelles molécules : vers la spintronique moléculaire	1
2	Aspects théoriques	3
2.1	Le testeur sous pointes et ADWin	3
2.2	Le fullerène	4
2.3	L'électromigration	4
2.4	Le blocage de Coulomb	5
3	Réalisation de l'expérience	7
3.1	La réalisation des circuits en salle blanche (faite en amont par Mr Balestro)	7
3.2	Le dépôt de Fullerène	7
3.3	Une expérience à 4.2K grâce à l'hélium liquide	8
3.4	Comment effectuer les mesures	8
4	Résultats obtenus	9
4.1	Électromigration	9
4.2	Observation du blocage de Coulomb	9
4.3	Quelques cas particuliers	9
5	Aller plus loin ? Vers de nouvelles expériences...	10
5.1	Une expérience à 20mK	10
5.2	Vers l'informatique quantique ?	10

Résumé

L'équipe avec laquelle s'est effectuée notre projet de recherche est l'équipe Nanospintronique et Transport Moléculaire de l'institut Louis Néel. Et c'est en particulier Franck Balestro qui nous a encadré lors de l'expérience et en amont de celle-ci.

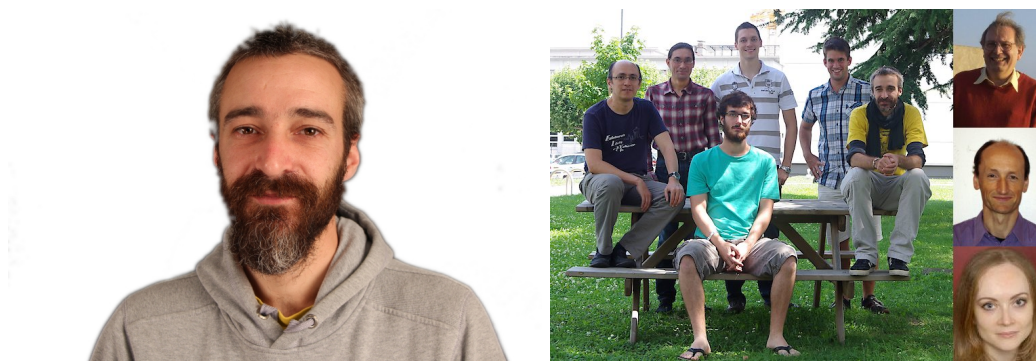


FIGURE 1 – Frank Balestro et l'équipe NanoSpin

L'équipe travaille à la manipulation et à la lecture de spins nucléaires uniques, c'est à dire de relier le monde quantique au monde macroscopique et permettre à terme l'avènement de l'informatique quantique. Pour ce faire ils utilisent des molécules ayant des propriétés spécifiques : les aimants moléculaires, d'excellents candidats pour le stockage et le traitement de l'information quantique.^[1] Les molécules étant de plus de très petite taille comparativement aux dimensions des transistors utilisés en électronique classique, elles pourraient permettre d'améliorer la densité des circuits. Pour résumer et comme le dit Franck Balestro l'objectif de l'équipe est "de créer l'électronique du futur avec des molécules"^[2].

Les enjeux sont donc immenses, particulièrement dans un contexte où la réduction des dimensions des transistors devient de plus en plus problématique et où le besoin en puissance de calcul de nos ordinateurs devient de plus en plus important ; une "nouvelle électronique" peut être la solution.

Pour notre part nous avons réalisé un transistor à molécule unique à l'aide de fullerène. Une telle molécule ne possède pas de propriété particulière mais permet de comprendre le fonctionnement général des transistors à molécule unique. Historiquement, c'est la toute première molécule utilisée pour ce type de réalisation en 2000 par l'équipe de Park.

Chapitre 1

État de l'art

1.1 L'idée d'une électronique moléculaire

C'est en 1974 que l'idée d'utiliser des molécules uniques dans la fabrication de composants électroniques est apparue, lors d'un séminaire tenu par Arie Aviram et Mark Ratner.

Cette date peut être considérée comme la naissance de ce que l'on appelle l'électronique moléculaire. Le but étant à la fois de permettre d'aller encore plus loin dans la miniaturisation des composants en microélectronique mais aussi d'adopter une technique de fabrication basée sur l'auto-organisation de petites molécules en structure complexe : technique dite "bottom-up".

1.2 Le premier transistor moléculaire

Mais en 1974, on est encore loin de l'utilisation concrète de molécules uniques dans l'électronique, et il faudra attendre 1995 pour que la première mesure de courant à travers une molécule unique soit réalisée à l'aide d'un microscope à effet tunnel (STM).

De nombreuses autres expériences vont suivre, et en 1997 apparaît la technique de "break junction" qui consiste à effectuer la cassure d'un pont métallique sur substrat flexible en pliant le substrat. On peut alors sans STM mesurer les caractéristiques de molécules uniques, et caractériser l'influence de la taille du gap. Mais on n'a toujours pas de grille pour pouvoir permettre l'utilisation comme transistor.

Ce n'est qu'en 2000 que J.W. Park et son équipe utiliseront une technique d'électromigration¹ pour permettre la fabrication du premier transistor à molécule unique avec une molécule de fullerène C_{60} . D'autres groupes vont alors utiliser cette même technique en utilisant d'autres molécules et leurs propriétés, et en particulier des aimants moléculaires (SMM) pour leurs propriétés liées au spin. Mais aussi en mettant en place des expériences qui permettront d'effectuer les mesures à quelques milliKelvins.

1.3 De nouvelles molécules : vers la spintronique moléculaire

En 2006 l'utilisation de SMM débute afin de permettre la réalisation de dispositifs de spintronique moléculaire. Les équipes de H.S.J Van der Sant (à Cornell) et D.C. Ralph (à Delft) vont étudier tout d'abord l'aimant moléculaire le plus fameux, Mn_{12} , mais les résultats sont peu satisfaisants et la première réalisation d'un véritable dispositif de spintronique moléculaire est réalisée à Delft par l'équipe de Ralph en 2008 à l'aide d'une molécule de $N@C_{60}$ (atome d'azote piégé dans une molécule de fullerène). Il est possible avec une telle molécule de retrouver dans les mesures de transport ses propriétés magnétiques. Cependant cette molécule n'est pas un aimant moléculaire, et il est impossible donc de se servir des propriétés quantiques liées au magnétisme moléculaire. Les équipes vont donc se tourner vers d'autres aimants moléculaires notamment Fe_4 (à Delft), Ni_4 (à Cornell)...etc et la molécule $TbPc_2$ (molécule organique avec un atome de Terbium) à l'institut Louis Néel dans l'équipe

1. Nous présentons plus en détail l'électromigration dans une partie dédiée.

FIGURE 1.1 –

de Franck Balestro. L'aimant moléculaire TbPc_2 utilisée dans un transistor à molécule unique a permis de réaliser la lecture électrique et la manipulation quantique d'un spin nucléaire unique.

Chapitre 2

Aspects théoriques

2.1 Le testeur sous pointes et ADWin

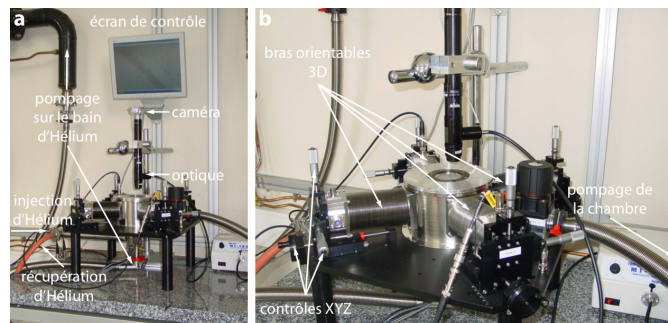


FIGURE 2.1 –

Photo disponible à <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00456601v2/document>

Pour réaliser l'électromigration, on a besoin du testeur sous pointes qui, grâce à ses quatre bras orientables supportant les pointes, permet d'imposer une rampe de tension et de mesurer simultanément la conductance. Le testeur sous pointe possède un accès optique permettant de connecter rapidement les échantillons et de les refroidir à 4,2K. Notons que le contact est moins bon qu'avec des microsoudures.

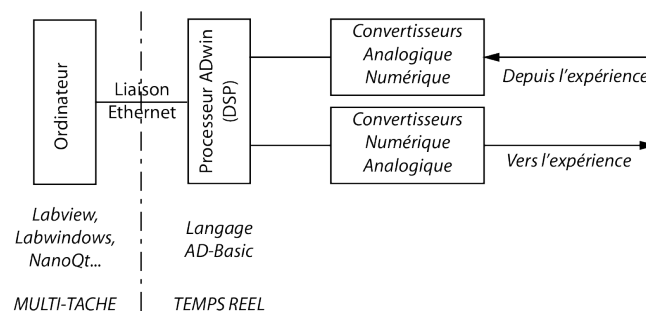


FIGURE 2.2 –

Schéma disponible à <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00456601v2/document>

On doit disposer d'une électronique de mesure en temps réel et d'une détection synchrone : c'est le rôle d'ADWin.

La première partie constituant ADWin est l'ordinateur permettant le stockage des données et l'interface graphique. Vient ensuite le processeur propre à ADWin qui garantit la répétition de suites d'instructions toutes les 3,3ns. Ceci est une nécessité car un OS (multitâche) ne pourrai garantir

une base de temps inférieur à 10ms et compromettrai le résultat de l'électromigration. Enfin les convertisseurs génèrent et reçoivent les signaux expérimentaux.

Un des autres avantages d'ADWin est la diminution du bruit. En incrémentant bit par bit des rampes de mesures (tension, courant) et grâce à la très petite base de temps du système on peut balayer des plages entières de (tension, courant, charges) en des temps très faible et obtenir une très bonne précision.

2.2 Le fullerène

Les fullerènes sont des molécules composées de carbone d'un nanomètre de diamètre. Leur découverte en 1985 a donné lieu au prix Nobel de chimie 1996 et à toute une nouvelle classe de matériau massique. Le fullerène utilisé est le C_{60} , une molécule très simple de la forme d'un ballon de football.

FIGURE 2.3 – Structure de la molécule de Fullerène

On dépose le fullerène C_{60} avant l'étape d'électromigration et on espère qu'une molécule tombe dans le gap créé sur le nanofil d'or. La probabilité d'occurrence est plus importante que si l'on essaye de déposer une molécule dans un gap préexistant. On essaye d'avoir des molécules uniques de C_{60} plutôt que des agrégats car la molécule unique présente une énergie de charge plus importante et un couplage à l'environnement moins fort gage de stabilité. Une dilution dans le toluène permet de caractériser si une solution est composée de molécule unique (couleur jaune) ou d'agrégats (couleur violette).

2.3 L'électromigration

L'électromigration est un phénomène bien connu en microélectronique. Il s'agit d'un transport de matière observé dans les métaux traversés par de fortes densités de courant ; c'est une cause d'endommagement des interconnexions métalliques et donc de fiabilité dans les circuits intégrés.[8] Ce phénomène est néfaste pour la microélectronique "classique", mais son utilisation est très intéressante pour la réalisation de transistors à molécule unique. En effet il faut que la molécule soit reliée à un dispositif métallique macroscopique et donc que les électrodes (source-drain) soient séparées d'une distance nanométrique proche de la taille de la molécule ; ce qui est impossible par des méthodes de nanofabrication limitées à environ 10nm de résolution, alors qu'une résolution inférieure est possible grâce à l'électromigration.[9]

Intéressons-nous maintenant à la description théorique de l'électromigration, "mise en mouvement des atomes par un métal causée par l'application d'un champ électrique". La force de transport peut être notée :

$$\vec{F} = eZ^* \vec{E}$$

où le terme Z^* se décompose en deux parties, l'une modélisant l'effet du champ électrostatique, l'autre le "vent des électrons" qui transmettent leurs mouvements aux ions.

$$Z^* = Z_{\text{électrostatique}} + Z_{\text{vent}}$$

Dans les métaux c'est principalement le vent d'électrons qui est responsable du transport, ainsi le transport de matière a lieu dans le sens de circulation des électrons.[10]

Il faut maintenant pouvoir suivre l'électromigration pour pouvoir réaliser un nanogap, cela est possible grâce à une mesure en temps réel de la conductance (ou la résistance) à l'aide d'ADWin.

Au cours de l'électromigration, les propriétés de conduction vont évoluer et on peut distinguer deux régimes de conduction :

Le régime diffusif, lorsque le libre parcours moyen ($L_m \simeq 10nm$) est inférieur aux dimensions du nanofil

Le régime ballistique, lorsque le libre parcours moyen est supérieur aux dimensions du nanofil

Or dans le cas du régime balistique, d'après la formule de Landauer Buttiker, la conductance est un multiple du quantum de conductance :

$$G = G_0 \sum_{n=1}^N T_n \quad \text{où} \quad G_0 = \frac{2e^2}{h} = 77.5\mu S$$

avec les T probabilités de transmission pour les N canaux de conduction.

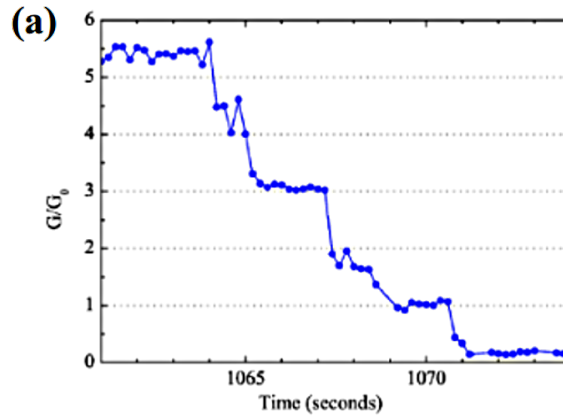


FIGURE 2.4 –

Photo disponible à <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00515127/document>

On en déduit ainsi que si $G < G_0$ ou $R > R_0$, il n'y a plus de canaux de conduction et donc qu'on a créé un nanogap. Il suffit donc de stopper l'électromigration à cette limite de conductance dans un temps très court de l'ordre de la microseconde ce qui est possible grâce à l'électronique temps réel. [11]

En réalité on stoppera plutôt notre expérience à $R > 2R_0$ qui expérimentalement assure de meilleurs résultats.

2.4 Le blocage de Coulomb

On considère un îlot quantique, placé entre 3 électrodes : le drain, la source et la grille. Le drain et la source sont séparés de l'îlot par des jonctions tunnels. On note V_d , V_s et V_g respectivement les tensions de drain, source et grille. De plus, on note N le nombre d'électrons à l'intérieur de l'îlot.

FIGURE 2.5 –

L'îlot possède donc une énergie électrostatique E_c .

Ainsi, il va falloir apporter de l'énergie à un électron pour pouvoir le faire rentrer dans l'îlot Quantique. Si $V_{sd} > 0$, il va être plus simple d'injecter un électron dans l'îlot depuis la source plutôt que depuis le drain. Une fois l'électron apporté dans l'îlot, on modifie l'énergie à l'intérieur de l'îlot,

ce qui va rendre plus difficile l'entrée d'un nouvel électron (on passe de N à $N+1$). Cette variation d'énergie doit être négative si l'on veut continuer à rentrer des électrons :

$$\Delta E = \frac{e}{C_1 + C_2 + C_G} \left((N + \frac{1}{2})e - C_G V_G - C_2 V_D \right)$$

ce qui donne la condition :

$$V_D > (N + \frac{1}{2}) \frac{e}{C_2} - \frac{C_G}{C_2} V_G$$

De manière analogue, si $V_{sd} > 0$, il va être plus facile de sortir un électron de l'îlot par le drain que par la source (on passe de N à $N-1$). On va cette fois ci avoir une variation d'énergie positive si l'on veut arrêter de rentrer des électrons dans l'îlot :

$$\Delta E = \frac{e}{C_1 + C_2 + C_G} \left(-(N + \frac{1}{2})e + C_G V_G - (C_1 + C_G) V_D \right)$$

(car il va être plus simple de rentrer un nouvel électron). Cette variation va donner la condition :

$$V_D > -(N + \frac{1}{2}) \frac{e}{C_1 + C_G} + \frac{C_G}{C_1 + C_G} V_G$$

De même, on refait les mêmes raisonnements pour $V_{sd} < 0$. Dans ce cas, il sera plus simple de rentrer un électron dans l'îlot à partir du drain et d'en sortir un à partir de la source. On obtient deux nouvelles conditions similaires au cas où $V_d > 0$:

$$V_D < -(N + \frac{1}{2}) \frac{e}{C_1 + C_G} + \frac{C_G}{C_1 + C_G} V_G$$

$$V_D < (N + \frac{1}{2}) \frac{e}{C_2} - \frac{C_G}{C_2} V_G$$

À présent, on peut visualiser les diamants de Coulomb et les domaines de blocage de Coulomb quand on trace les droites dans le plan (V_{sd}, V_g) . Quand on est sur une droite, on a dans l'îlot N électrons. Ces droites coupent l'espace (V_{sd}, V_g) en 2 demi-plans avec chacun une certaine condition (impossibilité de faire transiter un électron par la source ou le drain par exemple).

FIGURE 2.6 –

Quand on est à l'intérieur d'un de ces diamants, nous ne pouvons plus faire circuler d'électrons dans l'îlot. Quand nous sommes au-dessus ou en dessous d'un de ces diamants, il y a possibilité de faire rentrer puis sortir un électron un par un.

Il y a ainsi des pics de conductance pour certaines valeurs de tension de grille lorsque la dégénérescence entre les états de charges N et $N+1$ est atteinte. On appelle ces pics, pics de Coulomb.

Notre molécule unique de fullerène peut effectivement être considérée comme un point quantique, de par sa géométrie et sa taille. En effet elle est d'une taille de l'ordre d'un nanomètre, taille comparable à la longueur d'onde de Fermi ; il est donc raisonnable de penser que les électrons sont localisés dans les trois dimensions de l'espace.

Chapitre 3

Réalisation de l'expérience

3.1 La réalisation des circuits en salle blanche (faite en amont par Mr Balestro)

La réalisation des fils d'or a pris plusieurs semaines ; c'est pourquoi Frank Balestro les avait déjà réalisés en salle blanche, au CNRS, avant l'expérience. Nous avons donc commencé la journée avec 3 plaques de Al_2O_3 , avec chacune 4 groupes de 12 transistors non formés.

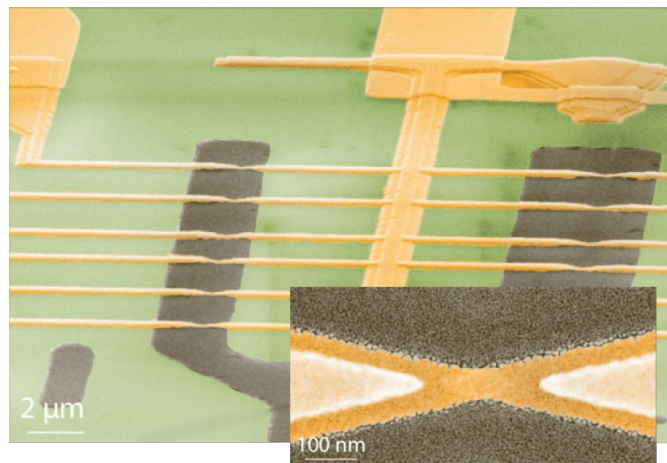


FIGURE 3.1 – Un groupe de transistors avec grille et source communes

3.2 Le dépôt de Fullerène

Nous sommes donc allés en salle blanche afin de déposer sur ces plaques le Fullerène, en solution de Toluène. Cette solution, conservée dans un frigo, est parfaitement inerte, ce qui nous autorise à la conserver très longtemps : celle que nous avons utilisée date de 2009 et est encore utilisable.

Le dépôt se fait à l'aide d'une micropipette, et sous hotte aspirante afin d'éviter toute inhalation de fullerène. La solution est assez faible en agrégats, et ceux qui ont pu se former se trouvent essentiellement à la surface et au fond de la solution. Nous sommes donc allés récupérer la solution au milieu du bécher.

Le dépôt de fullerène n'a pas besoin d'être quantitativement : 3 gouttes de solution par plaque sont suffisantes pour obtenir une probabilité acceptable qu'une molécule se glisse dans le nanogap après électromigration.

Enfin, nous avons laissé s'évaporer le Toluène.

3.3 Une expérience à 4.2K grâce à l'hélium liquide

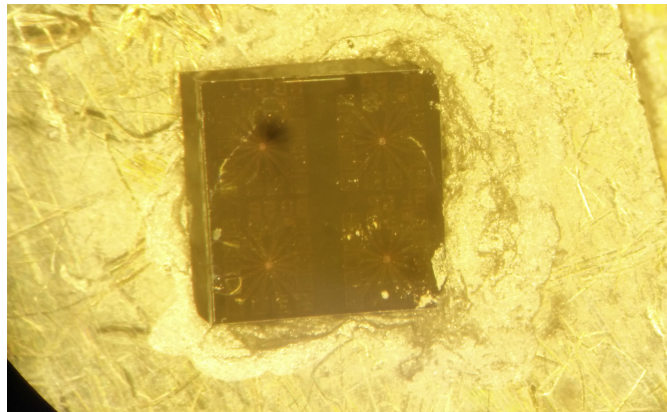


FIGURE 3.2 – Une plaque "collée" sur le plateau métallique

3.4 Comment effectuer les mesures

Chapitre 4

Résultats obtenus

4.1 Électromigration

4.2 Observation du blocage de Coulomb

4.3 Quelques cas particuliers

Chapitre 5

Aller plus loin ? Vers de nouvelles expériences...

5.1 Une expérience à 20mK

5.2 Vers l'informatique quantique ?

Bibliographie

- [1] Page de l'équipe NanoSpin. <http://neel.cnrs.fr/spip.php?rubrique51>.
- [2] Interview de Franck Balestro site UJF. <https://www.ujf-grenoble.fr/node/8357>.