

Les briques élémentaires des matériaux du futur

Une approche développée pour fabriquer des nanocomposants consiste à assembler la matière atome par atome ou molécule par molécule pour construire des nano-objets qui seront ensuite intégrés dans des systèmes plus complexes. Parmi ces briques élémentaires, les nanotubes de carbone sont dotés d'une structure et de propriétés



exceptionnelles qui en font des nano-objets de choix pour de multiples applications. Les nanocristaux semi-conducteurs fluorescents, dont l'avantage réside dans la possibilité de faire varier les longueurs d'onde d'émission avec la taille des particules, devraient avoir de larges applications en biologie ou en opto-électronique. Les nanofils suscitent, quant à eux, un grand intérêt tant à cause de leurs propriétés physiques originales que de leurs applications potentielles en opto- et microélectronique.

Nanotubes de carbone déposés sur un substrat de silicium.

Les nanotubes de carbone, stars de la recherche

La découverte inattendue de nano-objets tels que les molécules de fullerène en 1985 et les nanotubes de carbone en 1991 a eu un impact très important dans la communauté scientifique et dans la prise de conscience de l'énorme potentiel industriel des nanotechnologies. Structures à la fois robustes, légères et souples, les nanotubes de carbone possèdent des propriétés mécaniques et électriques remarquables qui offrent de nombreuses potentialités d'applications et laissent envisager une industrialisation dans un avenir proche. Ils constituent un champ de recherches très actif.

Jusqu'en 1985, les seules formes cristallines connues de carbone pur étaient le graphite et le diamant. Après cette date, cette situation a été profondément modifiée avec la découverte par Harold W. Kroto (Université du Sussex, Grande-Bretagne), Richard E. Smalley et Robert F. Curl Jr. (Université de Rice,

États-Unis) d'une nouvelle forme d'organisation du carbone, la molécule C_{60} , constituée de soixante atomes de carbone répartis sur les sommets d'un polyèdre régulier à facettes hexagonales et pentagonales. Ils ont obtenu le prix Nobel de chimie en 1996 pour ces travaux. Cette molécule fut nommée *buckminsterfullerene* en

honneur au dôme géodésique réalisé par l'architecte Buckminster Fuller pour l'exposition universelle de Montréal en 1967. Cependant, ce n'est qu'en 1991 que Sumio Iijima (NEC, Tsukuba, Japon), en observant au microscope électronique un sous-produit de synthèse de C_{60} , découvrit les nanotubes de carbone. Il décrit pour la première fois les nanotubes comme étant des objets de forme tubulaire et creuse de dimension **nano-métrique** en diamètre et de longueur **micrométrique**. Les nanotubes peuvent être fabriqués par évaporation de carbone, du graphite le plus souvent, avec un arc électrique ou au moyen d'un laser dans une atmosphère d'hélium ou d'argon. Cependant, dans les premiers temps, la température élevée nécessaire au procédé limitait l'obtention d'une grande quantité de matériau. Différentes méthodes de synthèse spécifiques ont alors été mises au point et ont permis l'étude en laboratoire de la structure et des propriétés physiques et chimiques de ces objets. Ces recherches ont pris un essor extraordinaire tant sont spectaculaires à la fois la structure des nanotubes et leurs propriétés dans différents domaines allant de la mécanique à la nanochimie, en passant par la nanoélectronique. Dans cet article seront rappelées les caractéristiques fondamentales de ces nano-objets en présentant leur diversité structurale et l'origine de leurs propriétés électroniques exceptionnelles. Puis quelques illustrations de leurs potentialités en nanoélectronique seront données.

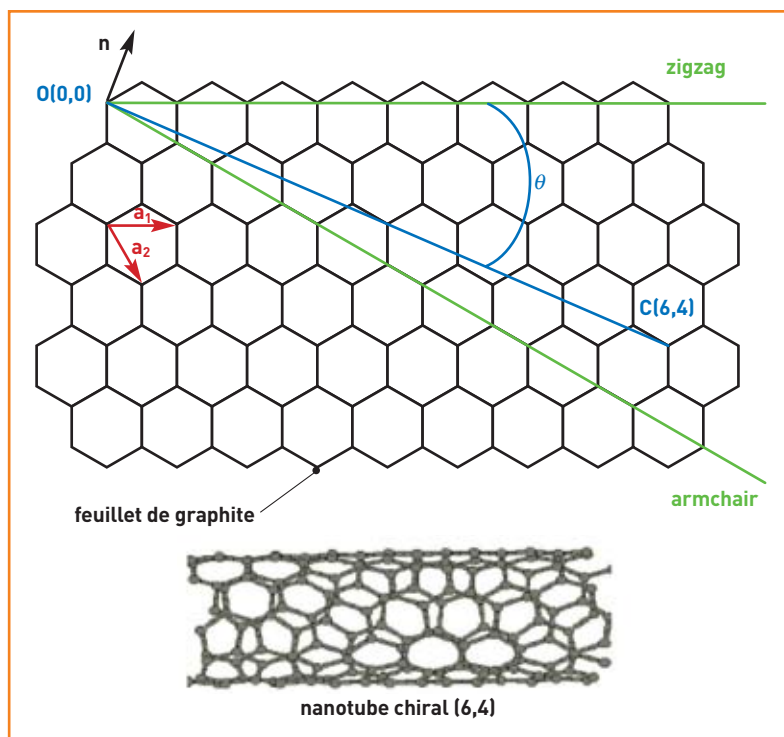
L'importance de leur géométrie

Les nanotubes de carbone sont constitués de feuillets de graphite enroulés sur eux-mêmes de façon à former des cylindres, et fermés aux deux extrémités par deux demi-fullerènes. En fonction du nombre de couches successives, il faut distinguer deux catégories : les systèmes dits monoparois (SWNT, *single-walled nanotube*), qui ne comportent qu'un feuillet et pourraient constituer les briques élémentaires d'une nanoélectronique fondée sur les nanotubes, et les nanotubes multiparois (MWNT, *multi-walled nanotube*), qui sont des systèmes plus complexes capables de contenir plusieurs dizaines de feuillets concentriques. Ces nanotubes ont des diamètres de 2 à 30 nm pour une longueur susceptible d'atteindre plusieurs micromètres.

La géométrie des nanotubes est fondamentale, car elle détermine la plupart de leurs propriétés physiques. Pour mieux appréhender l'origine de cette topologie particulière, considérons une feuille de graphite (figure 1). Étant donné deux points équivalents O et C du réseau hexagonal, découpons la bande définie par les droites passant par ces deux points et perpendiculaires à OC. En faisant coïncider, par enroulement bord à bord de cette bande, les points O et C, un nanotube est obtenu. Caractérisé par les coordonnées (n,m) du point C dans la base (a_1, a_2) du réseau hexagonal, ce nanotube aura pour axe le vecteur n orthogonal à OC. n et m , appelés les *indices chiraux* du nanotube, définissent son hélicité. Les scientifiques préfèrent parfois donner les valeurs du diamètre d et de l'angle chiral θ , qui sont reliés à n et m . Les SWNTs sont classés en trois familles suivant leurs propriétés de symétrie : nanotubes "zigzag" pour $m=0$, "armchair" pour $n=m$, et enfin "chiraux" dans les autres cas.



Réacteur Centura, installé au CEA/Grenoble, dédié à la croissance à grande échelle de nanotubes de carbone par le procédé CVD (Chemical Vapor Deposition, dépôt chimique en phase vapeur).



Des propriétés mécaniques exceptionnelles

Pour les SWNTs, le matériau obtenu présente des propriétés mécaniques très intéressantes. Il est environ 100 fois plus résistant, 6 à 7 fois plus rigide et 6 fois plus léger que l'acier. Imaginons un cylindre dont le diamètre extérieur est de 10 cm et la paroi d'épaisseur 4 cm, reliant deux murs distants de 2 m. Si ce cylindre était aussi rigide qu'un nanotube 10 millions de fois plus petit, alors, sous un poids de 1 000 tonnes, il ne fléchirait en son centre que de 1 cm ! Les nanotubes de carbone sont également très résistants à la rupture car, pliés avec un angle de 70° , ils ne rompent pas et, en plus, reprennent leur forme initiale, étant donné leurs propriétés élastiques exceptionnelles.

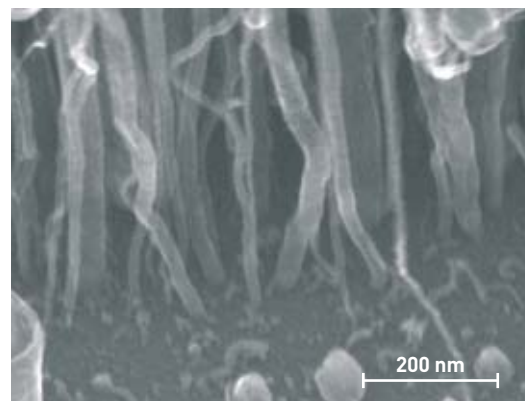
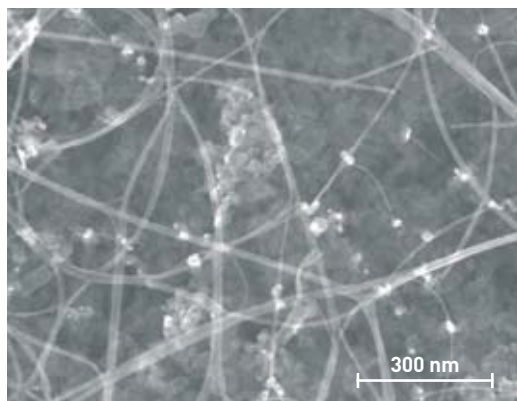
Des propriétés électroniques remarquables

Les propriétés électriques dépendent étroitement de la géométrie du nanotube, définie par les indices chiraux n et m . Selon l'arrangement des atomes le long de la circonférence, il est possible d'obtenir un

Figure 1. Construction géométrique d'un nanotube de carbone à partir du plan d'un monofeuillet de graphite (graphène) : exemple du nanotube (6,4). Les indices chiraux (6,4) sont les coordonnées du vecteur OC dans la base (a_1, a_2) du réseau du graphène. Après enroulement bord à bord de la bande de graphène perpendiculaire à OC et de largeur OC, un nanotube chiral (6,4) est obtenu (en bas). Sont aussi représentées les directions du vecteur OC pour les tubes "zigzag" et "armchair", qui sont non chiraux.



Observations au microscope électronique à balayage de nanotubes de carbone sur un support de silicium, dont la croissance a été réalisée dans le réacteur Centura (x 100 000 à gauche et 150 000 à droite).



matériau conducteur ou bien **semi-conducteur**. Les nanotubes de carbone sont à ce jour les seuls matériaux connus à posséder ce comportement. L'étude théorique des propriétés électroniques des SWNTs prédit qu'ils sont métalliques lorsque $(n - m)$ est multiple de 3, alors que dans le cas contraire, la structure électronique des nanotubes présente un **gap** d'énergie, et le système se comporte comme un semi-conducteur (encadré). Le **gap** des nanotubes semi-conducteurs est inversement proportionnel à leur diamètre, ce qui le rend assez facilement contrôlable. Typiquement, un nanotube semi-conducteur de diamètre d'environ 1,4 nm présente un **gap** de près de 0,6 eV. Pour l'étude expérimentale des propriétés électroniques de ce type de système moléculaire, le microscope à effet tunnel (STM) se révèle l'un des outils les plus puissants (voir *Les microscopies à sonde locale: contact et manipulation*). Les prévisions théoriques sur les propriétés électroniques des nanotubes de carbone ont été confirmées par des études de spectroscopie tunnel en champ proche (STS). Dans cette technique expérimentale, le **courant tunnel** I est mesuré en fonction de la tension de polarisation V_{bias} appliquée entre la pointe et le substrat (encadré G, *L'effet tunnel, un phénomène quantique*, p. 94). Si un système moléculaire est situé entre la pointe et le substrat, la **conductance** différentielle dI/dV est proportionnelle à la densité d'états électronique locale de ce système. Dans le cas des nanotubes, la présence ou non d'un **gap** ainsi que les pics dans la densité d'états (singularités de Van Hove dues au confinement **quantique** le long de la circonférence) ont été clairement observés expérimentalement. La figure 2 représente l'image STM d'une jonction de deux nanotubes d'hélicités diffé-

rentes, obtenue par le groupe de Charles M. Lieber (Université de Harvard, États-Unis). La **résolution** très fine de ces images a permis de déterminer l'hélicité des deux tronçons, (22,-5) et (21,2), et donc de prédire que le premier est métallique et le second semi-conducteur. Ces prédictions sont confirmées par les spectres STS (densités d'états électroniques locales) mesurés sur chacun des tronçons (figure 2b) : une **bande interdite** de 0,45 eV est observée pour le nanotube (21,2).

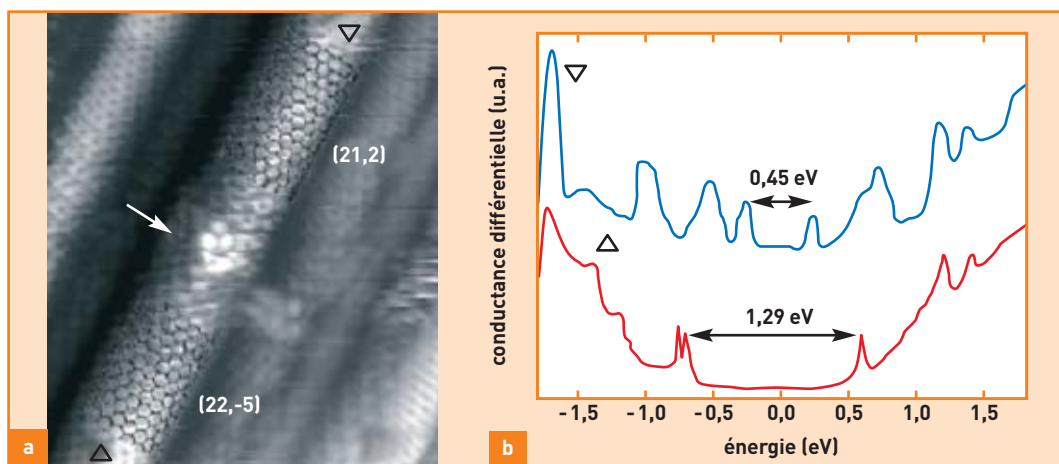
Des jonctions intramoléculaires idéales comme transistor

L'hélicité du nanotube détermine, comme cela a été vu précédemment, son caractère métallique ou semi-conducteur. La figure 2 montre qu'il existe expérimentalement des jonctions de nanotubes d'hélicités différentes, même si l'opérateur ne sait pas encore contrôler leur apparition au cours d'une synthèse. Au niveau théorique, il est possible de prédire tous les couples de nanotubes aptes à former une jonction chimiquement stable. Par exemple, l'introduction d'une paire pentagone-heptagone dans le réseau hexagonal peut faire passer d'un nanotube (n,m) à un nanotube $(n\pm 1, m\pm 1)$. Des jonctions intramoléculaires semi-conducteur(1)/semi-conducteur(2), comme par exemple (10,0)/(11,0), ou métal/semi-conducteur, tel (8,0)/(7,1), sont ainsi susceptibles d'être créées. La jonction représentée sur la figure 2 nécessite théoriquement 3 paires pentagone-heptagone disposées le long de la circonférence, mais l'image STM n'a pas une résolution suffisante dans cette zone pour observer l'un de ces défauts structuraux.

Figure 2.

En a, image en microscopie à effet tunnel d'une jonction intramoléculaire entre un nanotube métallique (22,-5) et un nanotube semi-conducteur (21,2). La flèche repère la jonction entre les deux nanotubes, mal résolue à l'échelle atomique. Des réseaux hexagonaux noirs ont été superposés à l'image, de manière à déterminer les hélicités.

En b, mesures de spectroscopie tunnel locale donnant la densité d'états électronique sur les tronçons métallique (courbe du bas) et semi-conducteur (courbe du haut) [d'après T. ODOM, J. HUANG et C. LIEBER, "STM studies of single-walled carbon nanotubes", *J. Phys.: Condens. Matter*, 14, R145-R167, 2002].



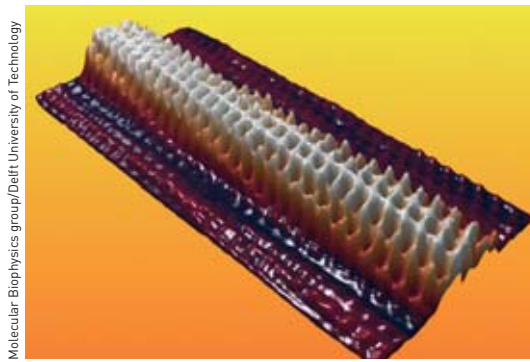
Ces constructions théoriques peuvent être généralisées au cas de doubles jonctions métal/semi-conducteur/métal qui constituent des hétérojonctions idéales pour fabriquer des **transistors à effet de champ** (figure 3). Ces hétérojonctions pourraient s'avérer être des transistors intramoléculaires de dimensions ultimes et présenter des caractéristiques très intéressantes. La figure 4 montre la conductance de l'hétérojonction particulière schématisée sur la figure 3 en fonction de l'énergie d'injection des charges. Pour des longueurs de **canal** semi-conducteur trop courtes ($L < 3$ nm), le système n'est pas capable de fonctionner comme un transistor à cause d'un courant tunnel non négligeable à toutes énergies. Pour $L > 5$ nm, l'injection de charges est correctement bloquée dans la zone d'énergie du *gap*, et l'hétérojonction peut donc être utilisée en fonctionnement de type transistor.

Des applications potentielles en nanoélectronique

Une autre caractéristique importante du transport de charges dans les nanotubes est la faible sensibilité au désordre, ce qui résulte dans des libres parcours moyens au-delà du **micron**. Ceci permet d'obtenir de très bons conducteurs de charges **ballistiques** et aussi des transistors à effet de champ, basés sur des nanotubes semi-conducteurs agissant en régime balistique.

Ainsi, en raison de leur petit diamètre et de leurs propriétés électriques, les nanotubes de carbone apparaissent comme le matériau idéal pour remplacer les conducteurs et les semi-conducteurs contenus dans les **circuits intégrés** actuels. Avec les nanotubes, il serait par exemple possible de disposer un plus grand nombre de transistors sur un même circuit intégré et donc d'augmenter considérablement la puissance des puces utilisées dans les ordinateurs et les téléphones cellulaires. Il n'en fallait pas plus aux laboratoires de recherche et à l'industrie des circuits intégrés pour s'engager dans une course effrénée vers la construction de composants électroniques à base de nanotubes de carbone. Cette solution de rechange à la miniaturisation des circuits intégrés à base de **silicium** – qui est sur le point d'atteindre ses limites technologiques – constitue le début de l'ère des nanocircuits moléculaires.

En 1998, le premier transistor moléculaire constitué d'un nanotube de carbone monoparoi semi-conducteur a été fabriqué dans le groupe de Cees Dekker à l'Université de Delft (Pays-Bas). Le nanotube est connecté à deux **électrodes** métalliques et soumis à l'influence d'une **grille électrostatique**. Cette grille permet de décaler les **bandes d'énergie** du nanotube jusqu'à aligner la **bande de valence** ou la **bande de conduction** avec le **niveau de Fermi** imposé par les électrodes, autorisant ainsi le passage du courant. D'autres groupes expérimentaux comme celui de Phaedon Avouris (IBM T.J. Watson Center, États-Unis) ou celui de Hongjie Dai



Structure en 3D d'un nanotube de carbone, obtenue à partir d'images en microscopie à effet tunnel. Le microscope à effet tunnel est un outil très puissant pour étudier les propriétés électroniques de ces nano-objets.

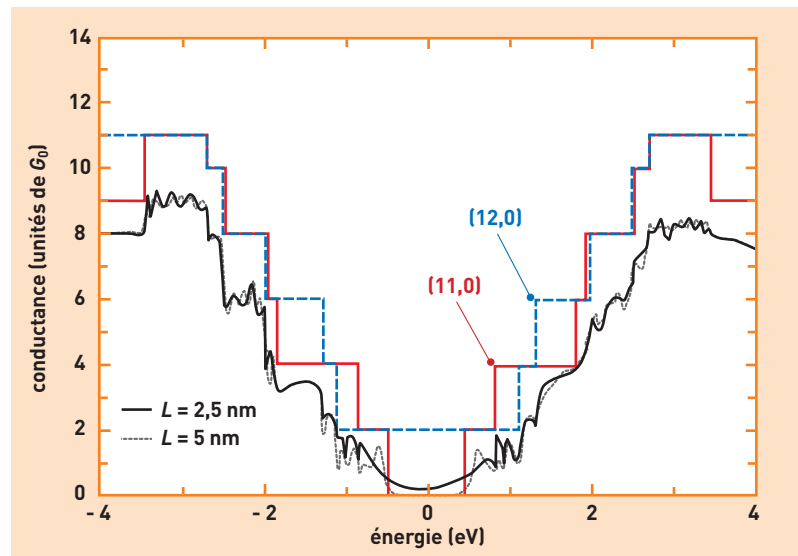


Figure 4. Conductance en fonction de l'énergie de l'hétérojonction intramoléculaire métal (12,0)/semi-conducteur (11,0)/métal (12,0) pour une longueur L du canal semi-conducteur de 2,5 nm (trait plein) et 5 nm (pointillé). Si le système est électriquement neutre (non soumis à une grille), le **niveau de Fermi** se trouve à $E = 0$ et la conductance est nulle pour L supérieur à 5 nm environ, car la **barrière tunnel** constituée par le tube semi-conducteur devient trop large. La conductance des tronçons métallique (pointillé bleu) et semi-conducteur (trait rouge) est aussi représentée. L'unité de l'axe des ordonnées est le **quantum** de conductance : $G_0 = 2e^2/h = (12,9 \text{ k}\Omega)^{-1}$.

(Université de Stanford, États-Unis) ont rapidement construit des transistors basés sur le même principe. Suivant la nature des électrodes de contact et les caractéristiques des nanotubes semi-conducteurs, le diamètre en particulier, les transistors à effet de champ à base de nanotubes peuvent se comporter soit comme des **transistors MOSFET** classiques avec des contacts dits "ohmiques", soit comme des **transistors de type Schottky**, où les mécanismes d'injection de charges à l'interface métal/nanotube dominent les caractéristiques courant-tension du dispositif. Par "contact ohmique", il faut entendre que la **barrière tunnel** aux interfaces est suffisamment petite et fine pour que le franchissement par **effet tunnel** (encadré G, *L'effet*



Figure 3. Schéma d'une jonction intramoléculaire métal/semi-conducteur/métal dont la stabilité est prédite théoriquement. Les hélicités des tronçons sont respectivement (12,0), (11,0) et (12,0).

Modélisation théorique et simulation numérique des nano-objets

Les nanotechnologies peuvent largement bénéficier des apports de la simulation numérique à une échelle où il est difficile de tout mesurer. Le physicien américain Richard P. Feynman stigmatisait, dès le début des années 1980, les potentialités de la simulation numérique des équations de la **physique quantique** pour approfondir la connaissance et le contrôle du monde à l'échelle **nanométrique**. Les méthodes dites "premiers principes" ou **modèle *ab initio*** s'appuient sur la résolution des équations fondamentales de la mécanique quantique à partir de la seule connaissance des positions **atomiques** (approximatives). Ces approches basées notamment sur la **théorie de la fonctionnelle de densité** offrent une bonne description des propriétés structurales et électroniques des **nanostructures** métalliques ou **semi-conductrices**, en parfait accord avec les caractérisations expérimentales des mêmes objets. Au-delà, l'étude du transfert de charges ou du transport **électronique** au travers de ces systèmes représente un véritable défi, étant donné la complexité et la richesse du problème. Le coût numérique de tels calculs explose en effet littéralement avec le nombre d'atomes. Malgré l'augmentation de la puissance des calculateurs et l'utilisation des techniques de "parallélisation", le développement d'approches **multi-échelles** se révèle être la seule voie pour résoudre des problèmes aussi complexes. Ainsi, en combinant les approches *ab initio* aux méthodes dites **semi-empiriques**, fondées sur une description simplifiée du système paramétrée sur les calculs *ab initio*, les chercheurs du Département de recherche fondamentale sur la matière condensée (CEA/DRFMC) ont développé des méthodes de calcul de la structure électronique des nano-objets et des méthodes de calcul du transport quantique au travers de nanotubes de carbone **dopés** chimiquement, sur des échelles de l'ordre du **micron**. Ces méthodes sont applicables aux **nanofils** semi-conducteurs et permettent même d'envisager la simulation de nouveaux types de composants comme des capteurs (bio)chimiques ultrasensibles, des mémoires moléculaires à grille flottante (voir *Doter les nano-objets de propriétés nouvelles par greffage moléculaire*, figure 4) ou des **transistors** photosensibles.

> **Stephan Roche, Yann-Michel Niquet et François Triozon***

Direction des sciences de la matière et *Direction de la recherche technologique
CEA centre de Grenoble

tunnel, un phénomène quantique, p. 94) l'emporte sur l'effet thermo-ionique. La résistance de contact est alors peu dépendante de la température et la caractéristique courant-tension est linéaire même à tension faible (pas d'effet de **diode**).

Ce type d'études intéresse tout autant les laboratoires de recherche publics que les laboratoires appartenant à l'industrie des circuits intégrés (IBM, Infineon...). Chaque groupe développe des solutions originales et variées pour la synthèse de nanotubes, la connexion à des électrodes métalliques, ou l'intégration des transistors. Globalement, l'intérêt pour les nanotubes de carbone n'a cessé de croître aussi bien pour de possibles applications en nanoélectronique que pour des études fondamentales en science des matériaux.

Aujourd'hui, le CEA a une activité très développée dans le domaine des nanotubes. À Saclay, le groupe de Jean-Philippe Bourgoïn au Département de recherche sur l'état condensé, les atomes et les molécules (Drecam) travaille entre autres sur l'optimisation des transistors et sur leur interaction avec l'environnement (capteurs chimiques ou optiques), voir *L'électronique moléculaire*,

domaine au carrefour de la chimie, de la physique et de l'ingénierie. À Grenoble, l'équipe de Jean Dijon au Laboratoire d'électronique et de technologie de l'information (Leti) met au point des écrans plats basés sur l'émission de champ d'un "tapis" dense de nanotubes (voir *Les nanotubes, canons à électrons à usages multiples*). L'activité "simulation atomistique" (encadré) se développe conjointement entre le Département de recherche fondamentale sur la matière condensée (DRFMC) et le Leti, et bénéficie d'une forte interaction avec le Laboratoire d'électronique moléculaire de Saclay. Enfin, des équipes du DRFMC et du Département des technologies pour l'énergie et les nanomatériaux (DTEN) travaillent sur la croissance de nanotubes monoparoïsis par le procédé **CVD** en vue de leur intégration à grande échelle dans l'électronique au silicium.

> **François Triozon**

Directions de la recherche technologique
et des sciences de la matière
CEA centre de Grenoble

Molecular-Biophysics group/Delft University of Technology

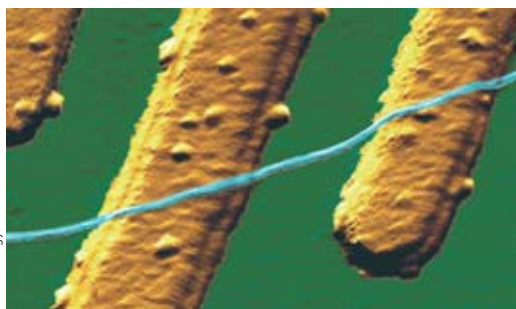


Image en microscopie à force atomique d'un nanotube de carbone monoparoïsis entre des électrodes.

POUR EN SAVOIR PLUS

S. IJIMA, *Nature*, 354, p. 56, 1991.

T. ODOM, J. HUANG et C. LIEBER, *J. Phys. C.*, 14 R145, 2002.

F. TRIOZON, PH. LAMBIN et S. ROCHE, *Nanotechnology*, 16, p. 230, 2005.

S. AUVRAY, J. BORGHETTI, M.-F. GOFFMAN, A. FILORAMO, V. DERYCKE, J.-P. BOURGOÏN et O. JOST, *Appl. Phys. Lett.*, 84, p. 5106, 2004.

A Du monde macroscopique au nanomonde, ou l'inverse...

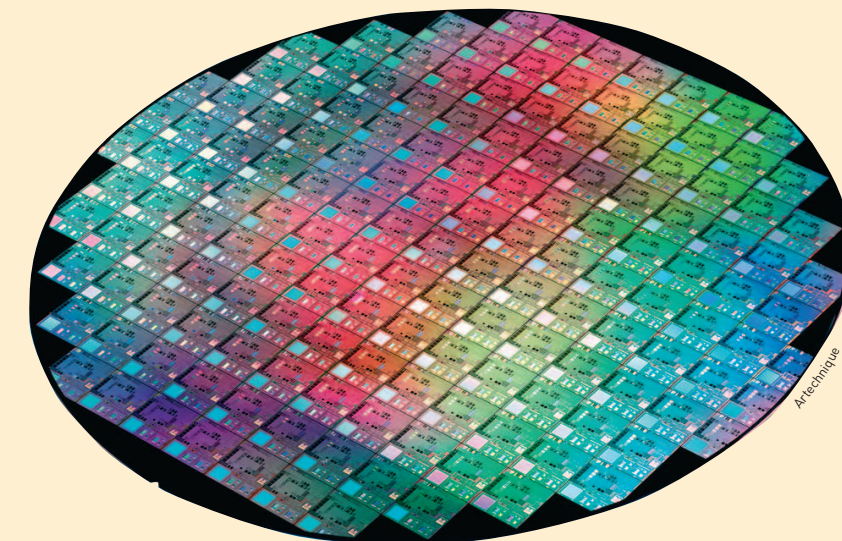
Afin de se représenter plus aisément les dimensions des objets micro et nanoscopiques*, il est pratique de procéder à des comparaisons et courant de faire correspondre différentes échelles, par exemple celle du monde du vivant, de la molécule à l'homme, et celle des objets manipulés ou fabriqués par lui (figure). Cette correspondance entre "artificiel" et "naturel" permet, par exemple, de voir que des **nanoparticules** fabriquées artificiellement sont plus petites que des globules rouges.

Un autre mérite de cette juxtaposition est d'illustrer les deux grandes façons

*Du grec *nano* qui signifie "tout petit" et est utilisé comme préfixe pour désigner le milliardième (10^{-9}) d'une unité. En l'occurrence, le **nanomètre** ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$, soit un milliardième de mètre) est l'unité reine du monde des nanosciences et des nanotechnologies.

d'élaborer des objets ou des systèmes nanométriques : la voie descendante (**top-down**) et la voie ascendante (**bottom-up**). Deux chemins mènent en effet au nanomonde : la fabrication moléculaire, qui passe par la manipulation d'**atomes** individuels et la construction à partir de la base, et l'ultraminaturisation, qui produit des systèmes de plus en plus petits.

La voie descendante est celle du monde artificiel, qui part de matériaux macroscopiques, ciselés par la main de l'homme puis par ses instruments : c'est elle qu'a empruntée l'électronique depuis plusieurs dizaines d'années, principalement avec le **silicium** comme substrat, et ses "tranches" (**wafers**) comme entités manipulables. C'est d'ailleurs la microélectronique qui a largement contribué à donner à cette voie le nom anglais sous laquelle elle



Tranche de silicium de 300 mm réalisée par l'Alliance Crolles2, illustration de la démarche *top-down* actuelle de la microélectronique.

est connue. Mais il ne s'agit plus seulement d'adapter la miniaturisation de la filière silicium actuelle, mais aussi de prendre en compte, pour s'en prémunir ou les utiliser, les phénomènes physiques, **quantiques** en particulier, qui apparaissent aux faibles dimensions.

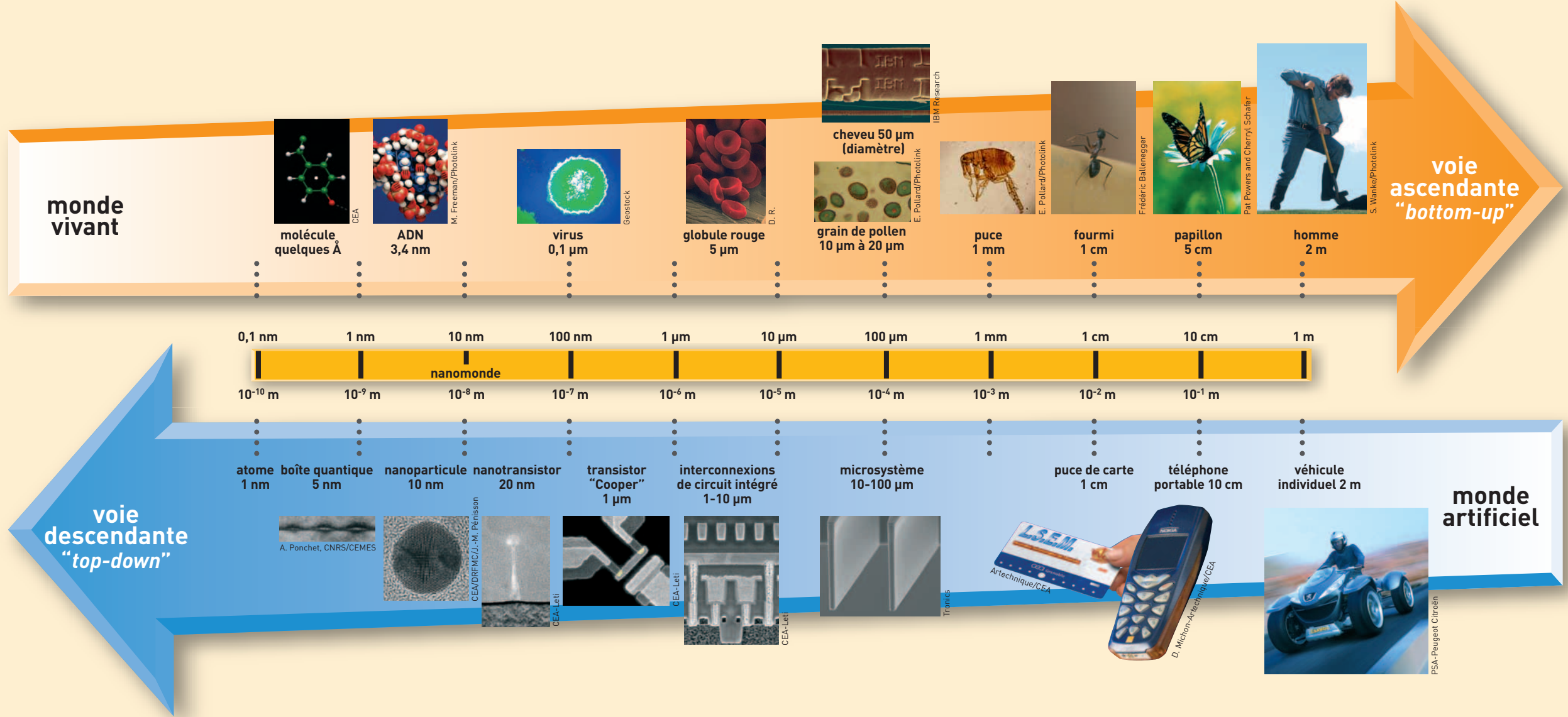
La voie ascendante peut permettre de passer outre ces limites physiques et aussi de réduire les coûts de fabrication, en utilisant notamment l'**auto-assemblage** des composants. C'est elle que suit la vie en pratiquant l'assemblage de molécules pour créer des **protéines**, enchaînement d'acides aminés que des super-molécules, les **acides nucléiques** (ADN, ARN), savent faire produire au sein de cellules pour former des organismes, les faire fonctionner et se reproduire tout en se complexifiant. Cette voie, dite "*bottom-up*", vise à orga-

niser la matière à partir de "briques de base", dont les atomes eux-mêmes sont les plus petits constituants, à l'instar du monde vivant. La nanoélectronique du futur cherche à emprunter cette voie d'assemblage pour aboutir à moindre coût à la fabrication d'éléments fonctionnels.

Les **nanosciences** peuvent ainsi être définies comme l'ensemble des recherches visant à la compréhension des propriétés (physiques, chimiques et biologiques) des nano-objets ainsi qu'à leur fabrication et à leur assemblage par auto-organisation.

Les **nanotechnologies** regroupent l'ensemble des savoir-faire qui permettent de travailler à l'échelle moléculaire pour organiser la matière afin de réaliser ces objets et matériaux, éventuellement jusqu'à l'échelle macroscopique.

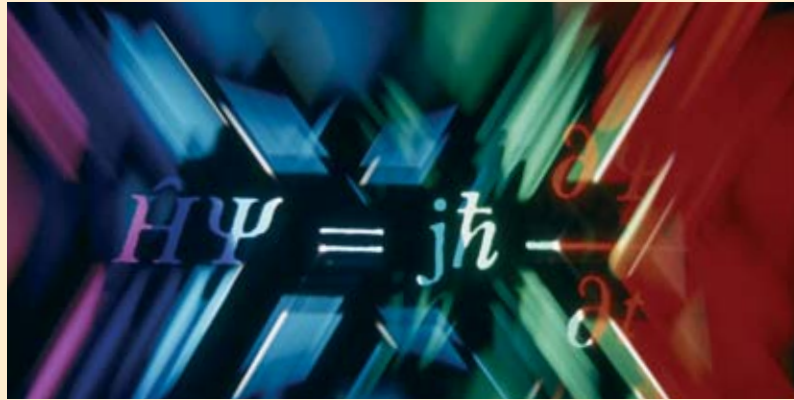
A (Suite)



B Quelques repères de physique quantique

La **physique quantique** (historiquement dénommée mécanique quantique) est l'ensemble des lois physiques qui s'appliquent à l'échelle microscopique. Fondamentalement différentes de la plupart de celles qui semblent s'appliquer à notre propre échelle, elles n'en constituent pas moins le socle global de la physique à toutes ses échelles. Mais à l'échelle macroscopique, ses manifestations ne nous apparaissent pas étranges, à l'exception d'un certain nombre de phénomènes *a priori* curieux, comme la **supraconductivité** ou la superfluidité, qui justement ne s'expliquent que par les lois de la physique quantique. Au demeurant, le passage du domaine de validité des lois paradoxales de cette physique à celui des lois, plus simples à imaginer, de la physique classique peut s'expliquer d'une façon très générale, comme cela sera évoqué plus loin.

La physique quantique tire son nom d'une caractéristique essentielle des objets quantiques : des caractéristiques comme le moment angulaire (**spin**) des particules sont des quantités **discrètes** ou discontinues appelées **quanta**, qui ne peuvent prendre que des valeurs multiples d'un *quantum* élémentaire. Il existe de même un **quantum d'action** (produit d'une énergie par une durée)



D. Sarrault/CEA

“Vue d'artiste” de l'équation de Schrödinger.

appelé **constante de Planck** (h), dont la valeur est de $6,626 \cdot 10^{-34}$ joule-seconde. Alors que la physique classique distingue *ondes* et *corpuscules*, la physique quantique englobe en quelque sorte ces deux concepts dans un troisième, qui dépasse la simple dualité onde-corpuscule entrevue par Louis de Broglie, et qui, quand nous tentons de l'appréhender, semble tantôt proche du premier et tantôt du deuxième. L'objet quantique constitue une entité inséparable de ses conditions d'observation, sans attribut propre. Et cela, qu'il s'agisse d'une particule – en aucun cas assimilable à une bille minuscule qui suivrait une quelconque trajectoire – de lumière

(**photon**) ou de matière (**électron, proton, neutron, atome...**).

Cette caractéristique donne toute sa force au **principe d'incertitude d'Heisenberg**, autre base de la physique quantique. Selon ce principe [*d'indétermination* plutôt que *d'incertitude*], il est impossible de définir avec précision à un instant donné à *la fois* la position d'une particule et sa vitesse. La mesure, qui reste possible, n'aura jamais une précision meilleure que h , la constante de Planck. Ces grandeurs n'ayant pas de réalité intrinsèque en dehors du processus d'observation, cette détermination simultanée de la position et de la vitesse est simplement impossible.

B (Suite)

C'est qu'à tout instant l'objet quantique présente la caractéristique de *superposer* plusieurs états, comme une onde peut être le résultat de l'*addition* de plusieurs autres. Dans le domaine quantique, la hauteur d'une onde (assimilable à celle d'une vague par exemple) a pour équivalent une **amplitude de probabilité** (ou onde de probabilité), nombre complexe associé à chacun des états possibles d'un système qualifié ainsi de quantique. Mathématiquement, un état physique d'un tel système est représenté par un **vecteur d'état**, fonction qui, en vertu du principe de superposition, peut s'ajouter à d'autres. Autrement dit, la somme de deux vecteurs d'état possibles d'un système est *aussi* un vecteur d'état possible du système. De plus, le produit de deux espaces vectoriels est aussi la somme de produits de vecteurs, ce qui traduit l'**intrication** : un vecteur d'état étant généralement étalé dans l'espace, l'idée de localité des objets ne va plus de soi. Dans une paire de particules intriquées, c'est-à-dire créées ensemble ou ayant déjà interagi l'une sur l'autre, décrite par le *produit* et non par la *somme* de deux vecteurs d'état individuels, le destin de chacune est lié à celui de l'autre, quelle que soit la distance qui pourra les séparer. Cette caractéristique, également appelée *l'enchevêtrement quantique d'états*, a

des implications vertigineuses, sans parler des applications imaginables, de la cryptographie quantique à – pourquoi ne pas rêver ? – la téléportation.

Dès lors, la possibilité de prévoir le comportement d'un système quantique n'est qu'une prédictibilité probabiliste et statistique. L'objet quantique est en quelque sorte une "juxtaposition de possibles". Tant que la mesure sur lui n'est pas faite, la grandeur censée quantifier la propriété physique recherchée n'est pas strictement définie. Mais dès que cette mesure est engagée, elle détruit la **superposition quantique**, par *réduction du paquet d'ondes*, comme Werner Heisenberg l'énonçait en 1927.

Toutes les propriétés d'un système quantique peuvent être déduites à partir de l'équation proposée l'année précédente par Erwin Schrödinger. La résolution de cette **équation de Schrödinger** permet de déterminer l'énergie du système ainsi que la **fonction d'onde**, notion qui a donc tendance à être remplacée par celle d'amplitude de probabilité.

Selon un autre grand principe de la physique quantique, le **principe (d'exclusion) de Pauli**, deux particules identiques de spin $\frac{1}{2}$ (c'est-à-dire des **fermions**, en particulier les électrons) ne peuvent avoir à la fois la même position, le même spin et la même vitesse (dans les limites

posées par le principe d'incertitude), c'est-à-dire se trouver dans le même *état quantique*. Les **bosons** (en particulier les photons), ne suivent pas ce principe et peuvent se trouver dans le même état quantique.

La coexistence des **états superposés** donne sa **cohérence** au système quantique. Dès lors, la théorie de la **décohérence quantique** peut expliquer pourquoi les objets macroscopiques ont un comportement "classique" tandis que les objets microscopiques, atomes et autres particules, ont un comportement quantique. Plus sûrement encore qu'un dispositif de mesure pointu, "l'environnement" (l'air, le rayonnement ambiant, etc.) exerce son influence, éliminant radicalement toutes les *superpositions d'état* à cette échelle. Plus le système considéré est gros, plus il est en effet couplé à un grand nombre de degrés de liberté de cet environnement. Et donc moins il a de "chances" – pour rester dans la logique probabiliste – de sauvegarder une quelconque cohérence quantique.

POUR EN SAVOIR PLUS

Étienne KLEIN, *Petit voyage dans le monde des quanta*, Champs, Flammarion, 2004.

C L'épitaxie par jets moléculaires

La fabrication des **puits quantiques** utilise la technique d'**épitaxie** (du grec *taxi* (ordre) et *epi* (dessus) par jets moléculaires (en anglais MBE, pour *Molecular Beam Epitaxy*). Le principe de cette technique de dépôt physique, développée initialement pour la croissance **cristalline** des **semi-conducteurs** de la famille III-V, est fondé sur l'évaporation des différents constituants purs du matériau à élaborer dans une enceinte où est maintenu un vide poussé (pression pouvant être de l'ordre de $5 \cdot 10^{-11}$ mbar) afin d'éviter toute pollution de la surface. Un ou des jets thermiques d'**atomes** ou de **molécules** réagissent sur la surface propre d'un substrat monocristallin, placé sur un support maintenu à haute température (quelques centaines de °C), qui sert de trame pour former un film dit épitaxique. Il est ainsi possible de fabriquer des empilements de couches aussi fines que le milliardième de millimètre, c'est-à-dire composées de seulement quelques plans d'atomes.

Les éléments sont évaporés ou sublimés à partir d'une source de haute pureté, placée dans une **cellule à effusion** (chambre dans laquelle un flux moléculaire passe d'une région où règne une pression donnée à une région de plus basse pression) chauffée par **effet Joule**.

La croissance du film peut être suivie *in situ* et en temps réel en utilisant diverses sondes structurales et analytiques, en particulier des techniques d'étude de la qualité des surfaces et de leurs transitions de phase par diffraction électronique en incidence rasante, LEED (pour *Low energy electron diffraction*) ou RHEED (pour *Reflection high-energy electron diffraction*) et diverses méthodes **spectroscopiques** (spectroscopie d'**électrons** Auger, SIMS (spectrométrie de masse d'**ions** secondaires), spectrométrie de photoélectrons XPS par **rayons X** et UPS (*Ultraviolet photoelectron spectroscopy*).

La technique d'épitaxie par jets moléculaires s'est étendue à d'autres semi-

conducteurs que les III-V, à des métaux et à des isolants, se développant avec les progrès des techniques d'*ultravide*. Le vide régnant dans la chambre de croissance, dont la conception varie en fonction de la nature du matériau à déposer, doit en effet être meilleure que 10^{-11} mbar pour permettre la croissance d'un film de haute pureté et d'excellente qualité cristalline à des températures de substrat relativement basses. Il s'agit de qualité de vide lorsque le bâti est au repos. Pour la croissance d'arséniures, par exemple, le vide résiduel est de l'ordre de 10^{-8} mbar dès que la cellule d'arsenic est portée à sa température de consigne pour la croissance. Le pompage pour atteindre ces performances fait appel à plusieurs techniques (pompage ionique, cryopompage, sublimation de titane, pompes à diffusion ou turbomoléculaires). Les principales impuretés (H_2 , H_2O , CO et CO_2) peuvent présenter des pressions partielles inférieures à 10^{-13} mbar.

D Le transistor, composant de base des circuits intégrés

En décembre 1947, John Bardeen et Walter H. Brattain réalisaient le premier **transistor** en germanium. Avec William B. Shockley, aux Bell Laboratories, ils développaient l'année suivante le transistor à jonction et la théorie associée. Au milieu des années 1950, les transistors seront réalisés en **silicium** (Si), qui reste aujourd'hui le **semi-conducteur** généralement utilisé, vu la qualité inégalée de l'interface créée par le silicium et l'oxyde de silicium (SiO_2), qui sert d'isolant.

En 1958, Jack Kilby invente le **circuit intégré** en fabriquant cinq composants sur le même substrat. Les années 1970 verront le premier microprocesseur d'Intel (2250 transistors) et les premières mémoires. La complexité des circuits intégrés ne cessera de croître exponentiellement depuis (doublement tous les deux-trois ans, selon la "loi de Moore") grâce à la miniaturisation des transistors. Le transistor (de l'anglais *transfer resistor*, résistance de transfert), composant de base des **circuits intégrés** micro-

électroniques, le restera *mutatis mutandis* à l'échelle de la nanoélectronique : adapté également à l'amplification, entre autres fonctions, il assume en effet une fonction basique essentielle : laisser passer un courant ou l'interrompre à la demande, à la manière d'un commutateur (figure). Son principe de base s'applique donc directement au traitement du langage binaire (0, le courant ne passe pas ; 1, il passe) dans des circuits logiques (inverseurs, portes, additionneurs, cellules mémoire).

Le transistor, fondé sur le transport des électrons dans un solide et non plus dans le vide comme dans les tubes électroniques des anciennes **triodes**, est composé de trois **électrodes** (*anode, cathode et grille*) dont deux servent de réservoirs à **électrons** : la **source**, équivalent du filament *émetteur* du tube électronique, le **drain**, équivalent de la plaque *collectrice*, et la **grille**, le "contrôleur". Ces éléments ne fonctionnent pas de la même manière dans les deux principaux types de transistors utilisés aujourd'hui, les **transistors bipolaires à jonction**, qui ont été les premiers à être utilisés, et les **transistors à effet de champ** (en anglais FET, *Field Effect Transistor*). Les transistors bipolaires mettent en œuvre les deux types de porteurs de charge, les électrons (charges négatives) et les **trous** (charges positives), et se composent de deux parties de substrat semi-conducteur identiquement

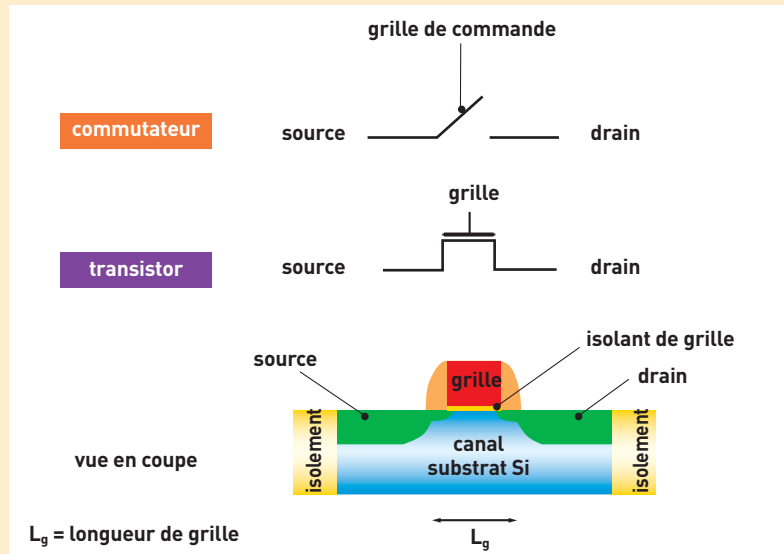


Figure. Un transistor MOS est un commutateur qui permet de commander le passage d'un courant électrique de la source (S) vers le drain (D) à l'aide d'une grille (G) isolée électriquement du canal de conduction. Le substrat en silicium est noté B (pour *Bulk*).

D (Suite)

dopées (p ou n), séparées par une mince couche de semi-conducteur inversement dopée. L'assemblage de deux semi-conducteurs de types opposés (jonction p-n) permet de ne faire passer le courant que dans un sens. Qu'ils soient de type n-p-n ou p-n-p, les transistors bipolaires sont fondamentalement des amplificateurs de courant, commandés par un courant de grille⁽¹⁾ : ainsi dans un transistor n-p-n, la tension appliquée à la partie p contrôle le passage du courant entre les deux régions n. Les circuits logiques utilisant des transistors bipolaires, appelés TTL (*Transistor Transistor Logic*), sont plus consommateurs de courant que les transistors à effet de champ, qui présentent un courant de grille nul en régime statique et sont commandés par l'application d'une tension.

Ce sont ces derniers, sous la forme **MOS** (Métal oxyde semi-conducteur), qui composent aujourd'hui la plupart des circuits logiques du type CMOS (C pour complémentaire)⁽²⁾. Sur un cristal de silicium de type p, deux régions de type n sont créées par dopage de la surface. Appelées là aussi **source** et **drain**, ces deux régions ne sont donc séparées que par un petit espace de type p, le **canal**. Sous l'effet d'une tension positive sur une électrode de commande placée

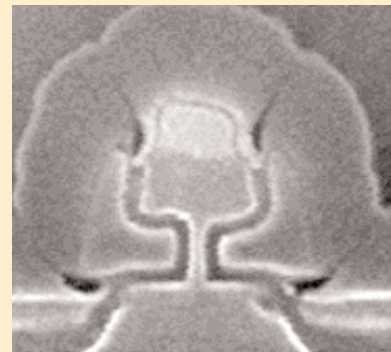
au-dessus du semi-conducteur et qui porte tout naturellement le nom de **grille**, les trous sont repoussés de sa surface où viennent s'accumuler les quelques électrons du semi-conducteur. Un petit canal de conduction peut ainsi se former entre la source et le drain (figure). Lorsqu'une tension négative est appliquée sur la grille, isolée électriquement par une couche d'oxyde, les électrons sont repoussés hors du canal. Plus la tension positive est élevée, plus la résistance du canal diminue et plus ce dernier laisse passer de courant. Dans un circuit intégré, les transistors et les autres composants (diodes, condensateurs, résistances) sont d'origine incorporés au sein d'une "puce" aux fonctions plus ou moins complexes. Le circuit est constitué d'un empilement de couches de matériaux conducteurs ou isolants délimitées par **lithographie** (encadré E, *La lithographie clé de la miniaturisation*, p. 37). L'exemple le plus emblématique est le microprocesseur placé au cœur des ordinateurs et qui regroupe plusieurs centaines de millions de transistors (dont la taille a été réduite par 10 000 depuis les années 1960) et bientôt un milliard, ce qui amène les industriels à fractionner le cœur des processeurs en plusieurs sous-unités travaillant en parallèle !

(1) Figurent dans cette catégorie les **transistors de type Schottky** ou à **barrière Schottky** qui sont des transistors à effet de champ comportant une grille de commande de type métal/semi-conducteur qui améliore la mobilité des porteurs de charge et le temps de réponse au prix d'une plus grande complexité.

(2) On parle alors de transistor **MOSFET** (*Metal-Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*).



Le tout premier transistor.



Transistor 8 nanomètres développé par l'Alliance Crolles2 réunissant STMicroelectronics, Philips et Freescale Semiconductor.

E La lithographie, clé de la miniaturisation

La **lithographie** optique (ou photolithographie), application majeure de l'interaction particules/matière, est le procédé traditionnel de fabrication des **circuits intégrés**. Étape clé de la définition des motifs de ces circuits, elle reste le verrou de leur développement. La résolution étant en première approximation directement proportionnelle à la longueur d'onde, la finesse des motifs a d'abord progressé avec la diminution, qui s'est effectuée par sauts, de la longueur d'onde λ du rayonnement utilisé.

L'opération consiste en l'*exposition* via une optique réductrice d'une résine photosensible à des particules énergétiques, depuis les **photons ultraviolet (UV)** actuellement utilisés jusqu'aux **électrons** en passant par les photons **X** et les **ions**, au travers d'un masque représentant le dessin d'un circuit. Le but ? Transférer cette image sur l'empilement de couches isolantes ou conductrices qui le constitueront, déposées précédemment (phase de *couchage*) sur une plaquette (*wafer*) de matériau **semi-conducteur**, en général de **silicium**. Ce processus est suivi de la dissolution de la résine exposée à la lumière (*développement*). Les parties exposées de la couche initiale peuvent être alors gravées sélectivement, puis la résine est retirée chimiquement avant le dépôt de la couche suivante. Cette étape de lithographie peut intervenir plus d'une vingtaine de fois au cours de la fabrication d'un circuit intégré (figure).

Dans les années 1980, l'industrie de la microélectronique utilisait des lampes à mercure délivrant dans l'**UV proche** (raies g, h, i), à travers des optiques en quartz, un rayonnement d'une longueur d'onde de 436 nanomètres (nm). Elle gravait ainsi des structures d'une largeur de trait de 3 microns (μm). Employées jusqu'au milieu des années 1990, ces lampes ont été remplacées par des **lasers à excimères** émettant dans l'**UV lointain** (krypton-fluor KrF à 248 nm, puis argon-fluor ArF à 193 nm, les photons créés ayant une énergie de quelques **électronvolts**), permettant d'atteindre des résolutions de 110 nm, et même inférieures à 90 nm avec de nouveaux procédés.

Le Laboratoire d'électronique et de technologie de l'information (Leti) du CEA a été un des pionniers, dans les années 1980, dans l'utilisation des lasers en



Zone de photolithographie en salle blanche dans l'usine STMicroelectronics de Crolles (Isère).

lithographie et dans la réalisation des circuits intégrés par les lasers à excimères, qui constituent aujourd'hui les sources employées pour la production des circuits intégrés les plus avancés. Pour l'industrie, l'étape suivante devait être le laser F₂ ($\lambda = 157 \text{ nm}$), mais cette lithographie a été quasiment abandonnée face à la difficulté de réaliser des optiques en CaF₂, matériau transparent à cette longueur d'onde.

Si la diminution de la longueur d'onde des outils d'exposition a été le premier facteur à permettre le gain en résolution considérable déjà obtenu, deux autres ont été déterminants. Le premier a été la mise au point de résines photosensibles basées sur des matrices de **polymères** peu absorbantes aux longueurs d'onde utilisées et mettant en œuvre des mécanismes de

propagation de l'énergie reçue toujours plus innovants. Le second a consisté en l'amélioration des optiques avec une diminution des phénomènes parasites liés à la diffraction (meilleure qualité de surface, augmentation de l'**ouverture numérique**).

Au fil des années, la complexité accrue des systèmes optiques a ainsi permis d'obtenir des résolutions *inférieures* à la longueur d'onde de la source. Cette évolution ne pourra se poursuivre sans une rupture technologique majeure, un saut important en longueur d'onde. Pour les gé-

érations des circuits intégrés dont la résolution minimale est comprise entre 80 et 50 nm (le prochain "nœud" se situant à 65 nm), différentes voies basées sur la projection de particules à la longueur d'onde de plus en plus courte ont été mises en concurrence. Elles mettent respectivement en œuvre des rayons X "mous", en extrême ultraviolet (dans la gamme des 10 nm), des rayons X "durs" (à la longueur d'onde inférieure à 1 nm), des ions ou des électrons.

L'étape consistant à atteindre des résolutions inférieures à 50 nm conduira à s'orienter plutôt vers la nanolithographie à l'aide d'électrons de basse énergie (10 eV) et d'outils plus adaptés comme le microscope à **effet tunnel** ou l'**épitaxie par jets moléculaires** (encadré C) pour la réalisation de "super-réseaux".

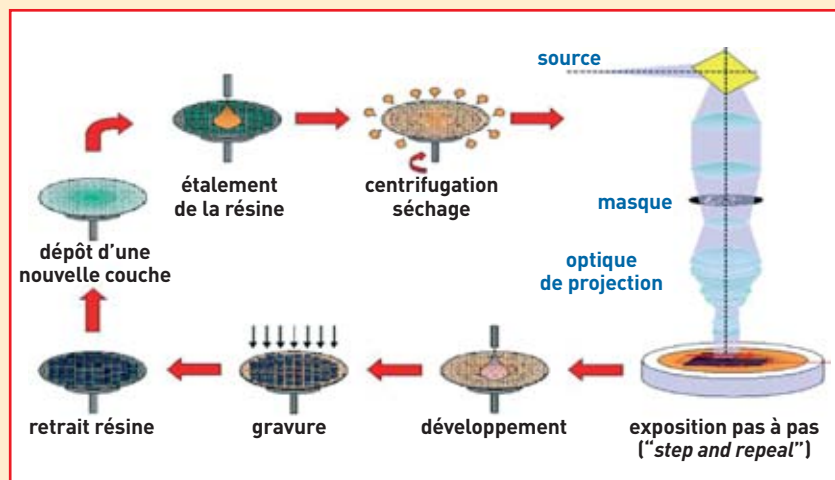


Figure. Les différentes phases du processus de lithographie dont le but est de délimiter les couches de matériaux conducteurs ou isolants qui constituent un circuit intégré. Cette opération est l'enchaînement d'un étalage de résine photosensible, de la projection du dessin d'un masque par une optique réductrice, suivis de la dissolution de la résine exposée à la lumière (développement). Les parties exposées de la couche initiale peuvent être alors gravées sélectivement, puis la résine est retirée avant le dépôt de la couche suivante.

G

L'effet tunnel, un phénomène quantique

La **physique quantique** prédit des comportements inhabituels et difficiles à accepter par notre intuition immédiate, comme l'**effet tunnel**. Prenons le cas d'une bille devant franchir une bosse. En physique classique, si l'énergie communiquée à la bille est insuffisante, elle ne peut pas franchir la bosse et retombe vers son point de départ. En physique quantique, une particule (**proton, électron**) peut franchir la bosse, même si son énergie initiale est insuffisante : elle peut passer de l'autre côté comme par un petit tunnel. L'effet tunnel peut ainsi permettre à deux protons de surmonter leur répulsion électrique à des vitesses relatives plus basses que celles qu'indique le calcul classique. La microscopie à effet tunnel est basée sur le fait qu'il y a une probabilité non nulle qu'une particule d'énergie inférieure à la hauteur d'une barrière de potentiel (la

bosse) puisse la franchir. Les particules sont des électrons traversant l'espace séparant deux **électrodes**, une fine pointe métallique terminée par un **atome** unique et la surface métallique ou **semi-conductrice** de l'échantillon. La physique classique donne d'une surface l'image d'une frontière étanche, les électrons étant strictement confinés à l'intérieur du solide. Par contre, la physique quantique enseigne que chaque électron a un comportement ondulatoire : sa position est "floue". En particulier, au voisinage de la surface existe un nuage d'électrons dont la densité décroît très rapidement, de façon exponentielle, lorsque l'on s'éloigne du solide. L'électron a une certaine probabilité de se trouver "en dehors" du solide. Quand la fine pointe métallique est approchée de la surface, à une distance inférieure au **nanomètre**, la **fonction d'onde** associée à l'électron n'est

pas nulle de l'autre côté de la barrière de potentiel, et les électrons passent de la surface à la pointe, et réciproquement, par effet tunnel. La barrière de potentiel franchie par les électrons est appelée **barrière tunnel**. Lorsqu'une faible tension est appliquée entre la pointe et la surface, un **courant tunnel** peut être détecté. La pointe et la surface étudiée forment localement une **jonction tunnel**. L'effet tunnel se manifeste également dans les **jonctions Josephson** où un courant continu peut passer à travers une étroite discontinuité entre deux éléments **supraconducteurs**. Dans un **transistor**, l'effet tunnel peut se révéler de manière parasite quand l'isolant de **grille** devient très mince (de l'ordre du nanomètre). Il est par contre mis à profit dans de nouvelles architectures, tels les **transistors à barrière tunnel Schottky** ou à base de **nanotubes de carbone**.