

Chimie pour l'électronique moléculaire et l'électronique carbone

En matière de traitement de l'information, **l'électronique moléculaire exploite les propriétés de transport électronique de molécules individuelles ou de monocouches moléculaires. D'où l'émergence d'une voie de recherche très attrayante pour une électronique en rupture basée sur la synthèse de molécules aux propriétés ajustables.** Mais à ce jour, aucune démonstration expérimentale n'atteint un niveau de performances comparable à celui de l'électronique classique. L'électronique moléculaire reste donc du domaine de la recherche fondamentale. Pourtant, ses enseignements irriguent déjà d'autres domaines comme l'électronique organique ou le photovoltaïque.

Depuis 1991, l'électronique moléculaire s'intéresse aux **nanotubes de carbone**. Manipulables comme des molécules lorsqu'ils se trouvent en solution, ils permettent de gagner en robustesse et en compatibilité avec les procédés de fabrication de l'électronique. De plus, leurs propriétés électroniques surclassent celles du silicium. Ombre au tableau : les nanotubes de carbone restent difficiles à synthétiser, purifier et positionner. Mais depuis 2004, l'arrivée du **graphène** parmi les matériaux à hautes performances dédiés à l'électronique a permis d'élever la mobilité des électrons à $100\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ contre seulement $1\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le silicium. L'un des atouts majeurs du graphène réside dans sa capacité à pouvoir se synthétiser sur de très grandes surfaces, ce qui résout le problème du positionnement précis d'objets individuels si critique dans le cas des nanotubes. Mais, que l'électronique moléculaire concerne de petites molécules, des **polymères**, des nanotubes de carbone ou du graphène, la chimie y joue toujours un rôle central.

Synthèse et fonctionnalisation de nouveaux objets pour l'électronique

La chimie intervient dès l'étape initiale de synthèse des matériaux d'intérêt. Les mesures de **conductivité** faites sur des molécules individuelles, notamment celles réalisées à l'Institut rayonnement matière de Saclay (Iramis), montrent que toute modification de structure des molécules, même mineure, influence très fortement les propriétés électroniques et la stabilité des jonctions métal/molécule/métal (figure 1). L'aisance avec laquelle une molécule transporte un courant électrique dépend de la conformation et de la conjugaison de cette molécule mais aussi de la qualité du lien métal/molécule au sein du dispositif. Le chimiste organicien dispose donc de leviers très sensibles pour le *design* de jonctions aux propriétés ajustables. Il peut concevoir et caractériser des molécules répondant à un cahier des charges précis. Par exemple, des dérivés de **porphyrines**, synthétisés à l'Institut nanosciences et cryogénie (Inac), sont spécifiquement substitués de manière à présenter des conformations différentes, commutables électriquement, en vue d'améliorer la stabilité de dispositifs de type « mémoires moléculaires ».

La chimie demeure également incontournable pour la synthèse des nanotubes de carbone, notamment en



Réaction chimique à basse température.

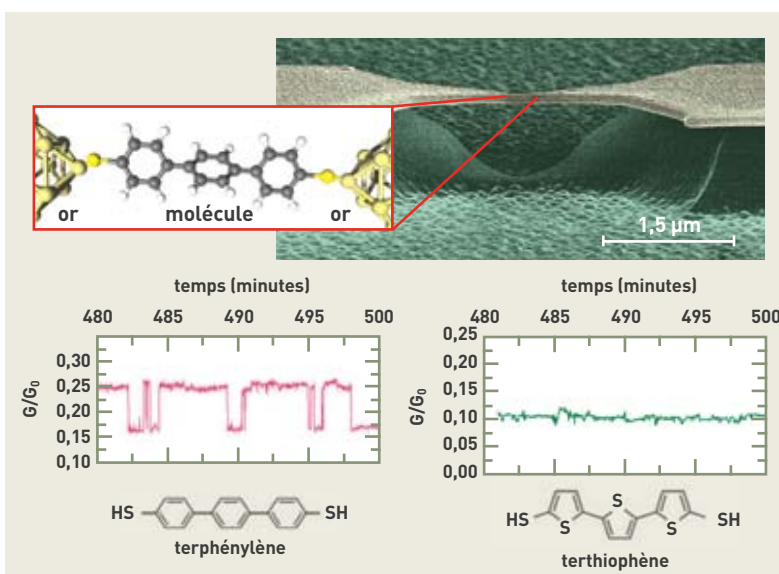


Figure 1. En haut, image prise en microscopie électronique, montrant une jonction à cassure dont l'espacement inter-électrodes peut être réglé de façon extrêmement précise. En bas, stabilité de la conductance d'une telle jonction pour deux types de molécules (séquence de 20 minutes extraite d'une mesure sur 24 h). Dans un cas, la conductance fluctue entre deux valeurs, dans le second, elle garde la même valeur pendant plusieurs heures (G étant la conductance et G_0 le *quantum* de conductance).



C. Dupont/CEA

Stock de nanotubes de carbone en poudre.

matière d'ingénierie des **catalyseurs**, c'est-à-dire des **nanoparticules** métalliques dont la nature et la taille définissent largement la morphologie des nanotubes synthétisés. La pertinence dans le choix des mélanges de gaz et des catalyseurs permet un contrôle précis des matériaux synthétisés, notamment lors de l'utilisation des méthodes dites **CVD (Chemical Vapor Deposition)** comme celle utilisant un **aérosol** développée à l'Iramis (figure 2a) ou celles pratiquées par le Laboratoire d'innovation pour les technologies des énergies nouvelles et les nanomatériaux (Liten) (figure 2b).

Une fois les matériaux initiaux obtenus, la chimie intervient pour améliorer leurs propriétés ou leur compatibilité avec un usage particulier, notamment la **fonctionnalisation** de surfaces. Il existe plusieurs procédés pour immobiliser des molécules sur une surface selon la nature du substrat, la quantité de molécules à déposer (film ou monocouche) ou encore la nature du lien souhaité entre la surface et les molécules (**covalent** ou non-covalent). Il suffit notamment aux chercheurs de modifier la surface de nanoparticules par greffage de **ligands** organique, pour garantir leur stabilité et leur solubilité ou optimiser leurs propriétés : par exemple, des particules de platine s'utilisent comme catalyseur dans les **piles à combustibles** et des nanocristaux en bio-imagerie. Avec les nanotubes de carbone, une étape de purification chimique s'impose pour éliminer les catalyseurs et le carbone **amorphe**. Il s'agit d'une étape primordiale pour les utilisations au sein de dispositifs électroniques. En outre, cette étape chimique peut permettre de séparer les nanotubes de carbone ayant des propriétés électroniques de type métallique, des nanotubes **semi-conducteurs** : il s'agit d'une étape incontournable pour réaliser des **transistors à effet de champ** performants. Récemment, une équipe de l'Iramis a mis au point, et breveté, une méthode très efficace pour supprimer, de façon extrêmement sélective, la conductivité des nanotubes métalliques sans affecter celle des nanotubes semi-conducteurs. Ce résultat découle d'une étude pointue de la réaction entre les **sels de diazonium** et les nanotubes de carbone – réaction mal connue bien que très souvent utilisée pour leur fonctionnalisation. Relevant de la recherche fondamentale à son origine, cette étude a offert les clés de la sélectivité et permis d'aboutir à un procédé efficace et utile.

Nanodispositifs organiques et moléculaires

Une fois synthétisés, purifiés puis éventuellement fonctionnalisés, les **nano-objets** peuvent alors s'incorporer dans des nanodispositifs. Le CEA élabore ainsi des systèmes comme les mémoires moléculaires et organiques ou les dispositifs à base de nanotubes de carbone et de graphène.

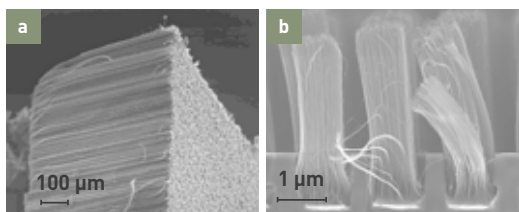
- Les mémoires moléculaires peuvent être capacitives ou résistives. Dans le premier cas, il s'agit d'exploiter des composés présentant plusieurs états de charge stables et de détecter ces états, en utilisant le canal d'un **transistor** comme détecteur. Dans le second cas, une mémoire

moléculaire résistive exploite des composés présentant plusieurs états de conductivités ajustables comme les porphyrines bridées étudiées à l'Inac ou des composés **redox** à base de complexes métalliques étudiés à l'Iramis.

- Les nanotubes de carbone font l'objet d'études en vue de leur utilisation dans le domaine de l'électronique. Ces études montrent que, malgré une mobilité des électrons supérieure à celle du silicium, les nanotubes de carbone ne permettront pas de développer une électronique post-CMOS (pour **Complementary Metal Oxide Semiconductor**). Cela vient de difficultés dans le placement précis des nano-objets au sein de circuits complexes et du manque d'homogénéité de leurs caractéristiques. Cela n'empêche pas les nanotubes de carbone de jouer un rôle au profit d'applications ayant des contraintes différentes. En particulier, le potentiel des faisceaux verticaux de nanotubes est évalué pour l'interconnexion des composants dans les circuits intégrés. Les fils métalliques classiques reliant les transistors élémentaires à leurs voisins souffriront en effet de limitations importantes une fois miniaturisés à l'extrême. Dans cette optique, le Leti et le Liten développent des procédés technologiques d'interconnexions à base de nanotubes compatibles avec la microélectronique (figure 2b). Critère majeur d'évaluation de ces interconnexions, la densité de nanotubes obtenue place le CEA au meilleur niveau international. Les nanotubes de carbone s'avèrent également prometteurs pour la réalisation de transistors rapides et compatibles avec tous types de substrats. Même s'ils rivalisent difficilement avec le silicium en électronique classique, ces transistors se présentent comme de sérieux concurrents pour des utilisations en électronique flexible. Cela s'explique par leur capacité à combiner des performances supérieures à celles des polymères semi-conducteurs et des propriétés mécaniques favorables. C'est ainsi qu'une équipe de l'Iramis, associée à l'**Institut d'électronique, de microélectronique et de nanotechnologie (IEMN)**, a pu réaliser une première démonstration de transistors flexibles non-optimisés dont la fréquence de coupure atteint le **GHz**. Pour ce type d'utilisation, le placement précis des nanotubes de carbone et leurs inhomogénéités s'avèrent moins critiques – les nano-objets étant utilisés non pas individuellement mais en larges assemblées, ils peuvent alors être couplés aux techniques de dépôt et de structuration de l'électronique organique grande surface (comme les dépôts par spray ou par jet d'encre). Une alternative au problème du positionnement consiste à préférer le graphène aux nanotubes de carbone. Cela tient à la capacité du graphène de croître sur de très grandes surfaces. Aujourd'hui, le Leti conduit activement des études pour obtenir la synthèse d'un graphène de grande qualité sur métal ou sur carbure de silicium. L'Inac et l'Iramis visent à améliorer la connaissance des propriétés électroniques tant du graphène que des nanotubes de carbone d'un point de vue fondamental.

Enfin, ces deux matériaux carbonés se présentent comme d'excellents candidats pour la réalisation d'**électrodes** souples transparentes, particulièrement prometteuses dans le domaine des écrans flexibles ou des dispositifs **photovoltaïques** portables. Y parvenir suppose de remplacer les électrodes transparentes actuelles, de type **TCO** (pour **Transparent Conductive Oxide**), bien établies commercialement et qui offrent un très bon compromis transparence/conductivité. En revanche, la fragilité mécanique des TCO compromet leur utilisation pour des applications sur des substrats flexibles et leur coût

Figure 2. Images de nanotubes de carbone synthétisés au CEA : (a) par CVD (Chemical Vapor Deposition) d'aérosol à l'Iramis (Service des photons, atomes et molécules/SPAM) ; (b) pour la réalisation d'interconnexions dans des circuits intégrés au Leti et au Liten.



CEA

croissant ralentit leur développement économique. La réalisation d'électrodes à base de matériaux carbonés présente des avantages de procédé indéniables : basse température, compatibilité avec la plupart des substrats souples, possibilité d'utiliser des techniques d'impression classiques. Étudiés notamment au Liten et à l'Iramis, ces dispositifs offrent des performances remarquables.

Chimie pour l'optimisation de dispositifs et l'ajout de fonctionnalités

Pour les physiciens, la chimie présente le double avantage de leur procurer de nouveaux objets pour l'électronique et d'améliorer les performances ou les fonctionnalités de dispositifs, qu'ils soient **nanométriques** ou pas.

Dans une géométrie de type transistor à effet de champ (figure 3a), le recours à la chimie permet de modifier certaines interfaces, notamment celle entre les électrodes et le canal de conduction et celle entre le canal et le **diélectrique** de l'électrode de contrôle (la grille). Ainsi, les équipes du Liten et de l'IEMN sont parvenues à démontrer la possibilité d'ajuster la tension de seuil de ces transistors, très précisément, en greffant des monocouches moléculaires à la surface du diélectrique de grille de transistors organiques (figure 3). L'effet venant du **moment dipolaire** des molécules greffées, il est exploitable pour d'autres types de matériaux de canal comme les **nanofils** de silicium, les nanotubes de carbone ou le graphène. Le diélectrique de grille peut également s'envisager entièrement moléculaire. Il s'agit d'un atout pour l'électronique flexible ou pour une utilisation avec des semi-conducteurs dont l'oxyde ne s'avère pas aussi performant que le dioxyde de silicium (SiO₂), par exemple pour le germanium.

Le canal d'un transistor peut également se modifier chimiquement, ce qui agit sur la tension de seuil, le niveau de **dopage** et la conductivité du canal. Des chercheurs de l'Inac étudient notamment l'intérêt de la fonctionnalisation de surface de nanofils de silicium par des molécules organiques comme outil de passivation de ces surfaces dont la qualité est prépondérante pour atteindre les performances attendues du nano-objet. Les mesures de transport et les études des propriétés de photoluminescence d'objets greffés sont des techniques utilisées pour évaluer l'impact de cette fonctionnalisation. Par ailleurs, grâce à la **simulation**, des chercheurs de l'Inac parviennent à déterminer l'impact des greffages moléculaires sur la conductivité des nanotubes et du graphène. Ce greffage offre un levier supplémentaire pour améliorer la fonctionnalité des dispositifs, notamment dans le domaine des capteurs de gaz. Néanmoins, si les résistances et les transistors à base de nanofils de silicium et de nanotubes de carbone forment des détecteurs de gaz très sensibles, ceux-ci restent peu sélectifs. Mais, en fonctionnalisant la surface sensible par des molécules ou des polymères appropriés, leur sélectivité croît notablement. Les chercheurs du Liten et de l'Iramis ont mis au point des dispositifs extrêmement sensibles à différents gaz (**ammoniac**, **dioxyde d'azote**, **monoxyde de carbone**) et même à certains types d'agents **neurotoxiques organophosphorés**. La chimie offre donc une palette de possibilités pour fonctionnaliser, à souhait, différentes parties du capteur (électrodes, canal, diélectrique de grille) et lui apporter ainsi une sensibilité et une sélectivité accrues.

La sensibilité à la lumière figure comme une autre fonctionnalité apportée par la chimie. La figure 4 illustre comment un nano-objet complexe peut être fabriqué et

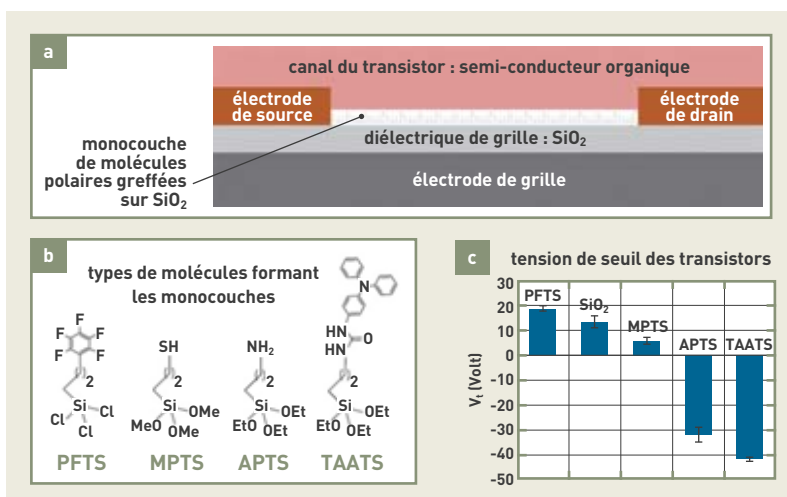
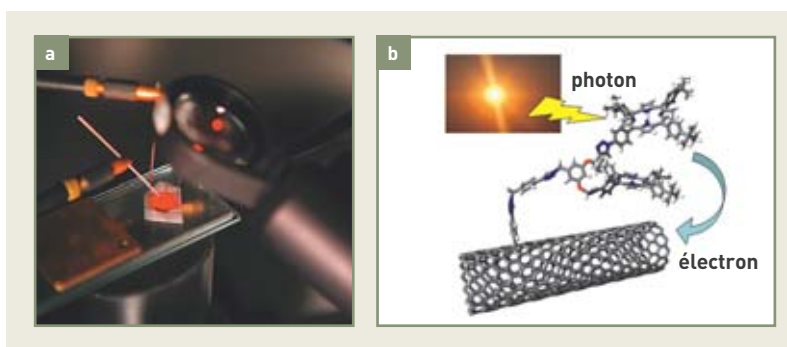


Figure 3. Ajustement de la tension de seuil d'un transistor organique, par modification chimique de l'interface diélectrique/canal. (a) Schéma de principe ; (b) Type de molécules greffées ; (c) Effet sur la tension de seuil (V_t pour Threshold Voltage : tension de basculement du transistor de l'état isolant à l'état conducteur) d'une monocouche greffée de chaque type de molécule. La colonne SiO₂ correspond à la surface non greffée.



exploité. Le principe consiste à synthétiser un colorant à base de porphyrines, puis à le greffer sur un nanotube de carbone. Il devient alors possible d'étudier les transferts de charges photo-induits et donc les propriétés **optoélectroniques** du nouveau matériau. Dans cet exemple, le colorant choisi par l'Iramis est un **dendron** de première génération, comportant deux **chromophores** mais un seul point d'ancrage sur le nanotube. Cette configuration présente le double avantage de maximiser l'absorption de lumière tout en préservant une bonne conductivité électrique du nanotube.

La modification des surfaces et interfaces des nanomatériaux par fonctionnalisation chimique ouvre des possibilités remarquables. Il s'agit clairement d'un axe de développement majeur pour les **nanotechnologies** du futur. Il dépasse le cadre de l'électronique moléculaire et se trouve à l'interface de multiples domaines qu'il vient enrichir. Ainsi, les nano-objets fonctionnalisés complexes (comme celui de la figure 4b) apportent des propriétés intéressantes dans le domaine du photovoltaïque organique. Les détecteurs de gaz, quant à eux, peuvent aussi se décliner en capteurs de molécules en solution dans le domaine de la biologie, tandis que les nanoparticules fonctionnalisées irriguent les domaines de l'énergie et de l'imagerie.

➤ **Vincent Derycke**

Institut rayonnement matière de Saclay (Iramis)
Direction des sciences de la matière
CEA Centre de Saclay

Figure 4. Propriétés optoélectroniques de nanotubes fonctionnalisés. (a) Mesure de la photoconductivité d'un film de nanotubes en fonction de la longueur d'onde ; (b) Nanotube de carbone fonctionnalisé par un dendrimère de porphyrines de zinc.