La Recherche N° 332 | JUIN 2000 |



**Alex Zettl**
est professeur à l'université de Californie à Berkeley et chercheur au Lawrence Berkeley National Laboratory.
Traduit de l'américain par Nathalie Audard

▶ Encadrés

L'intégration naturelle

Un matériau multifonctionnel

Figure 1.

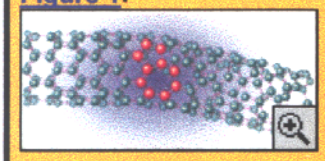


Figure 2.

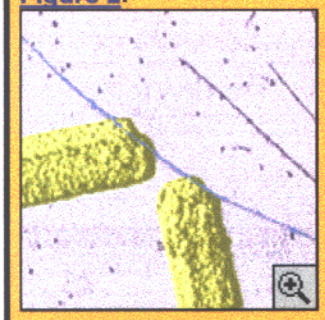
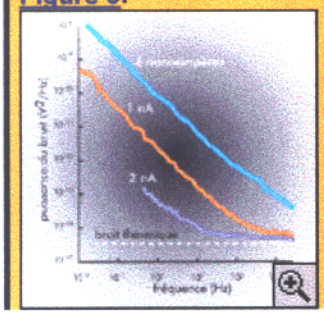


Figure 3.




Comment réduire leur bruit électronique

## Silence, les nanotubes !

**Le carbone damera-t-il le pion au silicium ? De nombreuses équipes étudient des composants électroniques formés à partir de nanotubes de carbone, tels des diodes ou des transistors. On n'utilisera toutefois d'éventuels circuits électroniques en nanotubes que si l'on réussit à éliminer le bruit électronique qui affecte ces composants.**

Le mot « supérieur » apparaît souvent à propos des nanotubes de carbone, découverts il y a une dizaine d'années(I) parmi les sous-produits de la synthèse de fullerènes*. Ils ont des propriétés mécaniques supérieures(II), formant des fibres très résistantes et très rigides. Leur conductivité thermique à température ambiante est supérieure à celle de tous les autres matériaux(1). Leurs propriétés électroniques supérieures leur permettent de former des composants électroniques extrêmement petits.

Cet enthousiasme est-il justifié ? Lorsqu'ils annoncent la découverte d'un nouveau matériau, ses inventeurs produisent souvent une longue liste d'applications potentielles. Puis, à mesure que l'on étudie les propriétés de ce matériau, les traitements nécessaires à ses utilisations, et que l'on précise la fiabilité et le coût de sa fabrication, la liste se réduit, souvent considérablement, voire disparaît complètement. Les tiroirs des chimistes de synthèse sont ainsi pleins de matériaux « nouveaux » techniquement inutilisables.

Jusqu'à présent, les nanotubes suivraient plutôt la tendance inverse : non seulement la plupart des propriétés prévues par la théorie sont vérifiées expérimentalement, mais on en découvre que leurs inventeurs n'avaient pas imaginé. Qu'est-ce qu'un nanotube ? On peut le décrire comme un feuillet de graphite, formé seulement d'atomes de carbone placés aux sommets d'un réseau hexagonal, qui est roulé sur lui-même pour former un petit cylindre. Ses propriétés électroniques sont donc issues de la conjugaison de celles du graphite et des conditions de bord imposées par l'enroulement : elles dépendent surtout de son diamètre et de la symétrie de l'enroulement, deux paramètres que l'on traduit par un couple d'entiers (n,m)*(2). On calcule ainsi qu'un tube (7,1) est conducteur, tandis qu'un tube (8,0) est semi-conducteur.

C'est en 1995 que l'on s'est rendu compte que de faibles différences entre les indices (n,m) des nanotubes ont des conséquences aussi importantes sur leurs propriétés électroniques. Plusieurs équipes de théoriciens ont alors entrepris des recherches sur les structures de nanotubes « hybrides ». A l'université de Californie à Berkeley et au Laboratoire national Lawrence Berkeley, Marvin Cohen, Steven Louie,

Leanore Chico et Vincent Crespi ont calculé les caractéristiques électroniques de diverses jonctions, raccordant deux nanotubes de géométrie différente. Par exemple, le remplacement de deux hexagones de carbone voisins, sur la paroi d'un nanotube, par un pentagone et un heptagone (fig. 1), ce que l'on nomme un « défaut 5-7 », permet le raccordement d'un tube conducteur à un tube semi-conducteur.

**Etonnamment, selon les calculs, les deux nanotubes conservent leur nature** conductrice ou semi-conductrice jusqu'à la jonction, qui forme une interface électronique nette : elle se comporte comme une diode, laissant passer le courant uniquement du tube semi-conducteur vers le tube conducteur (et pas dans l'autre sens). C'était une découverte importante : elle prouvait que la physique bien connue des interfaces entre les matériaux conducteurs et semi-conducteurs était transposable aux jonctions entre des nanotubes, composés uniquement de carbone.

Ces résultats restaient toutefois théoriques. De telles structures existaient-elles vraiment ? L'observation de nanotubes de carbone en microscopie électronique à transmission laissait penser que des défauts 5-7 existaient effectivement sur les parois de certains tubes. Cela nous a encouragés à explorer expérimentalement les caractéristiques électroniques de jonctions de nanotubes. Afin d'éliminer autant d'effets extérieurs que possible, nous avons utilisé des nanotubes de carbone très purs, fournis par le prix Nobel Richard Smalley, de l'université Rice, à Houston. Nous avons suspendu chaque tube, dans le vide, entre un film de nanotubes et la pointe d'un microscope à effet tunnel. Nous faisions glisser cette pointe longitudinalement sur la paroi du tube, afin de mesurer les caractéristiques du courant et de la tension sur différents segments du tube.

La plupart des nanotubes testés présentèrent un comportement tout à fait ordinaire mais, pour quelques-uns, à température ambiante, nous avons observé, comme prévu, qu'à partir d'une position bien définie sur le tube, le courant ne passait que dans un sens. C'étaient les premières observations expérimentales directes de dispositifs électroniques en nanotubes(3). Récemment, l'équipe de Cees Dekker, de l'université de Delft, aux Pays-Bas, a confirmé admirablement ces résultats(4).

Depuis, d'autres composants en nanotubes ont été fabriqués expérimentalement. Paul McEuen et son équipe, à Berkeley, ont « câblé » des nanotubes à l'aide de fins fils en or obtenus par lithographie à faisceau d'électrons, et ils ont décelé un comportement de puits quantique* à basse température(5). L'équipe de C. Dekker a fabriqué des structures dont le comportement ressemble à celui d'un transistor à effet de champ*(6). Plus récemment, avec Paul McEuen et d'autres collègues de Berkeley, nous avons présenté des jonctions formées par la petite zone de contact entre deux tubes qui se croisent : les propriétés de conduction de ces jonctions dépendent autant de l'angle et de la pression de contact que de la différence entre les indices des nanotubes(7).

***Les fullerènes** sont des molécules en forme de sphère formées exclusivement d'atomes de carbone.

*Le couple d'indices (n,m) caractérise le vecteur d'enroulement du feuillet de graphite, qui définit à la fois la largeur de l'enroulement et son orientation.

***Un puits quantique** est une structure où les charges électriques sont confinées dans un tout petit espace, utilisée par exemple dans des diodes électroluminescentes ou dans des lasers.

***Un transistor à effet de champ** est un composant électronique au sein duquel la circulation des charges est parallèle à la jonction et modulée par la tension électrique qui traverse celle-ci.

***Dans un conducteur balistique,** les électrons se déplacent sans subir aucune collision, comme dans un tube à vide.

***Un whisker** est un microcristal en forme d'aiguille.

*L'adsorption est la fixation réversible d'un atome ou d'une molécule sur une surface.

▶ Notes

(1) J. Hone *et al., Phys. Rev. B* , *59* , R2514, 1999.

(2) R. Saito *et al., Appl. Phys. Lett.* , *60* , 2204, 1992 ; N. Hamada, S. Sawada et A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* , *68* , 1579, 1992.

(3) P. Collins *et al., Science* , *278* , 100, 1997 ; S. Saito, *Science* , *278* , 77, 1997.

(4) Z. Yao *et al., Nature* , *402* , 273, 1999.

(5) M. Bockrath *et al.* , *Science* , *275* , 1922, 1997 ; M. Bockrath *et al., Nature* , *397* , 598, 1999.

(6) S.J. Tans, R.M. Verschueren et C. Dekker, *Nature* , *393* , 49, 1998.

(7) M. S. Fuhrer *et al., Science, 288,* 494, 2000.

(8) P.G. Collins, M.S. Fuhrer et A. Zettl, *Appl. Phys. Lett.* , *76* , 894, 2000.

(9) F.N. Hooge, *Phys. Lett. A* , *29* , 139, 1969.

(10) T.G.M. Kleinpenning et D.A. Bell, *Physica B* , *81* , 301, 1976.

(11) M.J. Buckingham, *Noise in electronic devices and systems* , P.Brandon et P.R. Adby (Eds.), *Ellis Horwood Series in Electrical and Electronic Engineering* , John Wiley & Sons, New York, 1983.

(12) P. Dutta, J.W. Eberhard et P.M. Horn, *Solid State Commun.* , *21* , 679, 1977 ; P. Dutta et P.M. Horn, *Rev. Mod. Phys.* , *53* , 497, 1981.

(13) P. G. Collins *et al., Science, 287,* 1801, 2000.

(14) R.M. Ryder et R.J. Kircher, *Bell Syst. Tech. J.* , *28* , 367, 1949.

**La Recherche a publié :**

(i) P. Bernier *et al.* , « Du carbone pour emballer la matière », décembre 1996.

(ii) B.I. Yakobson et R.E. Smalley, « Des matériaux pour le troisième millénaire », mars 1998.

L'électronique des nanotubes rivalisera-t-elle avec l'électronique actuelle ? La supplantera-t-elle ? Silicon Valley deviendra-t-elle une ville fantôme, remplacée par un « Carbon Basin » ? Il est encore trop tôt pour le dire et malgré ces réalisations encourageantes, un certain nombre de questions subsistent.

D'abord, en admettant que l'on réussisse à fabriquer et à intégrer des composants en nanotubes, leurs performances seront-elles aussi bonnes que celles des composants actuels ? L'importance du bruit électronique, c'est-à-dire des fluctuations aléatoires du signal de sortie, détermine en partie cette question. Pourtant, aucune des équipes qui avaient fabriqué des composants en nanotubes n'avaient mesuré leur bruit.

Nous espérions que l'un des points forts des nanotubes serait justement un bruit... faible. En effet, le bruit des composants actuels provient en grande partie d'une interpénétration des matériaux placés de part et d'autre de l'interface : celle-ci n'est pas aussi nette que les interfaces idéales des modèles. Nous n'avions pas à redouter ce phénomène dans les nanotubes, qui sont composés exclusivement d'atomes de carbone reliés par des liaisons très stables. Une autre source de bruit, dans les petites structures, provient de la diffusion des charges sur la surface. Les nanotubes en étaient aussi *a priori* préservés : quelques expériences laissaient supposer qu'ils étaient des conducteurs balistiques*, et que les électrons qui y circulaient n'interagissaient pas avec la surface.

**Nous souhaitions aussi connaître le bruit spécifiquement engendré par les contacts** entre les tubes dans un ensemble de nanotubes interconnectés aléatoirement : nous avions en effet proposé que ce type de structure pourrait résoudre les problèmes posés par la fabrication et l'intégration des composants (voir l'encadré : « L'intégration naturelle »). Cette proposition aurait été sans intérêt si de telles structures produisaient trop de bruit. Enfin, les mesures de bruit devaient nous permettre de mieux connaître les nanotubes isolés et les assemblages de nanotubes. La mesure du bruit d'un conducteur ou d'un circuit électronique donne théoriquement des informations sur ses caractéristiques physiques, tel le nombre de porteurs de charge qui y circulent.

Nous avons d'abord mesuré, à température ambiante, le bruit électronique d'échantillons contenant de grandes quantités de nanotubes, avec beaucoup de connexions aléatoires : il était très grand. Nous avons ensuite examiné des films minces dilués de nanotubes déposés sur un substrat d'oxyde de silicium : les nanotubes étaient toujours très bruyants. Enfin, nous avons déposé des contacts sur des nanotubes isolés (fig. 2) : nous avons constaté avec surprise que ces derniers étaient tout aussi bruyants que les films dilués ou les échantillons den-ses(8) ! La nature ou le nombre des contacts n'étaient pas en cause : tous les nanotubes ont systématiquement manifesté des niveaux de bruit de conduction extrêmement élevés. L'amplitude du bruit était d'autant plus grande qu'un courant fort circulait dans l'échantillon. En moyenne, le bruit était dix milliards de fois plus grand que celui des films métalliques de grande qualité utilisés pour l'électronique à faible bruit, un million de fois plus grand que celui de films métalliques dégradés, par des faisceaux d'ions par exemple, et encore dix mille fois plus grand que pour des résistances en composites de carbone, pourtant déjà peu utilisables en électronique. Nos nanotubes « supérieurs » étaient donc aussi des sources de bruit supérieures, sans

intérêt pour de nombreuses applications électroniques.

Afin de déterminer les caractéristiques précises de ce bruit et, si possible, d'en comprendre l'origine, nous avons effectué de nombreuses mesures. En particulier, nous avons examiné la variation du bruit sur la tension électrique lorsque nous faisions varier la fréquence du courant (fig. 3). Comme dans la plupart des autres conducteurs, lorsque le courant était nul, nous avons retrouvé le bruit dit « thermique », produit par la simple agitation naturelle des électrons dans la matière et proportionnel à la température. Lorsqu'un courant circule, le bruit excédentaire est à peu près proportionnel à l'inverse de la fréquence.

**Cette dépendance « en 1/f » (où f est la fréquence) ne permettait malheureusement en rien de déduire** quant à l'origine du bruit : on retrouve une telle variation avec des causes diverses dans de nombreux systèmes physiques. Ainsi, les fluctuations de la crue du Nil autour de sa valeur moyenne présentent un spectre en 1/f, tout comme la majeure partie de la « bonne » musique.

La solution est venue, en revanche, de l'étude de l'amplitude du bruit elle-même. La puissance du bruit est proportionnelle à l'inverse de la fréquence, nous l'avons vu, mais aussi au carré de la tension électrique, et enfin à un facteur d'amplitude. On a observé empiriquement que dans la plupart des systèmes métalliques massifs le rapport entre le facteur d'amplitude du bruit et le nombre d'atomes(9) ou de porteurs(10) de charge dans le système a la même valeur : c'est la loi de Hooge. Or, pour les nanotubes, la loi de Hooge n'est pas respectée : ce rapport est dix fois plus grand.

Nous savions, grâce à d'autres travaux, que dans certains semi-conducteurs(11) et dans des whiskers* métalliques très petits(12), où les variations de surface et d'impuretés ont plus d'importance que les propriétés volumiques, ce rapport est aussi nettement plus grand que ne le prédit la loi de Hooge. La valeur élevée que nous avions observée pour les nanotubes provenait-elle aussi de variations de surface ?

Qu'est-ce qui pouvait fluctuer à la surface des nanotubes ? Nous avions constaté que d'autres propriétés des nanotubes de carbone sont très sensibles à l'environnement chimique dans lequel le tube est placé(13). Ainsi, l'exposition à l'air ou à l'oxygène, ou au contraire la protection vis-à-vis de cet élément, fait varier très fortement la résistance électrique d'un nanotube semi-conducteur ou sa capacité thermoélectrique. Cela nous laissait penser que l'oxygène s'adsorbe* sur les parois des nanotubes, leur donnant ainsi des charges électriques. Des calculs théoriques préliminaires étayaient ce scénario. De véritables liaisons peuvent même se former à température ambiante. Les déplacements d'espèces chimiques semi-mobiles adsorbées sur les parois du nanotube étaient donc probablement à l'origine de l'excès de bruit électrique.

Pour tester cette hypothèse, nous avons mesuré le bruit d'un nanotube à diverses températures. Comme prévu, ce bruit a rapidement diminué à mesure que la température baissait : les molécules d'oxygène étaient de moins en moins mobiles, ce qui réduisait les fluctuations de charges associées.

Comment réduire le bruit à des niveaux acceptables à température ambiante, à laquelle la plupart des composants en nanotubes devraient fonctionner ? Il apparut que cela ne nécessitait qu'un « nettoyage » soigneux du nanotube. Nous avons chauffé des tubes à plus de 150 °C,

sous un vide très poussé, ce qui a éliminé une grande partie de l'oxygène adsorbé. Après le refroidissement à température ambiante (toujours sous vide), le bruit des nanotubes était, comme par magie, plusieurs dizaines de fois inférieur à celui détecté avant le nettoyage. Lorsque nous avons réintroduit de l'oxygène dans l'environnement du nanotube, le bruit a augmenté à nouveau fortement.

Nous avons fait la preuve que l'excès de bruit des nanotubes n'est pas lié à leur structure, mais plutôt, et heureusement, à leur environnement chimique. Cette sensibilité à l'environnement était assez inattendue, mais les contraintes qu'elle impose dans le traitement des nanotubes que l'on utilisera en électronique ne semblent ni trop complexes ni trop coûteuses. Cette recherche renforce encore un peu, s'il en était besoin, notre optimisme vis-à-vis de l'avenir des nanotubes. Après tout, le premier transistor semi-conducteur, dont on connaît la descendance, présentait un excès de bruit effroyable(14), peu différent de celui que l'on observe aujourd'hui dans les nanotubes non nettoyés.

Alex **Zettl**

**Pour en savoir plus**

-C. Dekker, *Physics Today* , *52* , 22, 1999.

-P.J.F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures, New Materials for the Twenty-first Century* , Cambridge University Press, 1999.