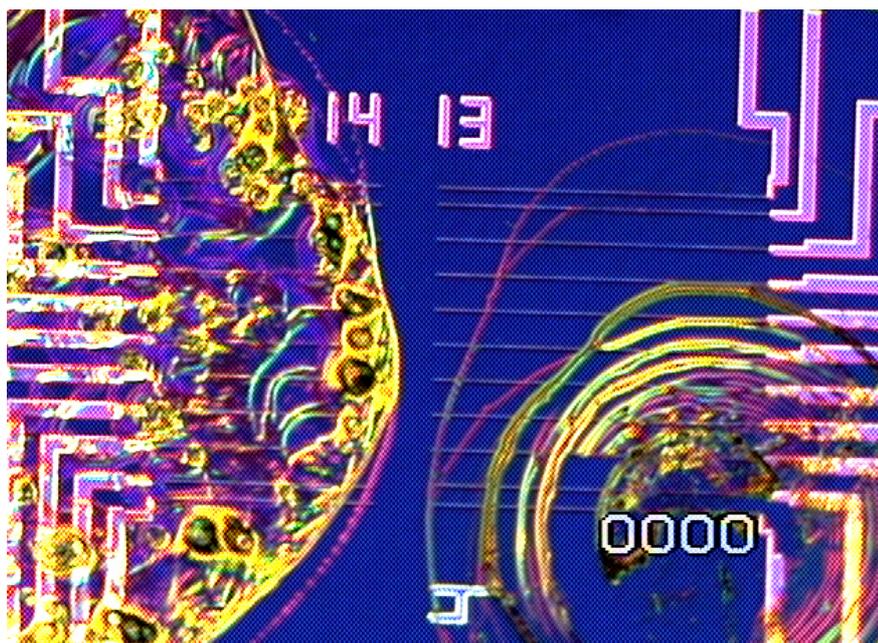


Observatoire des Micro et NanoTechnologies

**V e i l l e   S t r a t é g i q u e**



Numéro 19  
Octobre 2004

**E**lectronique  
**M**oléculaire





### [ L'analyse des experts ]

## 5 Les informations sélectionnées et commentées par les experts

**Le plus petit transistor à nanotube de carbone**

*Voir en page 6*

**Le plus transistor à film organique**

*Voir en page 9*

### [ Annexes ]

## 21 Index et liste des experts

**Electronique Moléculaire** est édité par l'OMNT

Animateur Scientifique *Dominique Vuillaume* • Directeur d'édition *Stéphane Fontanell* • Assistante d'édition *Interligne* • Observatoire des Micro et Nanotechnologies • CEA/Grenoble 17, rue des Martyrs 38054 Grenoble Cedex 9 • Tél. : 04 38 78 20 70 / e-mail : omnt@cea.fr

---

Photo de couverture : Reproduit de *Nano Letters* 4, 1587 (2004). Copyright 2004, avec la permission de American Chemical Society.

*Voir aussi "Naval Research Lab. ; Becman Inst. ; UCLA : Assemblage 2D de nanotubes de carbone et composants associés" en page 10*



### [ L'analyse des experts ]

#### Electronique à l'échelle moléculaire

Le plus petit transistor  
à nanotube de carbone !

- Univ. d'Osaka : Résistance variable utilisant le glissement des couches internes d'un nanotube de carbone multi-parois 5
- Univ. de Stanford : Transistor à nanotube à grille auto-alignée 6
- Modélisation du transport dans les jonctions moléculaires : La TD-DFT arrive 8
- INFM, CINECA, Univ. North California et Oak Ridge National Lab. : Contrôle des propriétés de fils d'or sur NiAl(110) par adsorption de CO 8

#### Dispositifs et architectures

Le plus petit transistor  
à film organique !

- Univ. du Texas & Stanford Univ. : Transistor organique sub-10 nanomètre 9
- Naval Research Lab. ; Becman Inst. ; UCLA : Assemblage 2D de nanotubes de carbone et composants associés 10
- Inst. for Applied Physics & Inst. of Nanotechnology : Un interrupteur atomique contrôlé par un potentiel de grille 12

#### Nouvelles techniques de fabrication, de caractérisation et de manipulation de nanostructures

##### Actuateurs et moteurs à ADN

- Caltech, Univ. de New York : Marcheurs bipèdes 13
- Purdue Univ. : Moteurs moléculaires à rotation contrôlée & "synchronisation interne" 15

##### Divers

- Harvard Univ. ; National Inst. of Health ; Univ. de Floride : Tri sélectif de brin d'ADN par des membranes nanoporeuses 17
- Univ. de Stanford : Origine de la transduction dans les biocapteurs de type NTC-FET 19
- Univ. du Wisconsin : Fonctionnalisation électrochimique des nanotubes de carbone 19

### [ Annexes ]

- Sociétés organismes et experts cités dans ce numéro 21
- Liste des experts de la veille Electronique Moléculaire 22



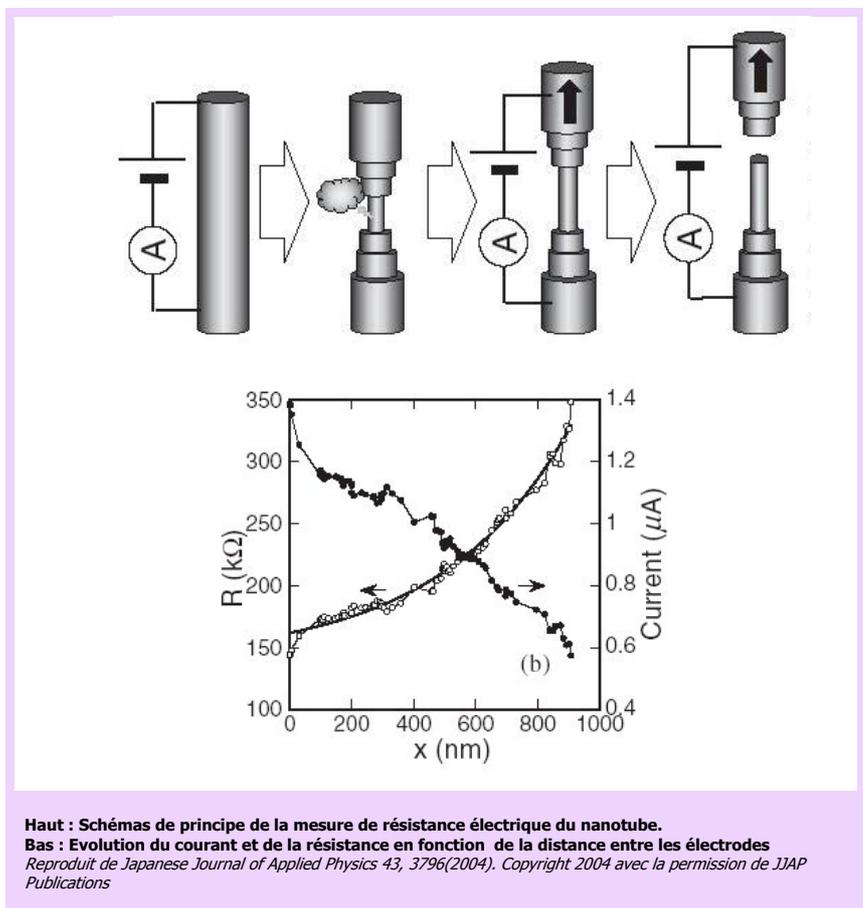
## Electronique à l'échelle moléculaire

Univ. d'Osaka :

**Résistance variable utilisant le glissement des couches internes d'un nanotube de carbone multi-parois**

L'**Université d'Osaka** a étudié la résistance des couches internes d'un nanotube multi-parois en faisant glisser celles-ci avec un manipulateur à micropointe, tout en mesurant (à température ambiante) le courant passant dans le nanotube.

Les contacts sont pris sur les couches externes du nanotube. D'un côté le nanotube repose sur le bord d'une lame métallisée Palladium et de l'autre la micropointe silicium est aussi métallisée Palladium. Sur une longueur de l'ordre de 200 nm entre ces contacts, plusieurs couches externes ont été éliminées par destruction électrique.



Pour de faibles niveaux de courant ( $\mu A$ ), la résistance croît exponentiellement avec la distance d'extraction. Il en est déduit une longueur de localisation de 840 nm. Pour les forts courants (entre 40 et 60  $\mu A$ ), la résistance varie linéairement, ce qui est attribué à un transport diffusif et non plus balistique. La raison de ce changement de mode serait la forte température du nanotube (1000 K) parcouru par le courant élevé.

Une application à la mesure de nano-déplacement est envisagée, bien qu'il existe d'autres techniques.

Il aurait été utile de discuter plus en détail la contribution de la résistance intercouches qui varie également lorsque la partie centrale est extraite.

J. Gautier

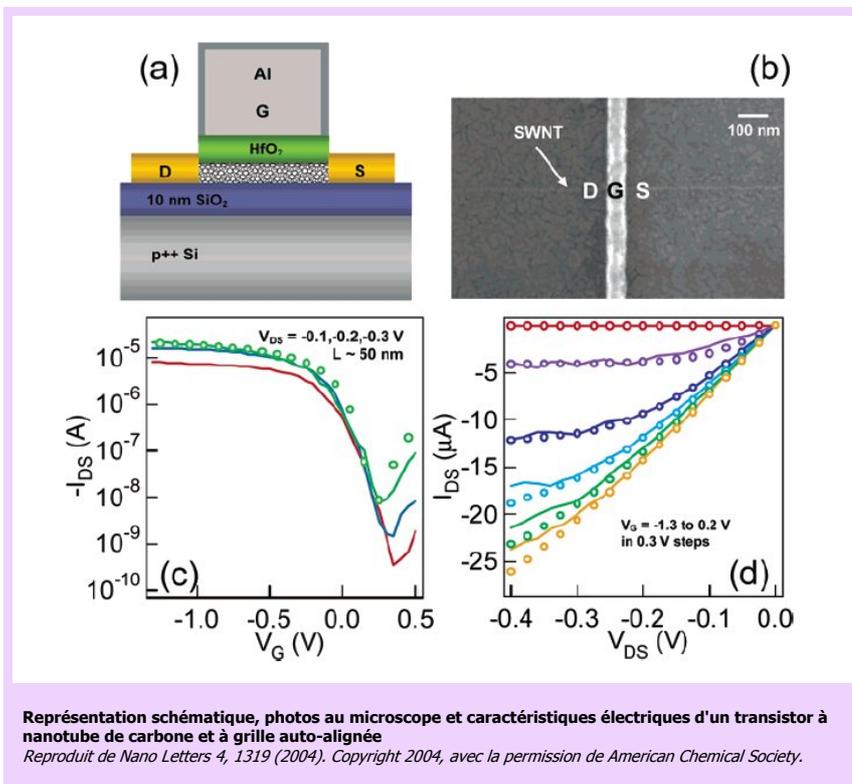
→ "Nanoscale variable resistance using interlayer sliding of multiwall nanotube" ; S. Akita and Y. Nakayama : *JJAP* **43**, 3796 (2004).  
EqueMol10-04-1

**Univ. de Stanford :**  
**Transistor à nanotube à grille auto-alignée**

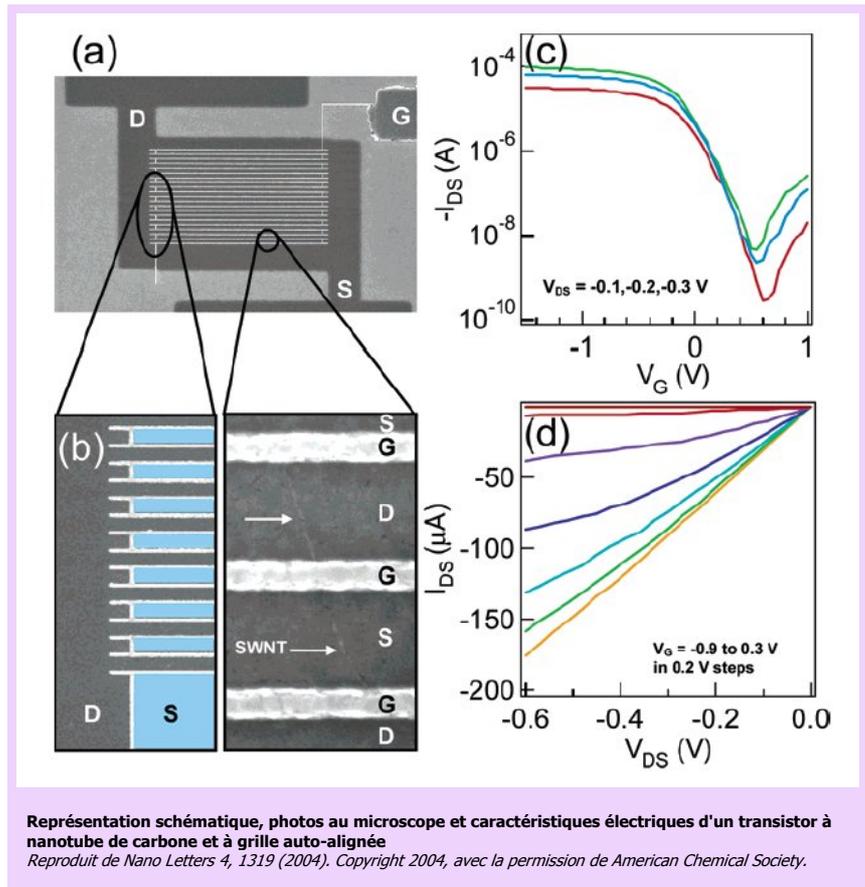
L'équipe de H. Dai, de l'Université de Stanford, a réalisé des transistors à nanotube de carbone dont la métallisation palladium de source et drain est auto-alignée sur la grille. Les étapes du procédé de fabrication et les principales caractéristiques sont les suivantes:

**Le plus petit transistor à nanotube de carbone**

- dépôt de nanotube mono-paroi ayant un diamètre de 1,7 nm,
- sur la zone de canal, dépôt par ALD (Atomic Layer Deposition) à 90°C de diélectrique HfO<sub>2</sub> (épaisseur 8 nm), puis de grille aluminium suivi d'un lift-off. La longueur de grille est de 50 nm,
- évaporation orientée de palladium (environ 7 nm) pour réaliser les contacts de source et drain. Le caractère directif du flux de palladium évite un court-circuit avec la grille,
- recuit sous argon à 175°C pendant 5 minutes,
- passivation par PMMA.



La reproduction et la diffusion de ce document sont interdites



A 300 K, la conductance maximale obtenue pour un p-CNFET est de  $30 \mu\text{S}$  par nanotube, ce qui correspond à 50% de la valeur limite  $4e^2/h$ . De plus, le courant de saturation est de  $25 \mu\text{A}$  pour une tension de drain de seulement 0,4 Volts, ce qui constitue le record actuel. Il est démontré sur la base de simulations purement balistiques que, sans résistance série, le courant ne pourrait être que 20% plus élevé. Ceci indique que le courant est quasiment balistique. A basse température (4 K), le niveau de courant est similaire. De plus, il apparaît que le matériau diélectrique à forte permittivité déposé par ALD ne perturbe pas les propriétés de transport du nanotube. Ceci est attribué à l'existence d'interactions de van der Waals entre ces deux matériaux et à l'absence de liaisons covalentes. Le  $\text{HfO}_2$  ne se dépose d'ailleurs pas sur un nanotube suspendu

Enfin, avec un nanotube unique croisant deux peignes imbriqués de source et drain, ce qui correspond à 8 transistors balistiques à nanotube mis en parallèle, un courant de  $150 \mu\text{A}$  a été obtenu.

J. Gautier

→ "Self-aligned ballistic molecular transistors and electrically parallel nanotube arrays"; A. Javey, J. Guo, D. Farmer, Q. Wang, E. Yenilmez, R. Gordon, M. Lundstrom and H. Dai : *Nanoletters* 4(7), 1319 (2004).

EqueMol10-04-2

## Modélisation du transport dans les jonctions moléculaires : La TD-DFT arrive

Il est important de mentionner les "tendances" actuelles en matière de modélisation et théorie pour le transport quantique dans les jonctions moléculaires. Après le développement d'un certain nombre de codes numériques pour le transport hors équilibre à partir de méthodes *ab-initio* DFT (TRANSIESTA, Gaussian Embedded Cluster Method, WanT, etc ...), une ouverture s'effectue vers l'utilisation de méthodes *ab-initio* supposées mieux décrire la dynamique des systèmes électroniques : la TD-DFT ou Time Dependent Density Functional Theory [1-3].

H. Ness

- [1] "Ab initio study of the alternating current impedance of a molecule junction" ; R. Baer, T. Seideman, S. Ilani, D. Neuhauser. *J. Chem. Phys.* **120**, 3387 (2003).  
 [2] "Time-dependent quantum transport : an exact formulation based on TDDFT" ; G. Stefanucci, C.O. Almbladh, *Europhys. Lett.* **67**, 14 (2004).  
 [3] "Transport in nanoscale systems : the microcanonical versus grand-canonical picture" ; M. Di Ventura, T.N. Todorov, cond-mat/0407534, <http://fr.arXiv.org/abs/cond-mat/0407534>.

EqueMol10-04-3

## INFM, CINECA, Univ. North California et Oak Ridge National Lab. : Contrôle des propriétés de fils d'or sur NiAl(110) par adsorption de CO

Ce travail d'équipes italiennes et américaines de l'INFM (Modène, Italie), CINECA (Bologne, Italie), Univ. North California (USA) et Oak Ridge National Laboratory (Tennessee, USA), concerne l'étude théorique des propriétés électroniques de chaînes atomiques d'or déposées sur une surface NiAl(110), utilisant deux méthodes état-de-l'art pour le calcul de la structure électronique d'équilibre et pour le calcul des propriétés de transport.

De tels systèmes ont été réalisés et étudiés expérimentalement par le groupe de W. Ho (Voir *Electronique Moléculaire* **15**, 7 EqueMol12-03-5 (Dec. 2003)). Les chaînes d'or montrent remarquablement des propriétés électroniques d'un système unidimensionnel. Ces propriétés peuvent être ajustées par l'adsorption sélective de petites molécules. En l'occurrence, les auteurs montrent que l'adsorption du groupement CO permet de moduler les fonctions d'ondes électroniques le long de la chaîne (effet de "ciseau chimique") et ainsi de modifier fortement les propriétés de transport du système. En effet les calculs montrent que l'adsorption de CO induit une transition métal-isolant dans le fil d'or ouvrant un gap au niveau de Fermi.

Ces résultats montrent qu'il est possible de modifier le profil du potentiel électrostatique de manière arbitraire (par adsorption sélective ou par manipulation atome par atome) dans ces structures unidimensionnelles où les électrons se comportent comme des "particules dans une boîte". Ceci permettrait d'élaborer des nanodispositifs unidimensionnels à propriétés adaptables.

H. Ness

- "Electronic and Transport properties of Artificial Gold Chains" ; A. Calzolari, C. Cavazzoni, M.B. Nardelli ; *Phys. Rev. Lett.* **93**, 096404 (2004).

EqueMol10-04-4

## Dispositifs et architectures

### Univ. du Texas & Stanford Univ. : Transistor organique sub-10 nanomètre

#### Le plus petit transistor à film organique

Pour bien comprendre et contrôler les performances des transistors à base de semi-conducteurs organiques (pentacène, rubrène,...), il importe de déterminer leurs propriétés intrinsèques, i.e. hors contribution des défauts tels que les joints de grains par exemple. Deux approches sont possibles, l'une consiste en la croissance contrôlée de monocristaux organiques de dimensions supra-microniques, l'autre, en la réalisation de transistor ayant une longueur de canal inférieure à la taille moyenne des grains cristallins formant les films organiques évaporés sous vide.

La première approche permet aujourd'hui la réalisation de transistors organiques avec des mobilités d'environ  $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  (voir l'article de revue cité dans *Electronique moléculaire* **18**, 20, EqueMol07-04-8, Juillet 2004).

L'autre approche est largement moins étudiée ; des travaux précurseurs en 2000 [1] et 2003 [2] avaient proposé des solutions technologiques adaptées à la réalisation de transistors organiques de quelques dizaines de nanomètres de longueur de canal. La réalisation de transistors organiques à canal très court devrait aussi permettre de s'affranchir des limites actuelles de la mobilité en réalisant des transistors performants.

Deux équipes viennent de publier de nouveaux résultats. L'équipe de l'**Université du Texas** à Austin a réalisé un transistor à pentacène avec une longueur de canal d'environ 10 nm [3]. Une mobilité raisonnable de  $4.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  et des rapports on/off de l'ordre de 100 ont été obtenus. La modulation du courant de drain par la tension de grille semble satisfaisante, bien que la géométrie du transistor ne soit pas optimale pour exploiter l'effet de champ (oxyde de grille trop épais). Par contre, la reproductibilité reste à améliorer. Une partie de ces transistors ne fonctionnent pas selon le principe de l'effet de champ, mais sont dominés par des effets de contact ; la barrière tunnel à l'interface électrode-pentacène étant modulé par la tension de grille. Ce mécanisme avait déjà été identifié précédemment [1].

Le deuxième travail [4], de l'**Université de Stanford**, utilise des nanotubes de carbone (NTC) métalliques comme électrodes de source et drain. Il s'agit de la première démonstration de l'utilisation de nanotubes de carbone comme électrodes de source et drain d'un transistor. La formation d'un "gap" très court (quelques nanomètres) dans le nanotube de carbone est réalisée par la technique du claquage électrique (Voir *Electronique Moléculaire* **3**, 6, EqueMol06-01-8, Juin 2001). Les extrémités de ces nanotubes sont reliées à des électrodes métalliques lithographiées. L'avantage de ces électrodes à nanotube de carbone est leur extrême finesse (1D) comparées à des électrodes nanolithographiées.

Ce travail montre que la modulation du courant de sortie par la tension de grille est bien plus importante dans le cas d'un transistor organique à électrodes NTC (pour une longueur de canal comparable), probablement à cause de la réduction des capacités parasites. Dans le cas d'un transistor à pentacène, un rapport on/off d'environ  $10^5$  et une pente sous seuil d'environ 400 mV/décade, ont été obtenus. Toutefois, la mobilité n'a pas été mentionnée.

Cette technologie permet donc de tester la fonction transistor d'un tout petit nombre de molécules organiques avec un effet de commande électrostatique très satisfaisant.

D. Vuillaume

- [1] "Low-voltage, 30 nm channel length, organic transistors with a self-assembled monolayer as gate insulating films"; J. Collet, O. Tharaud, A. Chapoton, D. Vuillaume : *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1941 (2000).  
 [2] "30 nm channel length pentacene transistors"; Y. Zhang, J.R. Petta, S. Ambily, Y. Shen; D.C. Ralph, G.G. Malliaras : *Adv. Mater.* **15**, 1632 (2003).  
 [3] "Pentacene field-effect transistors with sub-10 nm channel lengths"; L. Wang, D. Fine, T. Jung, D. Basu, H. von Seggern, A. Dodabalapur : *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1772 (2004).  
 [4] "Miniature organic transistors with carbon nanotubes as quasi-one-dimensional electrodes"; P. Qi, A. Javey, M. Rolandi, Q. Wang, E. Yenilmez, H. Dai : *J. Am. Chem. Soc.* **126**(38), 11775 (2004).  
 EqueMol10-04-5

### Naval Research Lab. ; Becman Inst. ; UCLA : Assemblage 2D de nanotubes de carbone et composants associés

Les dispositifs comportant un seul nanotube pour les montages en transistor ou en biocapteur ou mémoire moléculaire sont intéressants d'un point de vue fondamental, car la majorité des phénomènes parasites des matériaux volumiques (désordre, percolation, transfert électronique internanotube, ...) sont éliminés. Cependant, les écueils de la croissance in situ ou de la manipulation/positionnement demeurent ainsi que celui du contrôle conducteur/semiconducteur. De même que les couches moléculaires auto-assemblées permettent d'étudier une collection ordonnée de molécules, la possibilité de fabriquer des réseaux 2-D de nanotubes de carbone pour connecter des électrodes interdigitées apparaît une solution intermédiaire pour étudier dans des micro- (et non nano-) dispositifs les perturbations de conductivité liées aux modifications de surface des nanotubes de carbone (capteurs, biocapteurs, ....). Les 3 articles suivants illustrent cette approche et démontrent les raisons de cette recrudescence des travaux !

1) Le **Naval Research Laboratory** a réalisé des réseaux statistiques de nanotubes de carbone composés d'un mélange de nanotubes de carbone métalliques et semi-conducteurs. Ces réseaux sont déposés (à partir d'une solution) dans le gap d'électrodes interdigitées.

La caractéristique clé de ce matériau 2-D est que chaque atome de ce réseau est un atome de surface, c'est donc un matériel idéal pour toute application en capteur chimique ou en macro-électronique. Le réseau se comporte globalement comme un semiconducteur de type p avec une pente de 250 mV/décade.

La détection d'un toxique nerveux, le DMMP (diméthyl méthyl phosphonate), est menée en déposant différents films sélectifs (FPOL ou fluoropolyol, HC) de 100 nm. Ce réseau 2-D peut aussi être utilisé pour la fabrication de transistors souples à effet de champ.

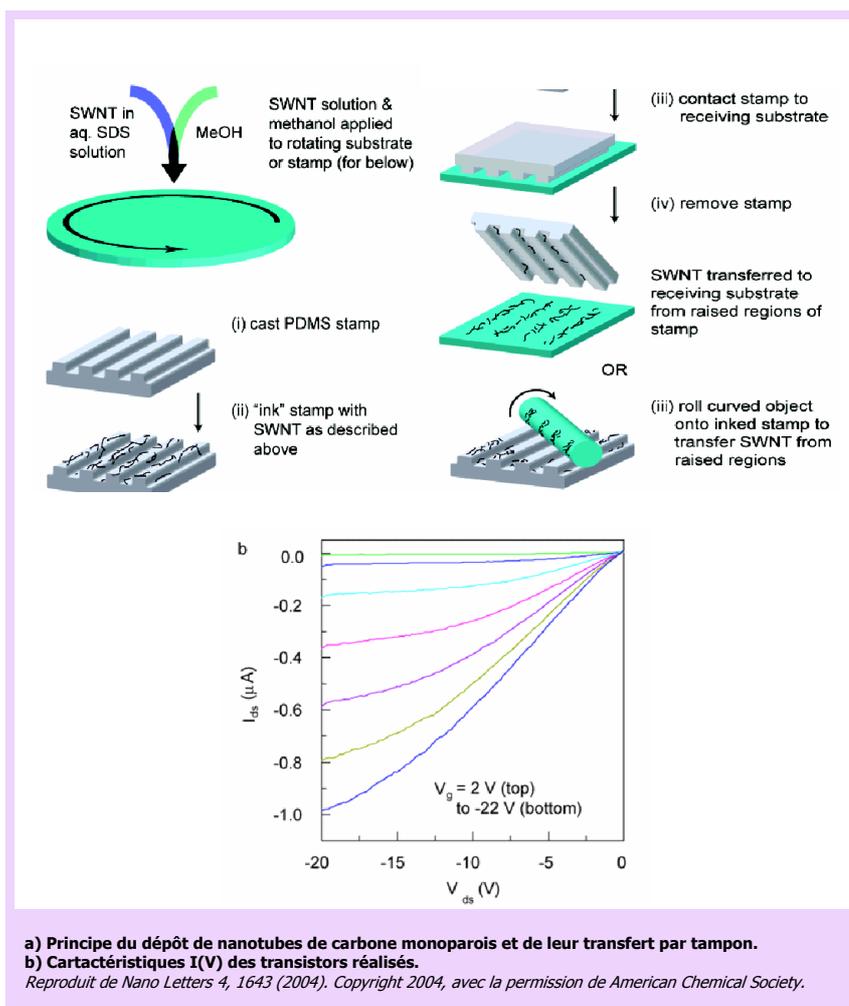
Le support est en polyimide. Des procédés classiques de lithographie permettent ensuite de déposer la grille et les électrodes source/drain en titane, puis de déposer le réseau de nanotubes de carbone. Les zones hors du canal source/drain sont éliminées par lithographie.

La mobilité est de  $30 \text{ cm}^2/\text{V}$ . C'est une très bonne valeur, équivalente à celle de transistors à monocristaux de semiconducteur organique. Ces nouveaux composants pourraient donc concurrencer l'essor des transistors organiques qui sont plus difficiles à réaliser.

Le rapport on/off est de 400 ce qui reste faible au regard des transistors organiques usuels et insuffisant.

2) L'article du **Beckman Institute** et de l'**Université de l'Illinois**, présente une alternative au dépôt d'une collection de nanotubes par spotting. Il s'agit du transfert par tampon encreur (a)

Ici aussi les auteurs testent ces réseaux pour l'obtention de transistors souples. Le rapport on/off atteint 130 après la destruction sélective des chemins conducteurs. Les caractéristiques I-V sont présentées en (b).



3) **UCLA** a réalisé un dispositif de mémoire optoélectronique selon un montage FET en utilisant un réseau de nanotubes dans une matrice d'un polymère photosensible.

L'idée de ce dispositif consiste à découpler la détection (écriture) qui se passe dans le polymère photosensible et le stockage de l'information qui est assurée par les nanotubes de carbone. Par ailleurs, le choix du polymère permet d'adapter le composant à la longueur souhaitée en détection, le reste du composant étant inchangé. La lecture et l'effacement de la mémoire se font électriquement via la structure transistor FET à nanotube.

Un premier montage dans lequel le mélange polymère/NTCs est déposé à partir d'une solution présente des propriétés bien inférieures au système dans lequel les NTCs sont d'abord préparés "in situ" par CVD sur wafer, puis

imprégnés du polymère. La procédé 1 conduit à des contacts électriques de mauvaises qualités.

Le processus à la base de l'effet mémoire est le suivant :

Un photon est absorbé par la couche polymère, l'exciton se dissocie, le trou est directement injecté dans le nanotube de carbone, qui sert de réservoir (300 électrons par  $\mu\text{m}$  de nanotube). Seul le dispositif 2 reste stable durant plus de 16 h. Les auteurs concluent à la nécessité de la présence de la couche de  $\text{SiO}_2$  à proximité des nanotubes de carbone pour avoir un effet mémoire à long terme. Au final, si ce travail démontre bien la faisabilité du concept, les rapport on/off de la mémoire (environ 1.3) sont trop faibles pour des applications potentielles.

G. Bidan

- [1] "Carbon nanotube networks: nanomaterials for macroelectronic applications"; E. Snow, J. Novak, M. Lay, E. Houser, F. Perkins and P. Cambell : *J. Vac. Sci. Technol. B* **22**, 1990 (2004).  
 [2] "Solution casting and transfer printing single-walled carbon nanotube films"; M. Meitl, Y. Zhou, S. Jeon, M. Usrey, M. Strano and J. Rogers : *Nanoletters* **4**, 1643 (2004).  
 [3] "Nanotube optoelectronic memory devices"; A. Star, Y. Lu, K. Bradley and G. Grüner : *Nanoletters* **4**, 1587 (2004).

EqueMol10-04-6

### Inst. for Applied Physics & Inst. of Nanotechnology : Un interrupteur atomique contrôlé par un potentiel de grille

Une équipe de l'**Institute for Applied Physics** et de l'**Institute of Nanotechnology** de Karlsruhe a réalisé un interrupteur électrique de dimension atomique fonctionnant à température ambiante.

Cet interrupteur permet d'ouvrir et de fermer un circuit électrique par la reconfiguration, reproductible et contrôlée, de la morphologie d'une jonction atomique d'argent où seuls les atomes réalisant le contact sont mobiles. Cet interrupteur est entièrement contrôlé par l'application d'un potentiel électrochimique externe sur une troisième électrode de travail (la "grille"). Le dispositif consiste en deux électrodes d'or déposées sur un substrat de verre. Entre les deux électrodes, un contact atomique d'argent est déposé par voie électrochimique (le tout étant dans une solution électrolytique de  $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$ ). En répétant plusieurs cycles électrochimiques (dissolution-déposition), un contact atomique bi-stable d'argent est fabriquée. On peut ainsi présélectionner la valeur de la conductance dans l'état "ON" (d'un à plusieurs quantum de conductance). L'application d'un potentiel de contrôle approprié sur la "grille" permet de faire basculer l'interrupteur et même de tenir le switch dans l'état ON ou OFF sur une durée de plusieurs secondes. Le temps de transition entre les deux états est estimé à une dizaine de microsecondes. De plus, les auteurs montrent que le contact atomique doit certainement consister en un atome unique ou en une chaîne mono-atomique.

Ce dispositif est certainement le premier interrupteur de dimension atomique à pouvoir être contrôlé de manière aussi reproductible par un potentiel de grille. Même si pour le moment, l'utilisation d'un tel dispositif dans le cadre de l'électronique moléculaire à proprement dite n'est pas encore évident, ce dispositif ouvre des perspectives intéressantes dans le domaine.

H. Ness

- "Gate-controlled atomic quantum switch"; F.-Q. Xie, L. Nittler, Ch. Obermair, Th. Schimmel : *Phys. Rev. Lett.* **93**, 128303 (2004).  
 EqueMol10-04-7

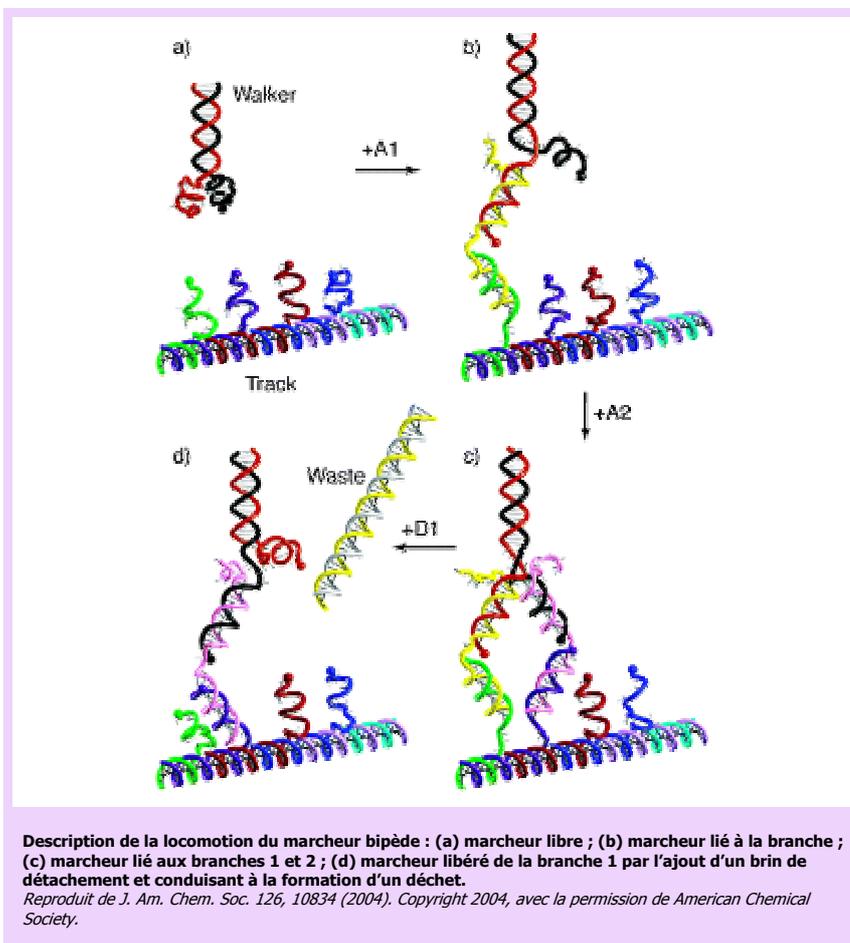
# Nouvelles techniques de fabrication, de caractérisation et de manipulation de nanostructures

## Actuateurs et moteurs à ADN

Les mouvements des actuateurs à ADN se limitaient jusqu'à présent à des déformations intramoléculaires de boucles ou de pinces induites par des rigidifications dirigées de partie d'un simple brin en un double brin. Pour ce faire, il fallait ajouter successivement des séquences adéquates (le carburant), il en résulte des "déchets", des séquences doubles brins. Un progrès rapporté dans *Electronique moléculaire* 17, 9, Equemol04-04-6 (Av 2004) est la production biologique de ce carburant. Nous citons ici 4 articles se rapportant au mouvement de ces actuateurs impliquant des déplacements relatifs de "pièces d'ADN" indépendantes.

### Caltech, Univ. de New York : Marcheurs bipèdes

1) Le système [1] du **Caltech** se compose de 4 composants. Un marcheur (Walker), un rail (Track), des séquences d'ADN combustibles de 2 sortes : des brins d'attachement (A1, A2) et des brins de détachement (D1). Sur le rail, des ramifications d'ADN (branches) vont permettre aux jambes du marcheur de s'attacher par différents liant A, puis l'addition de complémentaires à ces liants permet leur élimination sous forme d'un duplex AD (Waste).



Les pas sont de 5 nm. La périodicité des branches le long du rail est de 4. Ce système mime le mouvement bipédique des kinésines sur des microtubules (pas de 8 nm) et permet d'envisager le déplacement de cargos (un nano-objet attaché au "marcheur") sur support.

Le suivi en temps réel par fluorescence (les brins liants ou déliants sont marqués par différents fluorophores ou quenchers) d'un pas de 5 nm prend 2000 secondes. Cependant il s'agit là d'une expérience pour la démonstration du mouvement de marcheur, rien n'indique quelle est la limite cinétique.

2) L'équipe de **N. Seeman** de l'**Université de New York** est connue pour ses travaux sur le design 3-D d'objets d'ADN comme des octaèdres par exemple (Voir *Electronique Moléculaire* **18**, 19, EqueMol07-04-7, Juillet 2004).

Le principe présenté ici [2] est assez similaire au précédent. Un marcheur bipède à 2 jambes simples brins progresse le long d'un rail pavé de 3 "footholds" (repose pied) ; cependant le design du marcheur comme celui du rail est bien plus sophistiqué. Il repose sur le triple entrelacement de nombreux brins ADN de rigidification, d'espacement et de connexion.

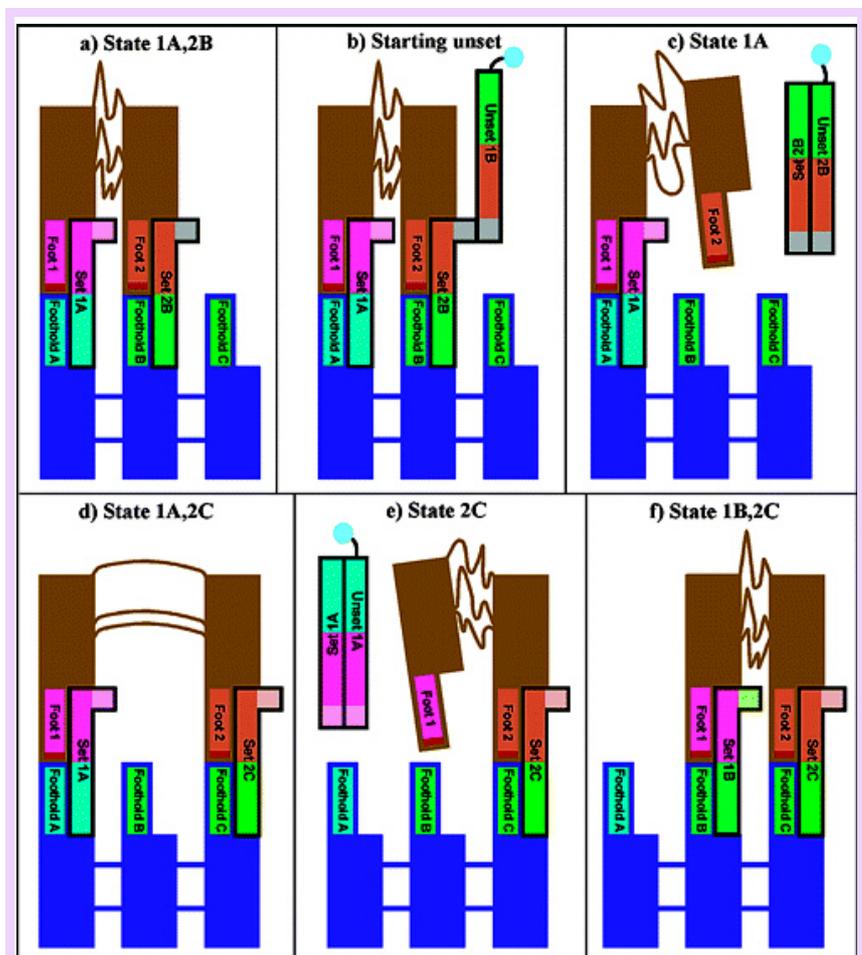


Schéma de principe décrivant le marcheur bipède effectuant un pas complet. Les parties foncées en bas des « pieds » correspondent au psoralène, les cercles correspondant à la biotine.  
 Reproduit de *Nano Letters* 4, 1203 (2004). Copyright 2004, avec la permission de American Chemical Society.

La minimisation des mis-appariements est obtenue par modélisation. Enfin le déplacement du marcheur est suivi par ses "empreintes photosensibles" dues à ses "semelles" psoralène.

Par ailleurs, les déchets du marcheur comportent une biotine ce qui permet de les éliminer astucieusement par des billes magnétiques comportant des streptavidines. Manifestement, ce groupe maîtrise à un haut niveau l'élaboration de structures complexes à éléments ADN.

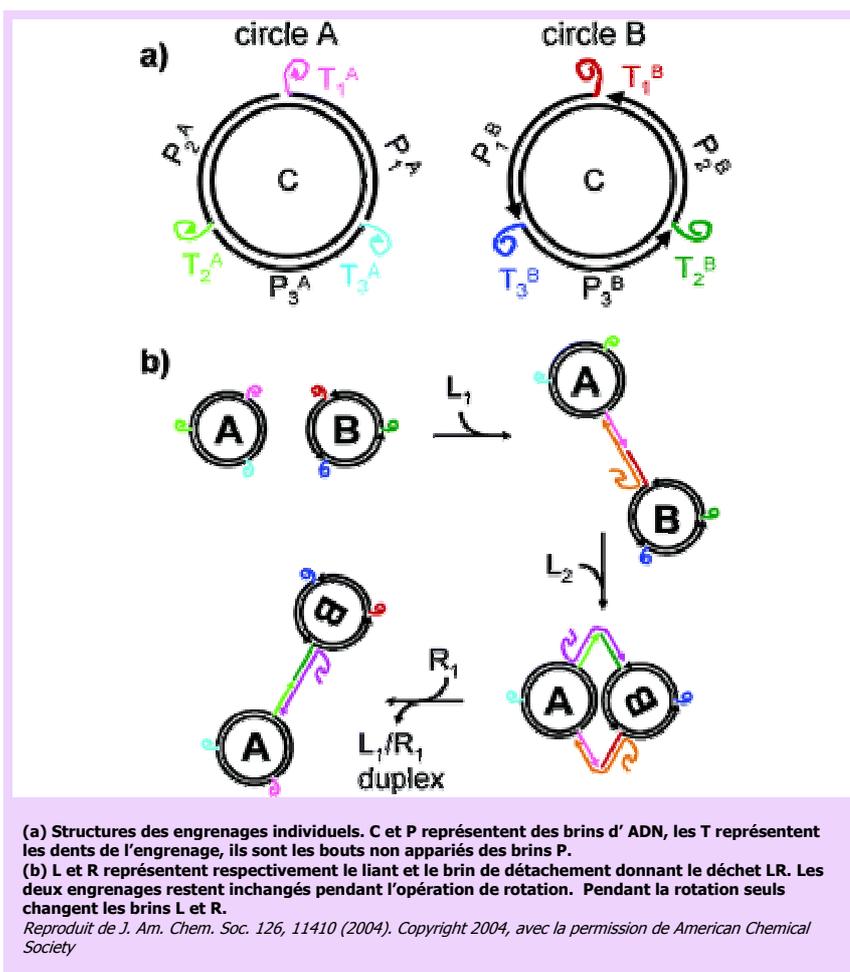
G. Bidan

- [1] "A synthetic DNA walker for molecular transport"; J.-S. Shin and N. Pierce : *J. Amer. Chem. Soc.* **126**, 10834 (2004).  
 [2] "A precisely controlled DNA biped walking device"; W. Sherman and N. Seeman : *Nanoletters* **4**, 1203 (2004).  
 EqueMol10-04-8

**Purdue Univ. :**  
**Moteurs moléculaires à rotation contrôlée &**  
**"synchronisation interne"**

L'Université de Purdue présente deux publications décrivant des moteurs moléculaires.

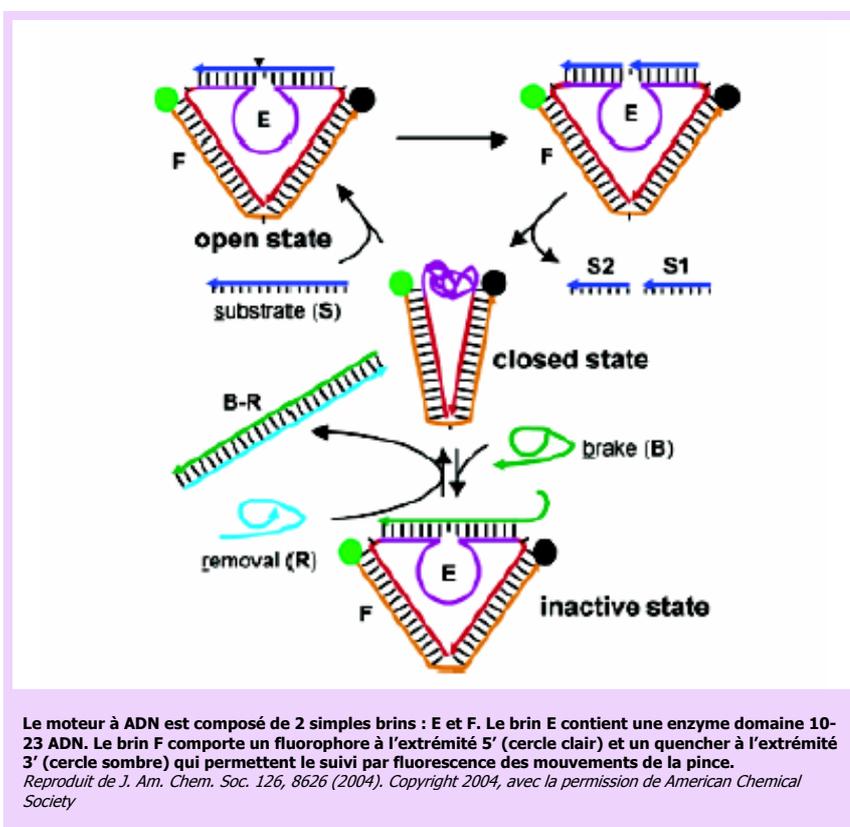
Dans le premier article [1] chaque engrenage est composé de 4 simples brins d'ADN : un simple brin circulaire C et 3 autres brins périphériques ( $P_i$ ,  $i = 1,2,4$ ), incomplètement appariés, ce qui laisse dépasser les 3 dents d'engrenage. Les dents sont assemblées entre elles par des liants  $L_i$ ,  $i = 1,2,3$  eux même éliminés par des brins R, le déchets d'un cycle étant  $L_iR_i$ .



Le sens de rotation souvent arbitraire dans les moteurs moléculaires de type caténand peut être ici contrôlé par une séquence appropriée d'addition des combustibles  $L_i$  et  $R_i$ .

Le deuxième article [2] présente ce qui pourrait être une pince classique à ADN, cependant ici, l'élimination du brin de rigidification S est assuré par une enzyme (E) elle même portée par la pince.

L'ouverture/fermeture de la pince est contrôlée par la cinétique de clivage de l'enzyme, et non par l'ajout périodique - par un opérateur extérieur - des différentes séquences de clivage. Il s'agit là d'un pas supplémentaire vers l'autonomie de ces moteurs (voir OMNT *Electronique moléculaire* 17, 10 equeMol04-04-6, Avril 2004). Afin de mieux contrôler cette cinétique, les auteurs peuvent ajouter une séquence B, légèrement différente de S, qui inactive l'enzyme et bloque l'actuateur en position ouverte.



G. Bidan

→ [1] "Molecular gears: a pair of DNA circles continuously rolls against each other"; Y. Tian and C. Mao : *J. Amer. Chem Soc.* **126**, 11410 (2004).

[2] "Putting a brake on an autonomous DNA motor" : Y. Chen and C. Mao : *J. Amer. Chem Soc.* **126**, 8626 (2004).

EqueMol10-04-9

## Divers

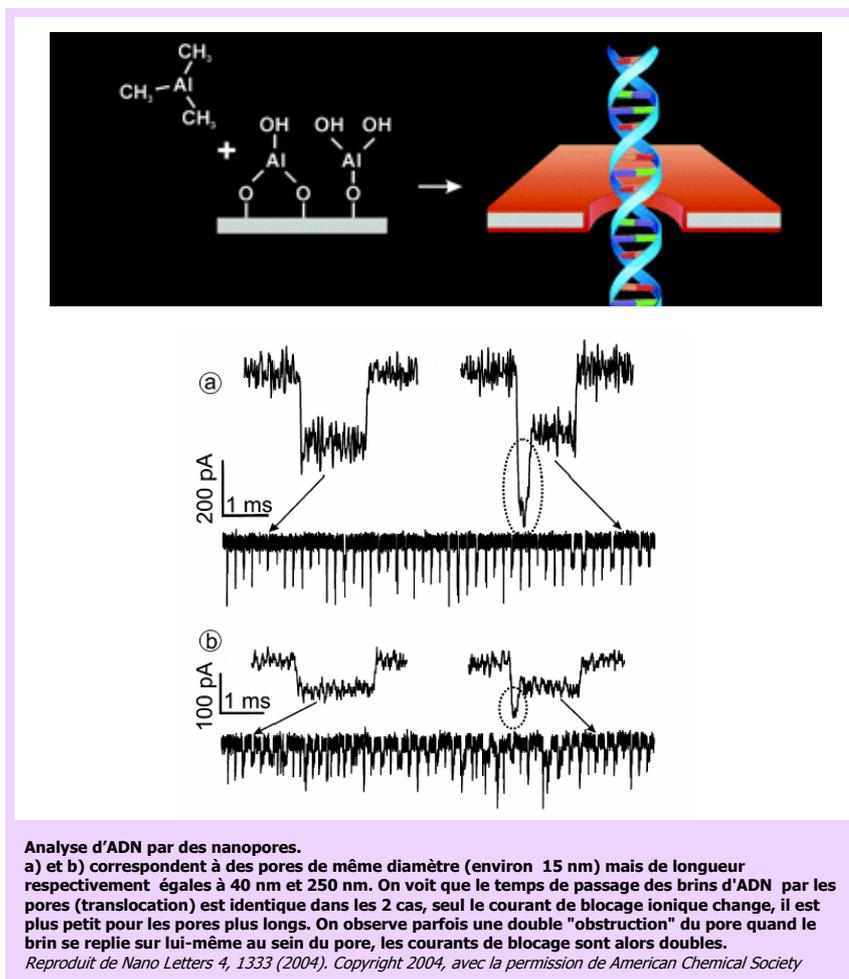
**Harvard Univ. ; National Inst. of Health ;  
Univ. de Floride :  
Tri sélectif de brin d'ADN par des  
membranes nanoporeuses**

Le temps de passage d'un simple brin d'ADN dans un nanopore est fonction de sa longueur et aussi des affinités qu'il établit avec les parois du pore. Ce temps de passage est détecté par une modification de la conduction ionique du pore. Après avoir utilisé des membranes biomimétiques, l'utilisation de membranes artificielles semble particulièrement prometteuse.

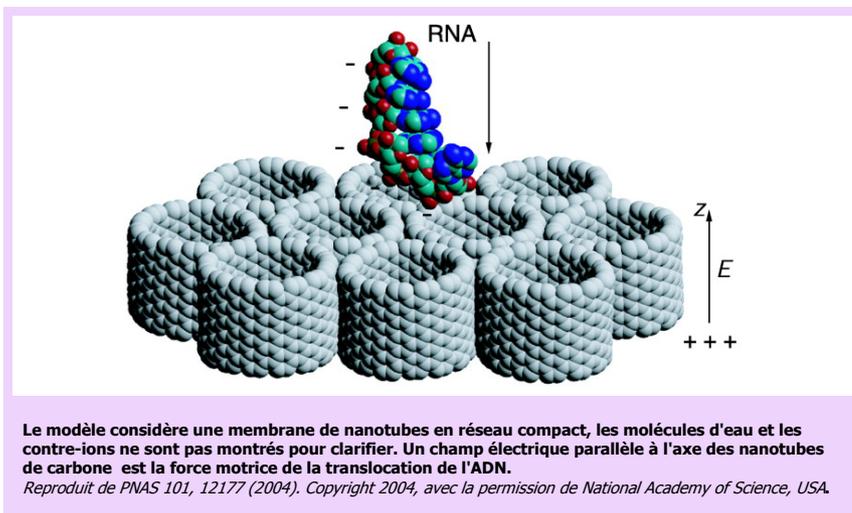
Trois articles présentent trois approches différentes de ces membranes artificielles.

1) Un point important dans l'analyse de l'ADN par des nanopores est la dimension et les propriétés de surface de ces pores. Afin de comprendre l'interférence due à une sélectivité vis-à-vis des ions en solution, des nanopores calibrés sont fabriqués par le revêtement contrôlé par ALD (Atomic Layer Deposition) d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) d'un nanopore fabriqué par gravure au faisceau ionique dans une membrane de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (épaisseur 5 nm) sur silicium.

Les auteurs, de l'**Université d'Harvard**, montrent [1] qu'ils peuvent ainsi ajuster finement le diamètre d'un nanopore de 2 nm à 1 nm par 5 cycles successifs de dépôt d'alumine avec une erreur inférieure à 0,12 nm. La longueur du pore joue aussi un rôle déterminant.

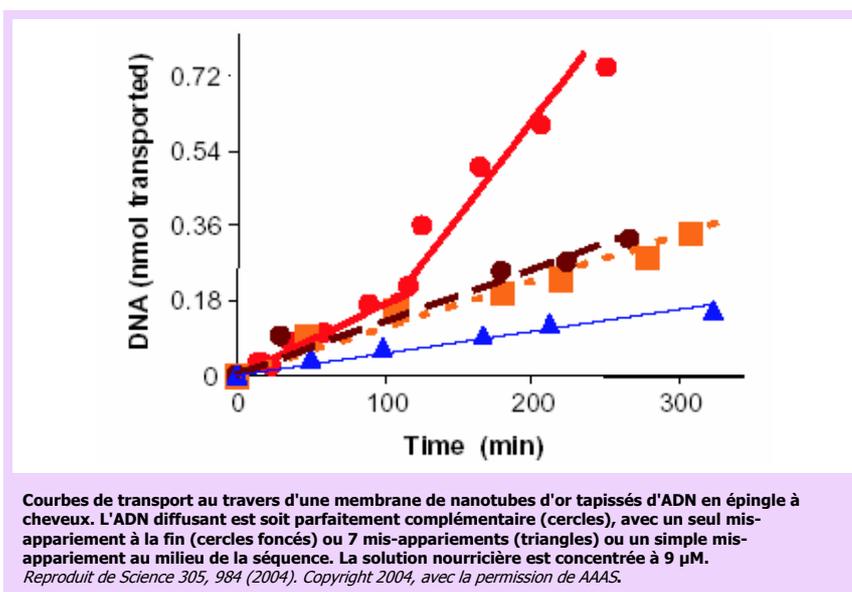


2) Conscients des 2 écueils, à savoir les interactions moléculaires non spécifiques dans les pores constitués de canaux protéines et des problèmes de reproductibilité des pores des membranes non-biologiques, les auteurs, du **National Institute of Health** (Bethesda, MD), présentent un travail purement théorique sur des membranes qui seraient constituées de nanotubes assemblés en un réseau hexagonal compact.



Un modèle simple de diffusion-piégeage (trap-diffusion) rend compte des résultats expérimentaux obtenus par d'autres montages. Il montre que dans le cas des nanotubes de carbone, il y a une certaine sélectivité selon les séquences d'ARN. Ce point s'expliquerait par les interactions hydrophobes différentes entre les bases et la paroi interne hydrophobe du nanotube.

3) Depuis de nombreuses années, le groupe de **C. Martin** de l'**Université de Floride** développe la synthèse de nanotubes ou nanofils en se servant du gabarit en creux que constituent les nanopores de membranes. Ainsi, il a récemment synthétisé des nanofils Au-polypyrrole, capables de s'auto-assembler en structures complexes.



Décrit en 1994, le procédé consiste à déposer sans électrolyse de l'or sur les parois d'un pore de membrane polycarbonate (30 nm,  $6 \times 10^8$  pore/cm<sup>2</sup>). Dans le cas présent le diamètre interne des tubules d'or est de  $12 \pm 2$  nm. Un transporteur formé d'une séquence d'ADN en épingle à cheveux tapisse la paroi via une liaison thiol. Il y a compétition entre l'ouverture de l'épingle à cheveux et l'hybridation avec un brin plus ou moins complémentaire. Ces tubes tapissés d'ADN reconnaissent et transportent sélectivement des simples brins complémentaires par rapport à des brins non complémentaires. Dans des conditions optimales, il est montré que des sélectivités de transport vis-à-vis du mismatch d'une simple base sont détectables.

G. Bidan

- [1] "Atomic layer deposition of fine-tune the surface properties and diameters of fabricated nanopores" ; P. Chen, T. Mitsui, D. Farmer, J. Golovchenko, R. Gordon and D. Branton: *Nanoletters* **4**, 1333 (2004).  
 [2] "Nucleic acid transport through carbon nanotube membranes", I.-C. Yeh and G. Hummer : *PNAS* **101**, 12177 (2004).  
 [3] "DNA-functionalized nanotube membranes with single-base mismatch selectivity" ; P. Kohli, C. Harrell, Z. Cao, R. Gasparac; W. Tan, and C. Martin : *Science* **305**, 984 (2004).  
 EqueMol10-04-10

### Univ. de Stanford : Origine de la transduction dans les biocapteurs de type NTC-FET

L'effet de grille induit par des molécules biologiques ou gazeuses à la surface d'un nanotube de carbone (NTC) simple paroi est mis à profit dans des montages FET pour obtenir des capteurs chimiques ou des biocapteurs. Cependant, il manque une explication claire de l'origine de l'action de molécules telles des protéines adsorbées en surface sur la conductance électrique d'un nanotube de carbone.

L'équipe de **H. Dai** de l'**Université de Stanford** a préparé des dispositifs passivés à différents niveaux (contact seul, contact et NTCs, aucune passivation) pour discriminer entre les effets d'adsorption protéines/contact et protéines/nanotubes.

Il ressort que la zone responsable du changement de conductance est celle du contact métal/nanotube par modulation de la barrière de Schottky. Dans le cas de protéine très chargée comme l'avidine, le rôle de l'adsorption sur la longueur du nanotube devient appréciable.

L'auteur en déduit la nécessité de concevoir un nouveau design des biocapteurs à NTCs pour améliorer la sensibilité et la sélectivité sans toutefois donner de piste !

G. Bidan

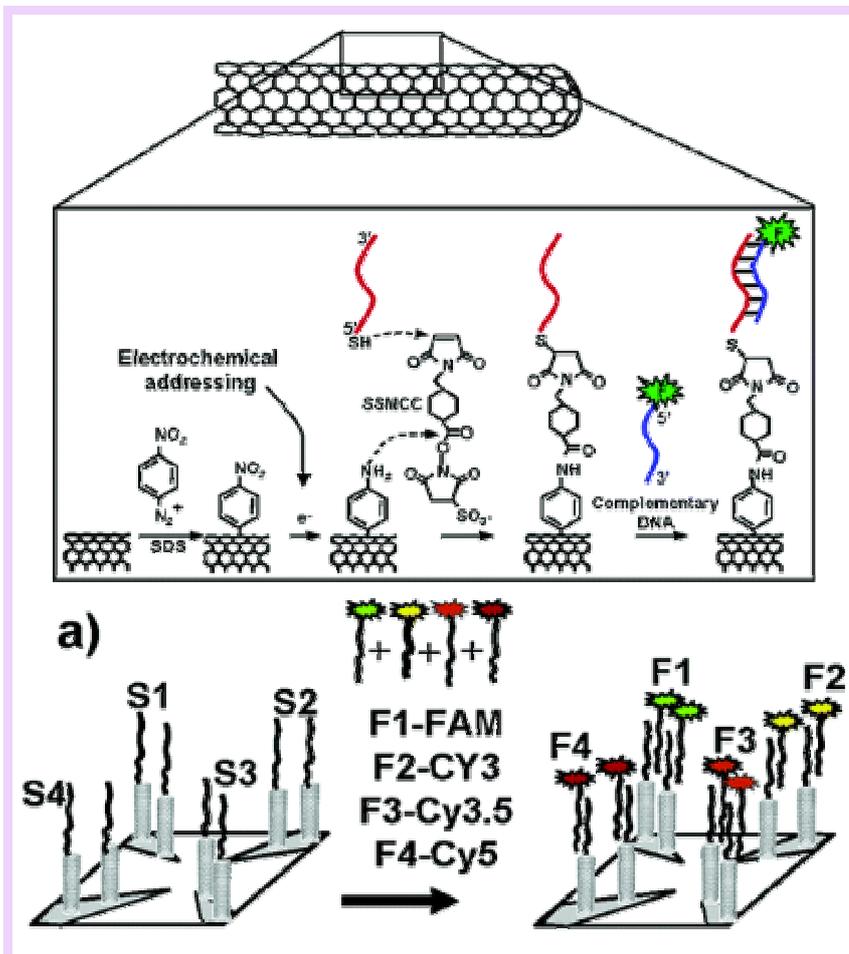
- "An investigation of the mechanism of electronic sensing of protein adsorption on carbon nanotubes devices" ; R. Chen, H. Choi, S. Bangsaruntip, E. Yenilmez, X. Tang, Q. Wang, Y.-L. Chang and H. Dai : *J. Amer. Chem. Soc.* **126**, 1563 (2004).  
 EqueMol10-04-11

### Univ. du Wisconsin : Fonctionnalisation électrochimique des nanotubes de carbone

Le concept de construction électrochimique de capteurs multiparamétriques par adressage de la fonctionnalisation sélective et spécifique d'électrode a déjà été utilisé, par exemple avec les polymères conducteurs électroniques. Les auteurs de l'**Université du Wisconsin** combinent ici ces 2 concepts pour fabriquer des réseaux de capteur à nanotubes. Les nanotubes sont ici

synthésisés "in situ" sur wafer Si avec catalyseur Mo/Fe.

Dans un premier temps tous les nanotubes sont modifiés chimiquement (et non pas électrochimiquement à la "Smalley") par un groupement nitrophényle par dissociation du diazonium correspondant. Ensuite la réduction électrochimiquement adressée du groupement nitro en amino crée la fonction capable de réagir sur l'ester activée, elle-même portant un groupement réactif vis-à-vis d'une séquence d'ADN.



**Illustration de la fonctionnalisation adressable de nanotubes de carbone**

Reproduit en partie de *Nano Letters* 4, 1713 (2004). Copyright 2004, avec la permission de American Chemical Society.

Un dispositif à 4 électrodes recouvertes de nanotubes est préparé selon 4 cycles successifs : adressage électrochimique électrode 1 → greffage d'ADN → rinçage, adressage électrochimique électrode 2, ...ainsi de suite. Les séquences complémentaires étant marquées par des fluorophores différents, l'image de la chips présente 4 zones de couleurs différentes (non présentées sur la figure ci-dessus).

G. Bidan

→ "Electrically addressable biomolecular functionalization of carbon nanotube and carbon nanofiber electrodes"; C.-S. Lee, S.E. Baker, M.S. Marcus, W. Yang, M.A. Eriksson, R.J. Hamers : *Nanoletters* 4, 1713 (2004).

EqueMol10-04-12

## *Sociétés organismes et experts cités dans ce numéro*

### **Experts OMNT**

Bidan G., 15, 16, 19  
Gautier J., 6, 7  
Ness H., 8, 12  
Vuillaume D., 10

### **Experts/Personnalités diverses**

Dai H., 6, 19  
Ho W., 8  
Martin C., 18  
Seeman N., 14

### **Universités et Centres de Recherche**

Beckman Inst., 11  
Caltech, 13  
CINECA, 8  
INFM, 8

Inst. for Applied Physics, 12  
Inst. of Nanotechnology, 12  
National Inst. of Health, 18  
Naval Research Lab., 10  
Oak Ridge National Lab., 8  
UCLA, 11  
Univ. d'Harvard, 17  
Univ. de Floride, 17, 18  
Univ. de l'Illinois, 11  
Univ. de New York, 14  
Univ. de Purdue, 15  
Univ. de Stanford, 6, 9, 19  
Univ. d'Osaka, 5  
Univ. du Texas, 9  
Univ. du Wisconsin, 19  
Univ. North California, 8

## Liste des experts de la veille Electronique Moléculaire

Robert BAPTIST	CEA Grenoble/DRT- DSM
Gérard BIDAN	CEA Grenoble/DSM/DRFMC
Jean-Philippe BOURGOIN	CEA Saclay/DSM/DRECAM
Christian GAMRAT	CEA Saclay/DTSI/SLA
Jacques GAUTIER	CEA Grenoble/LETI
Stéphane GUILLEREZ	CEA Grenoble /DSM/DRFMC
Hervé NESS	CEA Saclay/DSM/DRECAM
Serge PALACIN	CEA Saclay /DSM/DRECAM
Marie-Noëlle SÉMÉRIA	CEA Grenoble /LETI
Dominique VUILLAUME *	CNRS/IEMN

*\*Animateur scientifique*