



Transport électronique dans des nanocassures pour la réalisation de transistors à molécule unique

Aurore Mangin

► To cite this version:

Aurore Mangin. Transport électronique dans des nanocassures pour la réalisation de transistors à molécule unique. Physique [physics]. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2009. Français. NNT : . tel-00515127

HAL Id: tel-00515127

<https://theses.hal.science/tel-00515127v1>

Submitted on 5 Sep 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Paris Diderot - Paris 7
UFR de Physique

Thèse en vue de l'obtention du diplôme de
docteur de l'université de Paris Diderot
en physique

Transport électronique dans des nanocassures pour la réalisation de transistors à molécule unique

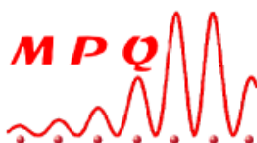
Aurore MANGIN

Soutenue le 30 octobre 2009.

Composition du jury :

Franck BALESTRO
Marcelo GOFFMAN
Philippe LAFARGE (directeur)
Alain SACUTO
Elke SCHEER (rapporteur)
Dominique VUILLAUME (rapporteur)

Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques, 10 rue Alice Domon et Léonie
Duquet 75205 Paris Cedex 13



Remerciements

Je voudrais d'abord remercier mon directeur de thèse, Philippe Lafarge, et toute l'équipe TELEM pour m'avoir accueillie et m'avoir fait confiance lors de ces trois années de thèse. J'ai eu la lourde tâche d'être la première étudiante de l'équipe et de développer le projet depuis zéro. Ceci a pu être mené à bien grâce au soutien de mon équipe, à leur collaboration et à leur disponibilité. Il faut souligner l'énorme investissement d'Anne Anthore et de Maria-Luisa Della Rocca pour développer la manip mais aussi pour me former. Je remercie tout particulièrement Anne Anthore qui m'a encadrée depuis mon stage de M2, auprès de qui j'ai énormément appris. Je retiendrai l'ambiance détendue en salle de manip avec Anne et Maria-Luisa, la bonne humeur d'Anne même après une nuit écourtée par Malo et Solène, le partage de la culture italienne, les discussions pédagogiques entre enseignantes. Je me souviendrai toujours du nombre d'échantillons réalisés (239!), la phrase "encore un cluster" prononcée trop souvent. Mais malgré la difficulté de l'expérience, malgré de longues périodes durant lesquelles nous ne fabriquions que trop peu de "bons échantillons", l'équipe est toujours restée positive et persévérante. Cette thèse est le travail de toute l'équipe.

Bien qu'il ne fasse plus actuellement partie de l'équipe TELEM, je remercie Édouard Boulat que je considère toujours comme un membre actif de l'équipe. Les discussions théoriques avec lui ont été fructueuses et son investissement a permis d'améliorer le modèle théorique utilisé. Je remercie aussi Édouard pour son accessibilité et ces cafés partagés autour d'une petite cigarette.

Je remercie l'ensemble du SPEC au CEA de Saclay qui m'a accueillie et m'a permis d'utiliser leur matériel pour la fabrication de mes échantillons. Sans leur collaboration, cette thèse n'aurait pas été possible.

Je remercie Philippe Petit et Mathilde Portais, stagiaires très sympathiques avec qui j'ai aimé travailler.

Durant ces trois années, la vie au laboratoire n'aurait pas été la même sans mes collègues thésards. Tout d'abord Sébastien Removille et Wilfried Mainault qui ont connu comme moi le déménagement du laboratoire. Durant ma thèse, Sébastien aura été mon compagnon de galère expérimentale, celui qui monopolisait l'atelier de mécanique, celui qui adorait faire des blagounettes sur le bureau des autres, celui qui arrivait toujours avec sa bonne humeur. Wilfried aura été mon compagnon de pauses cafés, celui qui adorait toucher les bouteilles d'hélium, celui qui écoutait mes déboires expérimentaux. Je retiens aussi l'ambiance du bureau avec Romain Dubessy, Quentin Glorieux, Jean Teissier et Elsa Benveniste. Pas toujours facile de travailler quand une partie de QPUC s'organise, quand Jean parle tout seul

devant son ordinateur, quand Quentin lance une bière party le vendredi à 17H, quand les boules de papiers volent à travers la pièce. Je remercie Romain pour sa patience, pour son écoute lors des quelques cafés matinaux qui m'ont aidée pendant la période de rédaction.

Je garde aussi en mémoire des moments partagés avec les autres thésards comme les concours de gâteaux plus ou moins réussis, les parties de mölkky improvisées sur la terrasse, les bières partagées au Dupont.

Je remercie mes proches qui m'ont soutenue pendant ces trois ans, ou plutôt qui ont écouté les avancées de mes travaux sans forcément y comprendre grand chose. Pour cela je remercie plus particulièrement les Ju's, et notamment Julie pour avoir assisté à ma soutenance sans dormir, Sylvie et Christian qui ont fait des heureux lors du pot de thèse, mon père et mon frère pour s'être déplacés pour ma soutenance. Bien qu'il n'ai pu assister à ma soutenance, je remercie Pierre qui a toujours cherché à comprendre mon sujet de thèse. Enfin, je remercie Niels pour m'avoir écoutée et soutenue lors de ces trois années. J'espère en avoir fait autant pour lui.

Table des matières

1	Introduction	3
1.1	Réalisation des transistors moléculaires	5
1.2	Caractérisation de la structure d'accueil de la molécule	9
	Références	11
I	Techniques expérimentales	15
2	Réalisation d'un nanotransistor à effet de champ	17
2.1	Processus d'électromigration	17
2.1.1	Historique	17
2.1.2	Description théorique	18
2.2	Réalisation expérimentale d'un nanogap	22
2.2.1	Processus d'électromigration non contrôlé	22
2.2.2	Processus d'électromigration contrôlé	26
2.2.3	Conclusion	30
2.3	Insertion d'une grille	31
2.3.1	Efficacité de l'électrode de grille	31
2.3.2	Grille arrière	34
2.3.3	Grille latérale	38
2.3.4	Conclusion	40
3	Fabrication des échantillons	43
3.1	Principe de la lithographie	43
3.1.1	Enrésinement	43
3.1.2	Insolation de la résine	44
3.1.3	Dépôt métallique	46
3.2	Réalisation des fils d'amenée du courant	48
3.3	Réalisation des nanofils	49
3.4	Réalisation de l'électrode de grille	52
4	Mesures de transport électronique à basse température	55
4.1	Les différents systèmes réfrigérants	57
4.1.1	Cryostat à hélium et cryostat à hélium pompé	57
4.1.2	Réfrigérateur à dilution	59
4.2	Câblage cryogénique	61

4.2.1	Câblage électrique de 300 K à 4 K	61
4.2.2	Câblage de 4 K à 20 mK	65
4.2.3	Mesure de la température électronique dans le réfrigérateur à dilution	65
Références		68
II Transport électronique dans les nanogaps		73
5	Nanogap "propre" : propriétés physico-chimiques	75
5.1	Description théorique du transport à travers une barrière tunnel . . .	76
5.1.1	Calcul du taux de transmission au travers de la barrière dans l'approximation WKB	76
5.1.2	Modèle de la jonction tunnel planaire	80
5.1.3	Transport à travers un seul canal de conduction	86
5.2	Résultats expérimentaux	88
5.2.1	Caractérisation des nanogaps	88
5.2.2	Couplage à la grille	97
6	Nanogap contenant des agrégats	101
6.1	Blocage de Coulomb	102
6.1.1	Énergies caractéristiques	103
6.1.2	Diagramme de stabilité de charge	106
6.1.3	Tunneling séquentiel, description par la méthode des équations maîtresses	112
6.1.4	Processus tunnel d'ordre supérieur	118
6.2	Effet Kondo	122
6.2.1	Couplage antiferromagnétique	123
6.2.2	Paramètres influençant l'effet Kondo	127
6.3	Résultats expérimentaux	130
6.3.1	Quantum dot à un niveau	130
6.3.2	Quantum dot à plusieurs niveaux	132
6.3.3	Résonance Kondo	138
A	Blocage de Coulomb dans un quantum dot à un niveau	143
B	Blocage de Coulomb dans un quantum dot à deux niveaux	145
C	Transformation de Schrieffer-Wolff	149
7	Statistique des échantillons mesurés	153
Références		159

III	Transport électronique à travers une molécule	165
8	État de l'art	167
8.1	Connexion d'une molécule	168
8.2	Mesures électriques d'une molécule de C_{60}	170
8.3	Problématique des transistors réalisés par électromigration	176
9	Dépôt de C_{60}	179
9.1	Bilan énergétique	179
9.2	Sublimation du C_{60}	181
9.2.1	Dépôt dans une chambre à vide à 300 K	181
9.2.2	Dépôt de C_{60} dans un réfrigérateur à dilution à 4 K	182
	Références	185
10	Conclusion	191
	Index	193

Table des figures

1.1	Différentes étapes de réalisation d'un transistor moléculaire	7
1.2	Évaporation de C_{60} à 4 K	9
1.3	Ajustement des données expérimentales pour un nanogap "propre" par un modèle tunnel 1D et planaire	10
1.4	Récapitulatif des caractéristiques de transport de trois nanogaps avec agrégats d'or	12
2.1	Schéma électrique utilisé pour effectuer l'électromigration	22
2.2	Processus d'électromigration non contrôlé : courbe de $I(V)$ et image du nanogap	23
2.3	Évolution temporelle du courant et de la puissance lors du processus d'électromigration non contrôlé	25
2.4	Dispositif de mesure du processus d'électromigration contrôlé	27
2.5	Évolution du courant et de la conductance lors du processus d'électromigration contrôlé	28
2.6	Images de nanogaps après électromigration contrôlée prises au micro- scope électronique à balayage	29
2.7	Processus d'électromigration contrôlé réalisé avec une résistance série ou à froid	30
2.8	Schéma de principe d'un transistor moléculaire	32
2.9	Différentes géométries de transistor moléculaire	34
2.10	Images prises au MEB d'une constriction en or au niveau d'une grille arrière et au niveau d'une grille latérale	35
2.11	Simulations de l'effet de la grille arrière avec des électrodes source et drain parallélipédiques	37
2.12	Simulations de l'effet de la grille arrière avec des électrodes source et drain en forme de pointe	39
2.13	Simulations de l'effet de la grille latérale avec des électrodes source et drain en forme de pointe	41
3.1	Déposition de la résine	43
3.2	Résine positive et résine négative	44
3.3	Schéma de l'évaporateur à canon à électrons	46
3.4	Dépôt métallique et dissolution du masque	46
3.5	Étapes de lithographie à partir d'une bicouche de résine	47
3.6	Pistes en or réalisées par lithographie optique	48
3.7	Réalisation du masque des nanofils par lithographie électronique	50

3.8	Principe d'évaporation d'un nanofil	51
3.9	Images au microscope électronique à balayage des nanofils	52
3.10	Images au microscope électronique à balayage d'un nanofil couplé à une grille latérale	53
3.11	Réalisation de la grille en aluminium	54
4.1	Schéma électrique du dispositif de mesure des échantillons	56
4.2	Schéma du cryostat à hélium pompé et de la canne porte-échantillon associée	58
4.3	Principe de fonctionnement d'un réfrigérateur à dilution	59
4.4	Réfrigérateur à dilution	60
4.5	Photographies de la boîte de reprise de contacts à 300 K	61
4.6	Les différents étages de câblage cryogénique	62
4.7	Schéma électrique du câblage de la boîte de reprise de contacts	63
4.8	Câblage de 300 K à 4 K	64
4.9	Câblage de 4 K à 20 mK	66
4.10	Détermination de la température électronique par l'analyse de la conductance d'une jonction SIN	68
5.1	Transmission de la fonction d'onde électronique à travers une barrière tunnel unidimensionnelle	77
5.2	Caractéristique $I(V)$ du nanogap Nano1	80
5.3	Schéma du modèle de jonction tunnel planaire	81
5.4	Barrière trapézoïdale dans le cas de faible et de forte polarisation.	83
5.5	Diagramme énergétique du modèle de jonction planaire et unidimen- sionnel	87
5.6	Représentation Fowler-Nordheim de la caractéristique courant- tension d'un nanogap.	89
5.7	Ajustement des données expérimentales de Nano1 par un modèle $1D$ et de jonction planaire	91
5.8	Influence de l'aire A sur la qualité de l'ajustement des données en représentation Fowler-Nordheim	93
5.9	Comparaison entre l'ajustement avec le modèle $1D$ et le modèle de jonction planaire pour 5 échantillons	95
5.10	Effet de la force image sur la forme de la barrière tunnel	97
5.11	Caractérisation de l'oxyde d'aluminium recouvrant la grille arrière en aluminium	98
5.12	Influence d'une tension de grille sur le courant tunnel	99
5.13	Hypothèse de localisation du canal de conduction	99
6.1	Schéma d'un transistor à un électron	102
6.2	Représentation énergétique d'un transistor à un électron	105
6.3	Schéma électrique d'un transistor à un électron	108
6.4	Transitions possibles d'un électron à partir d'un état $\{n, p\}$	110
6.5	Diagramme de stabilité : Diamants de Coulomb	111
6.6	Oscillations de Coulomb	112
6.7	Évolution du courant calculé pour un quantum dot à 1 niveau	117

6.8	Transport à travers un quantum dot à un seul niveau	117
6.9	Transport à travers un quantum dot à deux niveaux	119
6.10	Processus de cotunneling élastique	120
6.11	Processus de cotunneling inélastique	121
6.12	Processus de cotunneling élastique avec renversement de spin	121
6.13	Diamants de Coulomb dans un régime de couplage intermédiaire	122
6.14	Processus diffusifs sans retournement de spin contribuant à l'ordre 2 en perturbation de l'hamiltonien d'Anderson	125
6.15	Processus diffusifs avec retournement de spin contribuant à l'ordre 2 en perturbation de l'hamiltonien d'Anderson	126
6.16	Caractéristiques $I(V)$ et dI/dV à tension de grille nulle de l'échantillon 1	131
6.17	Diamants de Coulomb de l'échantillon 1 : mesures et analyse	131
6.18	Caractéristiques $I(V)$ et dI/dV à tension de grille nulle de l'échantillon 2	133
6.19	Modulation de la conductance de l'échantillon 2 par la tension de grille	134
6.20	Diamants de Coulomb de l'échantillon 2 : mesures et analyse	135
6.21	Différentes hypothèses sur le couplage de l'échantillon 2 à la grille	137
6.22	Caractéristiques $I(V)$ et dI/dV à tension de grille nulle de l'échantillon 3	139
6.23	Influence de la température sur le pic Kondo de l'échantillon 3	140
6.24	Évolution de la largeur du pic Kondo à mi-hauteur en fonction de la température	141
A.1	Quantum dot avec deux états de charge	143
B.1	Quantum dot à deux états de charge et un niveau excité	145
7.1	Différentes caractéristiques $I(V)$ obtenues après électromigration	154
7.2	Statistique de tous les échantillons	155
7.3	Statistique des échantillons en fonction de la température d'électromigration.	156
7.4	Statistique des échantillons ayant subi un processus d'électromigration non contrôlé.	156
7.5	Statistique des échantillons ayant subi un processus d'électromigration contrôlé.	157
7.6	Statistique des échantillons ayant subi un processus d'électromigration contrôlé à 300 K : influence du substrat	157
7.7	Comparaison des paramètres d'ajustement par un modèle tunnel 1D en fonction du substrat	158
8.1	Différentes techniques expérimentales pour connecter une molécule à un dispositif de mesure	169
8.2	Mesures d'une molécule de C_{60} par STM	171
8.3	Mesures électriques d'une molécule de C_{60} avec un dispositif de jonc- tion à cassure	173

8.4	Mesures d'une molécule de C_{60} avec un dispositif réalisé par électromigration	175
8.5	Blocage de Coulomb sur un agrégat d'or	178
9.1	Photographie du four à C_{60}	180
9.2	Schéma de l'évaporation du C_{60} dans une chambre à vide à 300 K . .	182
9.3	Dépôt de C_{60} dans une chambre à vide à 300 K	183
9.4	Photographie du dispositif d'évaporation du C_{60} installé dans le réfrigérateur à dilution	184
9.5	Dépôt de C_{60} dans le réfrigérateur à dilution à 4 K	186
9.6	Image d'un nanogap sur lequel un dépôt de C_{60} a été effectué	186

Liste des tableaux

3.1	Comparaison entre la lithographie optique et la lithographie électronique	45
3.2	Recettes des dépôts de résine pour la lithographie optique	48
3.3	Paramètres d'exposition de la résine pour la lithographie optique . . .	49
3.4	Paramètres des dépôts métalliques pour la lithographie optique	49
3.5	Recettes des dépôts de résine pour la lithographie électronique	50
3.6	Paramètres des dépôts métalliques des nanofils	51
3.7	Paramètres des dépôts métalliques pour la réalisation de la grille en aluminium	53
5.1	Récapitulatif des ajustements obtenus avec le modèle tunnel 1D et avec le modèle de jonction planaire pour 6 nanogaps	96
6.1	Conditions de stabilité de l'état de charge n par rapport à l'état de charge $n - 1$	109
6.2	Conditions de stabilité de l'état de charge n par rapport à l'état de charge $n + 1$	109
7.1	Valeurs moyennes et déviations standards de d et ϕ selon le substrat .	159
8.1	Comparaison des différentes techniques de mesure d'une molécule. . .	174

Chapitre 1

Introduction

Depuis son invention en 1947 par les américains John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain, le transistor n'a cessé d'évoluer et de voir ses performances augmenter. De par les progrès technologiques de fabrication des transistors (lithographie, procédés de dépôts de couches minces, gravure), les tailles caractéristiques d'un transistor, telles que la largeur de la grille ou l'épaisseur de l'oxyde, ont considérablement diminué. Par exemple, la largeur de grille est passée de 350 nm à 50 nm en 10 ans. Jusqu'ici, ces évolutions technologiques ont permis de suivre la loi de Moore énoncée en 1965. Cette loi empirique stipule que le nombre de transistors d'un microprocesseur double tous les deux ans [1]. Cette course à la miniaturisation vers une électronique nanométrique pose de nombreux problèmes, aussi bien au niveau technologique que d'un point de vue physique. Atteindre des dimensions de l'ordre de la dizaine de nanomètres nécessite un développement des techniques de lithographie qui peuvent devenir plus coûteuses en terme de fabrication industrielle. L'augmentation du nombre de transistors sur la même taille de puce pose des problèmes de dissipation de chaleur ou encore d'effets de forts champs électriques localisés dus aux rapprochement des pistes électriques. D'un point de vue physique, atteindre des dimensions inférieures à 10 nm signifie entrer dans le régime quantique. La conduction des électrons par effet tunnel perturbe le bon fonctionnement du transistor. Actuellement, la technologie semiconductrice à base de silicium n'est pas remise en cause. Cependant, dans 20 ans, la technologie MOSFET ne pourra aller au-delà de la limite quantique. Son remplaçant pourra être un composant électronique de la taille du nanomètre, régi par une nouvelle électronique, l'électronique quantique. Quoi de plus naturel que d'utiliser comme zone active de ce nouveau composant, un élément intrinsèquement quantique et de taille nanométrique : une molécule.

L'avantage des systèmes moléculaires, comparés aux conducteurs inorganiques ou aux matériaux semiconducteurs, est la possibilité de réaliser une électronique transparente et flexible. De plus, le monde moléculaire présente une richesse au niveau des propriétés électroniques, chimiques et structurales induisant une grande versatilité de l'électronique moléculaire. Il existe de nombreuses applications actuelles et futures des composants basés sur les propriétés de couches minces organiques, comme les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), les transistors à film mince organique, les capteurs de polluant (dispositif basé sur la fonctionnalisation des molécules). Les composants basés sur les propriétés d'une seule molécule ne

font pas encore l'objet d'applications, mais sont très prometteurs de par leurs propriétés électroniques et magnétiques. En effet, il est possible de réaliser des transistors moléculaires à un électron [2–4], des interrupteurs moléculaires [5], des diodes moléculaires [6, 7]. De plus, une molécule unique étant un système quantique caractérisé par des états d'énergie discrets, elle pourrait être utilisée comme système de base d'un ordinateur quantique. En réalisant une superposition linéaire de son état fondamental et de son état excité, il serait possible d'utiliser une molécule comme bit quantique, l'unité de base de stockage de l'information quantique. La manipulation de cet état quantique permettrait la réalisation d'opérateurs logiques. Ce système peut représenter une alternative aux q-bits basés sur des composants solides non linéaires, comme les jonctions Josephson [8]. Un autre domaine émergent où le transport à travers une molécule unique pourrait trouver un intérêt accru est la spintronique [9]. La spintronique explore les propriétés de transport associées non seulement à la charge mais aussi au spin des électrons. L'idée de base est d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans des matériaux ferromagnétiques couplés par exemple à un matériau non magnétique. L'exploitation des propriétés de spin demande la capacité de réaliser des courants polarisés en spin sur des longues distances (comparables ou supérieures au libre parcours moyen des électrons). Par conséquent, des longueurs de diffusion de spin élevées sont nécessaires. Grâce à son faible couplage spin-orbite, une molécule unique peut avoir un long temps de relaxation de spin. Elle pourrait représenter un système modèle à coupler à des électrodes ferromagnétiques pour en explorer les propriétés de magnéto-transport [10]. Si les dispositifs à molécule unique restent aujourd'hui au stade expérimental, c'est à cause de la difficulté de connecter, de manière reproductible, une molécule à un système macroscopique. De plus, un nombre relativement faible de mesures ont été faites. Les propriétés liées à ces dispositifs sont encore mal connues.

Le but de cette thèse est d'étudier le transport électronique dans un premier temps dans des nanocoupures métalliques, structures d'accueil des molécules, puis dans un second temps, dans des transistors à molécule unique. Connaître les propriétés de transport de la structure d'accueil est un point clé pour la fabrication du transistor moléculaire et la compréhension de ses propriétés. En effet, le système métal/molécule/métal est complexe. Les électrons de la molécule, peuplant des niveaux énergétiques discrets, sont couplés aux électrons du continuum énergétique des électrodes métalliques. Les interactions entre électrons étant fortes, la physique du dispositif dépend énormément du choix des électrodes et de la molécule et de la force du couplage entre eux. La nature de l'interface électrodes/molécule est un point crucial. Avoir un bon contact mécanique est une condition nécessaire pour avoir un bon contact électrique mais pas suffisante. Selon le couplage molécule/électrodes et la température de mesure, le transport électronique permet de sonder les états électroniques, phononiques ou les effets de spin dans la molécule. La problématique est donc la réalisation d'une structure d'accueil stable, permettant un contrôle maximal des paramètres de connexion de la molécule. Pour cela, j'ai choisi de réaliser une structure d'accueil à trois terminaux de type transistor à effet de champ. Deux électrodes, séparées par une distance nanométrique, serviront à la connexion de la molécule, l'électrode de grille couplée capacitivement permettra de varier le potentiel électrique de la molécule.

Mesurer le transport électrique de la structure d'accueil permet non seulement de connaître la distance inter-électrodes et le couplage capacitif à la troisième électrode, mais aussi de détecter des artefacts comme la présence de petits agrégats métalliques résultant de la fabrication de la structure. Ces petits agrégats peuvent se comporter dans le transport comme des molécules. Cette caractérisation est typiquement menée à la température de l'hélium liquide. Cela permet de réduire les effets liés à l'agitation thermique des électrons, d'améliorer la stabilité de la structure du dispositif et de rendre plus facilement visible la présence d'agrégats. Une telle caractérisation permet de choisir les nanocoupures aptes à l'accueil d'une molécule, sans agrégats et présentant une distance inter-électrodes comparable à la taille de la molécule d'intérêt. Ensuite, une fois la structure d'accueil caractérisée, le dépôt de la molécule sera réalisé. Une méthode très utilisée consiste à étaler sur le dispositif une goutte de solution contenant la molécule. L'impossibilité de pouvoir cyclothermiquement les nanocoupures pour y déposer des molécules selon cette méthode simple m'a poussé au cours de ma thèse à concevoir et développer une technique d'évaporation directe à basse température : un système de sublimation des molécules intégrable directement dans un réfrigérateur à dilution. Cela présente un défi technique important compte tenu du fait que l'apport thermique d'un tel système est une contrainte majeure pour l'obtention des basses températures. Une fois le dépôt de la molécule réalisé, les propriétés de transport du composant complet, appelé transistor moléculaire, peuvent être étudiées et comparées aux propriétés de transport en l'absence de molécule.

1.1 Réalisation des transistors moléculaires

Le point crucial de la réalisation d'un transistor moléculaire est la connexion de la molécule à un dispositif métallique macroscopique. Pour cela, il faut réaliser deux électrodes séparées par une distance nanométrique, taille de la molécule. Ceci n'est pas faisable par nanofabrication dont la limite de résolution est 10 nm. Différentes techniques sont envisageables. Le STM (Scanning Tunneling Microscope) ou encore l'AFM (Atomic Force Microscope) sont deux outils, initialement prévus pour l'observation de surface conductrice ou non, pouvant servir à la connexion d'une molécule. Un tapis de molécules est déposé sur une surface métallique, réalisant le premier contact métal/molécule. La pointe du microscope est ensuite placée au niveau de la molécule, réalisant le second contact. En appliquant une tension entre la pointe et la surface, on sonde le transport à travers la molécule. L'avantage de cette technique est de combiner l'imagerie au transport électronique. De plus, la mobilité de la pointe permet de changer le couplage avec la molécule, changeant le régime de transport du dispositif. Cependant, l'inclusion d'une grille est difficile et le couplage entre la molécule et les deux électrodes est en général asymétrique. Une autre technique possible est un dispositif de jonction à cassure. Un pont suspendu métallique est réalisé par nanofabrication au-dessus d'un substrat conducteur jouant le rôle de grille. Le pont est cassé par des contraintes mécaniques [11, 12]. La distance entre les électrodes peut être contrôlée et ajustée à la taille de la molécule de mesure. Tout comme le STM, cette technique présente l'avantage d'électrodes mobiles et donc la possibilité de changer le couplage avec la molécule. De plus, le

couplage est symétrique avec les deux électrodes. La présence d'une grille est un atout majeur pour effectuer une spectroscopie énergétique de la molécule. Cependant, cette grille est généralement située loin du gap formé (quelques centaines de nm), rendant son effet peu efficace.

Un troisième dispositif permettant la connexion d'une molécule est un dispositif obtenu par électromigration. Un nanofil métallique est réalisé par nanofabrication au-dessus d'une grille en aluminium recouverte d'une fine couche d'alumine (2 – 3 nm). Sous l'effet d'une forte densité de courant circulant à travers le nanofil, de nombreuses collisions entre les électrons de conduction et les atomes d'or du réseau entraînent la rupture du nanofil par électrotransport [13]. En contrôlant ce processus, on aboutit à une nanocoupure dans laquelle une molécule peut être insérée. L'avantage de ce dispositif est une grille proche de la molécule, la rendant plus efficace. L'inconvénient est que le couplage molécule/électrodes est fixé lors de la réalisation de la nanocoupure, aussi appelée nanogap. De par ce fort couplage de grille, le choix de la technique utilisée dans cette thèse s'est porté sur la réalisation de transistors par électromigration.

Deux techniques de dépôt de molécules sont couramment utilisées. La première consiste à déposer une solution contenant la molécule voulue sur l'échantillon, puis de laisser s'évaporer le solvant. Cette technique en phase liquide n'est réalisable qu'à chaud et pour des raisons de propreté se fait en général avant la réalisation de la nanocoupure. La deuxième technique consiste en l'injection de la molécule sous forme gazeuse, soit directement, soit par sublimation de la molécule. Cette technique largement utilisée dans les jonctions à cassure [11, 14], n'a pas été développée pour les nanocoupures faites par électromigration. Dans le cas de nanogaps réalisés par électromigration, le dépôt de la molécule en solution avant électromigration pose deux problèmes. Le premier est que ce processus d'électromigration est activé thermiquement, et qu'il peut s'accompagner d'une élévation de la température locale pouvant atteindre 1000 K. La molécule doit être suffisamment robuste pour ne pas être dégradée lors de cette étape. Le second problème est que sous l'effet de cette température élevée, de nombreux réarrangements atomiques peuvent aboutir à un dispositif final constitué de deux électrodes séparées par une taille nanométrique mais avec, en plus, un agrégat métallique resté dans le nanogap formé. Cette géométrie est extrêmement gênante, car si la taille de l'agrégat est de l'ordre de celle de la molécule, alors le transport électronique à travers ce dispositif peut présenter des similitudes avec le transport attendu à travers la molécule.

Pour ces raisons, l'approche choisie au cours de cette thèse est de déposer la molécule après la formation du nanogap par électromigration d'un fil d'or. La figure 1.1 résume les différentes étapes pour la fabrication d'un transistor moléculaire. La première étape consiste à réaliser par nanofabrication un nanofil d'or au-dessus d'une grille en aluminium recouverte d'alumine. En appliquant une succession de rampes de tension (figure 1.1 (1)) aux bornes de ce nanofil à 300 K, on arrive à contrôler le processus d'électromigration afin d'aboutir à une nanocoupure (section 2.2.2). Le développement d'un processus d'électromigration contrôlé s'est avéré essentiel à la fabrication de nanogap. Cette technique d'électromigration contrôlée développée lors de ma thèse est le résultat de l'optimisation de plusieurs paramètres

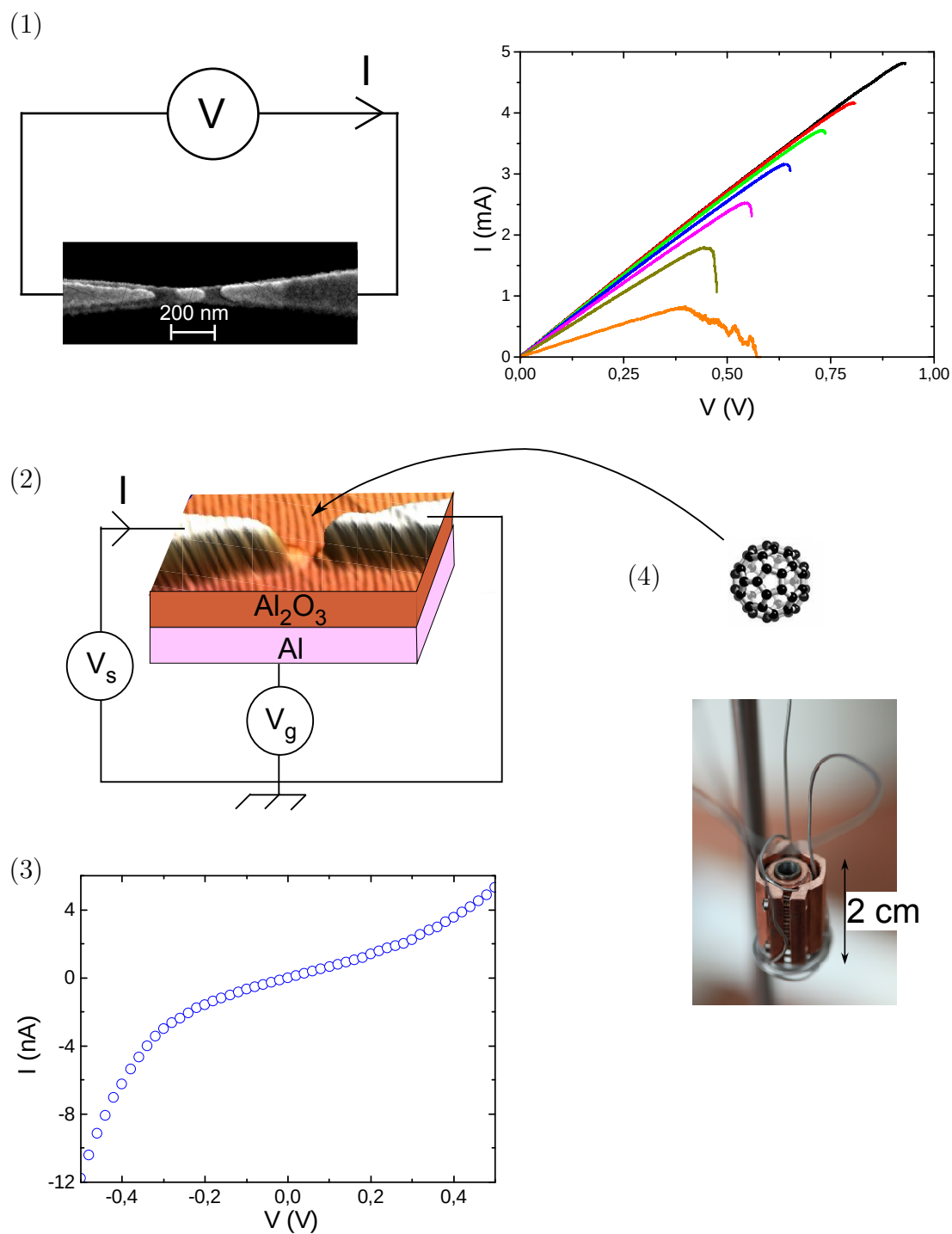


FIGURE 1.1 – Différentes étapes de réalisation d'un transistor moléculaire

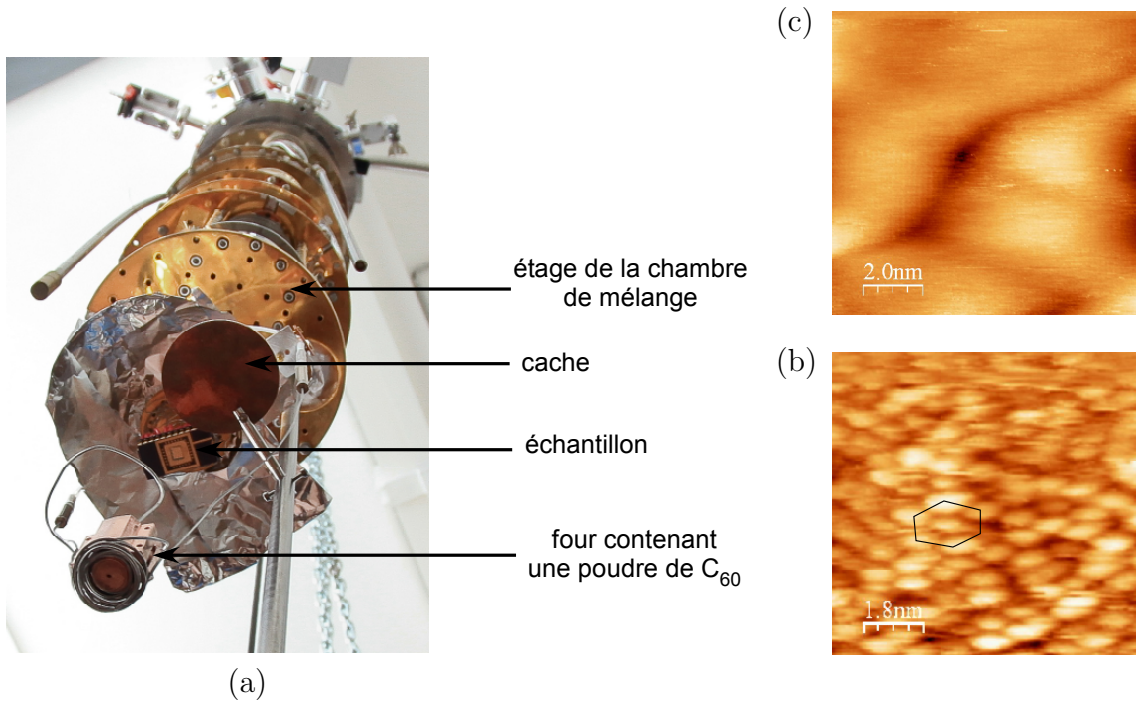
(1) Réalisation d'un processus d'électromigration contrôlé développé lors de cette thèse à 300 K sur un nanofil d'or au-dessus d'une grille en aluminium recouverte d'alumine. (2) Schéma du nanotransistor obtenu après l'étape d'électromigration. (3) Caractérisation électrique du nanogap formé à 4 K. Un développement théorique permet de déterminer la distance inter-électrodes. (4) Dépôt d'une molécule de C_{60} dans le nanogap à 4 K. Photo du four réalisé lors de cette thèse intégré dans un réfrigérateur à dilution.

expérimentaux étudiés (température, pression, substrat, résistance série, vitesse de la rampe de tension et son critère d'arrêt). Sa particularité est d'amincir progressivement le nanofil, jusqu'à l'amener dans un régime balistique où sa taille devient comparable à celle de la longueur d'onde de Fermi des électrons dans l'or. Ce régime se traduit par une variation par saut de la conductance, juste avant la cassure du nanofil.

Après électromigration, on obtient un nanotransistor, dispositif schématisé sur la figure 1.1 (2). Ensuite, l'échantillon est caractérisé à 4 K par mesure du courant tunnel circulant à travers le nanogap. Une analyse de cette courbe (figure 1.1 (3)) permet de déterminer les paramètres physico-chimiques du nanogap et notamment la distance séparant les deux électrodes. Avec la technique d'électromigration contrôlée, on aboutit à des nanogaps de taille nanométrique, faisant de ce dispositif une structure idéale pour recevoir une molécule.

La dernière étape est le dépôt de la molécule (figure 1.1 (4)). La connaissance des propriétés de conduction de la structure avant dépôt est un atout majeur pour l'interprétation des nouvelles propriétés électroniques mesurées après dépôt. La difficulté principale de déposer la molécule après caractérisation du nanotransistor est que le dépôt doit se faire à 4 K, température à laquelle se fait la caractérisation. Si un réchauffement était effectué, alors sous l'effet de contraintes mécaniques dues à la différence de coefficient de dilatation thermique entre les électrodes métallique et le substrat, le nanogap s'élargirait. La distance inter-électrodes deviendrait supérieure à 10 nm, rendant ce dispositif inutilisable pour accueillir une molécule. De ce fait, un dispositif de dépôt à 4 K dans un réfrigérateur à dilution a été développé lors de cette thèse. Le choix de la molécule s'est porté sur du C_{60} pour ses propriétés de symétrie, pour sa robustesse aux hautes températures et pour ses nombreuses études précédentes expérimentales et théoriques permettant de tester notre technique de réalisation de transistor moléculaire ([15–17] mesures avec un STM, [14, 18, 19] mesures avec des jonctions à cassure, [20, 21] mesures avec un dispositif obtenu par électromigration, [22–24] études théoriques).

La figure 1.2 (a) présente l'installation du four conçu lors de cette thèse dans le réfrigérateur à dilution (chapitre 9). Le dispositif est suspendu par les extrémités d'un câble thermocoax, situé en face de l'échantillon à côté duquel a été placé un échantillon témoin recouvert d'une couche d'or pendant l'évaporation. Les images prises au STM (figure 1.2 (b) et (c)) montrent l'échantillon témoin d'or avant et après dépôt de C_{60} à 4 K. La structure hexagonale centrée de 2 nm est caractéristique de l'arrangement de C_{60} . Ceci montre qu'un dépôt de molécules est possible à cette température sans que la température de l'échantillon ne dépasse 70 K, température à partir de laquelle les nanogaps se modifient. Lors de ce dépôt, un échantillon avec 7 nanogaps était présent. Tous avaient malheureusement des signatures d'agrégats d'or dans leurs caractéristiques de transport. Ces agrégats étant fortement couplés aux électrodes, une modification de la conductance des nanogaps par la présence de C_{60} aurait été difficilement détectable.

FIGURE 1.2 – Évaporation de C_{60} à 4 K

(a) Inclusion du four conçu lors de cette thèse dans le réfrigérateur à dilution. (b) Image STM de la surface d'or d'un échantillon avant dépôt de C_{60} . (c) Image STM de la surface d'or après dépôt de C_{60} .

1.2 Caractérisation de la structure d'accueil de la molécule

Lors de cette thèse, une attention particulière a été donnée à la caractérisation des nanotransistors formés par électromigration. Deux types d'échantillons ont été réalisés. Le premier est caractérisé par du transport tunnel, attribué à des nanogaps "propres" (chapitre 5). Le second est caractérisé par des singularités dans le transport électrique attribuées à la présence d'agrégats métalliques piégés dans le nanogap lors du processus d'électromigration (chapitre 6).

Dans le cas des nanogaps propres, une analyse des données, à la fois dans le régime tunnel et dans la régime d'émission de champ, a été effectuée. L'expression du courant tunnel en fonction de la tension appliquée entre les deux électrodes dépend de la forme de la barrière tunnel et de la densité électronique participant à la conduction. La barrière tunnel choisie est la plus simple possible, retranscrivant l'asymétrie de la caractéristique $I(V)$ du nanogap. C'est une barrière trapézoïdale ayant pour hauteur à gauche (à droite) ϕ_L (ϕ_R) et pour largeur d (insert de la figure 1.3 (a)). Cette distance correspond à la taille du nanogap. La densité électronique des électrodes dépend de leur géométrie, géométrie mal connue après électromigration. Deux cas ont été envisagés. Le premier est une géométrie 1D, pour laquelle le transport se

fait à travers un seul canal de conduction. Cette géométrie est justifiée par le régime balistique observé avant la cassure du nanofil, lors de la dernière rampe de tension. La seconde géométrie envisagée est une géométrie de type jonction planaire de surface A , justifiée par l'observation de l'évolution de la conductance du nanogap formé au cours de son refroidissement de 300 K à 4 K. Ceci implique un réarrangement atomique au cours duquel la propriété d'un seul canal de conduction peut être perdue. L'ajustement de nos données par ces deux modèles aboutit à deux courbes représentées sur la figure 1.3 (a) et (b) non distinguables. Les deux modèles ajustent de manière remarquable le courant mesuré sur trois ordres de grandeurs. Le même traitement a été effectué sur plusieurs nanogaps, aboutissant à la même conclusion. Bien qu'on ne puisse pas distinguer si les nanogaps formés sont régis par du transport tunnel à travers un canal de conduction ou à travers une aire effective A , les deux modèles donnent les mêmes paramètres de la barrière tunnel à 10% près. Sur cinquante neuf nanogaps propres formés, la valeur moyenne de la largeur de la barrière est de $d = (1,4 \pm 0,6)$ nm, interstice idéal pour y déposer une molécule

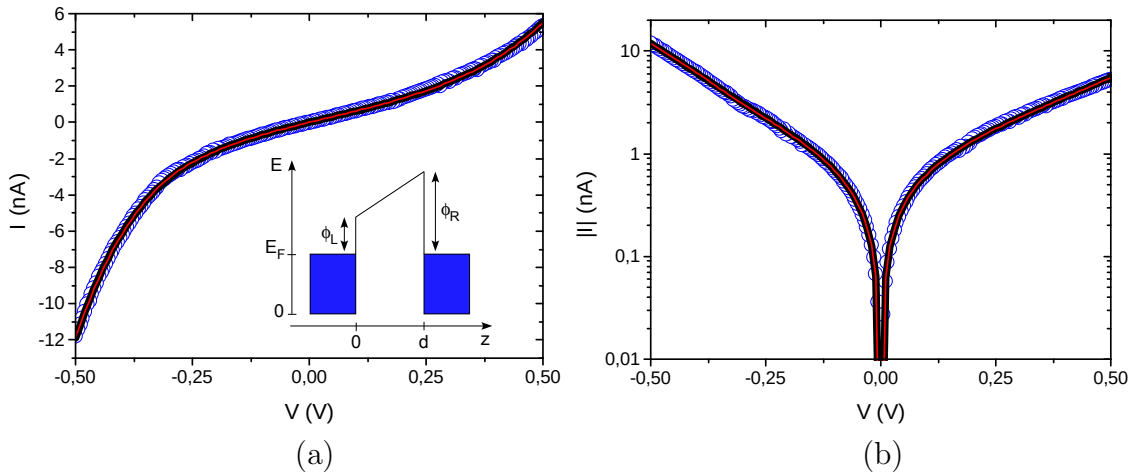


FIGURE 1.3 – Ajustement des données expérimentales pour un nanogap "propre" par un modèle tunnel 1D et planaire

Représentation en échelle linéaire (a) et en échelle Log (b) du courant en fonction de la tension de Nano1 (cercles ouverts bleus), de l'ajustement avec un modèle de jonction planaire (ligne continue noire) et de l'ajustement avec un modèle 1D (ligne continue rouge). Les paramètres d'ajustement sont pour le modèle 1D : $d = 1,18$ nm, $\phi_L = 0,29$ eV, $\phi_R = 0,95$ eV et pour le modèle planaire : $d = 1,31$ nm, $\phi_L = 0,23$ eV, $\phi_R = 1,00$ eV, $A = 10$ nm².

Sur deux cent trente neuf processus d'électromigration réalisés sur des nanofils d'or, cent vingt trois ont présenté des singularités dans la caractéristique $I(V)$ (ou dI/dV), signe qu'un agrégat d'or a été piégé entre les électrodes lors de ce processus. L'étude de trois échantillons significatifs est présentée sur la figure 1.4. Le premier échantillon montre une modulation du courant par la tension de grille (figure 1.4 (a)). L'analyse des diamants de Coulomb aboutit à une estimation des couplages et de l'énergie de charge. Ces données correspondent à un agrégat dont

le rayon est de l'ordre de 25 nm (section 6.3.1). Le second échantillon montre une complexité autre de la modulation de la conductance par la tension de grille (figure 1.4 (b)). Des lignes de forte conductance parallèles aux bords des diamants de Coulomb sont le signe de niveaux d'excitation. L'énergie attribuée à ces excitations est ~ 3 meV, correspondant à un agrégat de 2,4 nm de rayon (section 6.3.2). Le troisième échantillon présente un pic de conductance modulé par la température (figure 1.4 (c)). L'analyse de la hauteur de ce pic à tension nulle en fonction de la température par un modèle empirique, permet de déterminer la température Kondo égale à 10,4 K (section 6.3.3).

Ces caractéristiques montrent qu'il est possible de réaliser des agrégats d'or de taille nanométrique dans différents régime de couplage. L'observation de diamants de Coulomb, d'énergie d'excitation ou encore de pic Kondo correspond au transport électronique aussi attendu pour un transistor moléculaire. Les énergies caractéristiques liées à une molécule, telle que du C_{60} , sont une énergie de charge supérieure à 100 meV, de nombreuses énergies d'excitation pouvant varier de quelques meV à quelques centaines de meV et une température Kondo en générale supérieure à 20 K. Les trois échantillons présentés ont des énergies caractéristiques du même ordre de grandeur que celles des molécules [3, 18]. Ceci montre la nécessité de caractériser la structure avant le dépôt de la molécule, afin d'écarter ces dispositifs présentant des agrégats. Seuls les dispositifs réalisés par électromigration ne présentant aucun signe d'agrégats sont retenus pour une caractérisation après le dépôt de molécule.

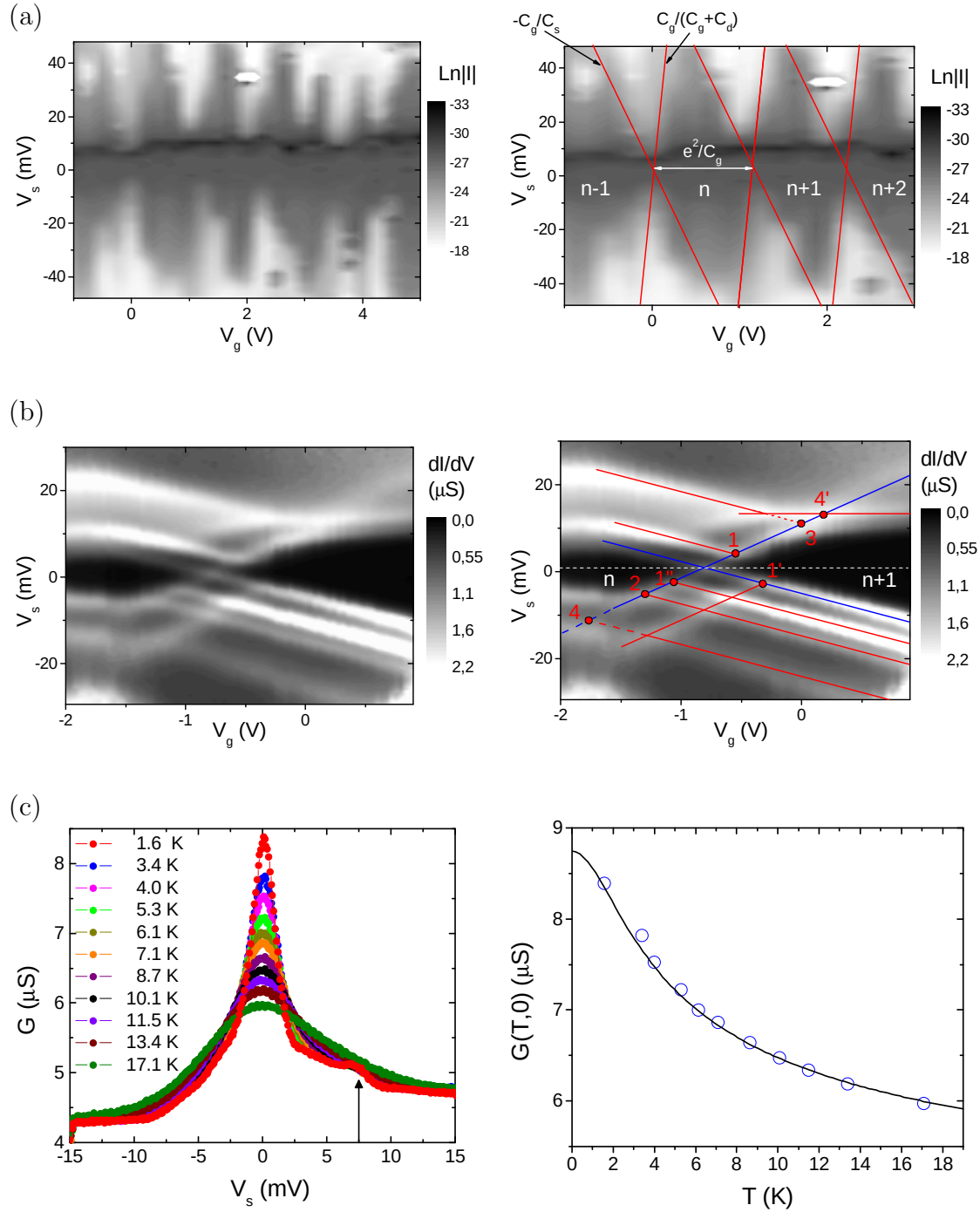


FIGURE 1.4 – Récapitulatif des caractéristiques de transport de trois nanogaps avec agrégats d'or

(a) Échantillon équivalent à un quantum dot à un niveau faiblement couplé aux électrodes étudié en fonction de la tension de grille. (b) Échantillon présentant des énergies d'excitations. Le système est analogue à celui d'un quantum dot à plusieurs niveaux dans un régime de couplage intermédiaire. (c) Échantillon présentant un pic Kondo étudié en température.

Bibliographie

- [1] G. Moore. *Cramming more components onto integrated circuits*. Electronics, **38**(8), 114, 1965.
- [2] T. Sato, H. Ahmed, D. Brown, and B. F. G. Johnson. *Single electron transistor using a molecularly linked gold colloidal particle chain*. J. Appl. Phys., **82**(2), 696, 1997.
- [3] J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J. R. Petta, M. Rinkoski, J. P. Sethna, H. D. Abruña, P. L. McEuen, and D. C. Ralph. *Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors*. Nature, **417**, 722, 2002.
- [4] L. H. Yu and D. Natelson. *Transport in single-molecule transistors : Kondo physics and negative differential resistance*. Nanotechnology, **15**, S517, 2004.
- [5] V. Aubert, E. Ishow, F. Ibersiene, A. Boucekkine, J. A. G. Williams, L. Toupet, R. Métivier, K. Nakatani, V. Guerschais, and H. Le Bozec. *A "reverse interrupter" : the novel molecular design of a fluorescent photochromic DTE-based bipyridine*. New J. Chem., **33**, 1320, 2009.
- [6] A. S. Martin and J. R. Sambles. *Molecular rectifier*. Phys. Rev. Lett., **70**(2), 218, 1993.
- [7] A. Aviram and M. A. Ratner. *Molecular rectifiers*. Chem. Phys. Lett., **29**, 277, 1974.
- [8] Y. Makhlin, G. Schon, and A. Shnirman. *Josephson-junction qubits with controlled couplings*. Nature, **398**, 305, 1999.
- [9] L. Bogani and W. Wernsdorfer. *Molecular spintronics using single-molecule magnets*. Nature Materials, **7**, 179, 2008.
- [10] A. R. Rocha, V. M. García-Suárez, S. W. Bailey, C. J. Lambert, J. Ferrer, and S. Sanvito. *Towards molecular spintronics*. Nature Materials, **4**, 335, 2005.
- [11] R. H. M. Smit, Y. Noat, C. Untiedt, N. D. Lang, M. C. van Hemert, and J. M. van Ruitenbeek. *Measurement of the conductance of a hydrogen molecule*. Nature, **419**, 906, 2002.
- [12] C. Kergueris, J.-P. Bourgoin, and S. Palacin. *Electron transport through a metal-molecule-metal junction*. Phys. Rev. B, **59**(19), 12505, 1999.
- [13] H. Park, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos, J. Park, and P. L. McEuen. *Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration*. Appl. Phys. Lett., **75**(2), 301, 1999.

-
- [14] T. Böhler, A. Edtbauer, and E. Scheer. *Conductance of individual C_{60} molecules measured with controllable gold electrodes*. Phys. Rev. B, **76**, 125432, 2007.
- [15] C. Joachim and J. K. Gimzewski. *Analysis of low-voltage $I(V)$ characteristics of a single C_{60} molecule*. Europhys. Lett., **30**(7), 409, 1995.
- [16] C. Joachim, J. K. Gimzewski, R. R. Schlittler, and C. Chavy. *Electronic transparency of a single C_{60} molecule*. Phys. Rev. Lett., **74**(11), 2102, 1995.
- [17] X. Lu, M. Grobis, K. H. Khoo, S. G. Louie, and M. F. Crommie. *Charge transfer and screening in individual C_{60} molecules on metal substrates : A scanning tunneling spectroscopy and theoretical study*. Phys. Rev. B, **70**, 115418, 2004.
- [18] J. J. Parks, A. R. Champagne, G. R. Hutchison, S. Flores-Torres, H. D. Abruña, and D. C. Ralph. *Tuning the Kondo effect with a mechanically controllable break junction*. Phys. Rev. Lett., **99**, 026601, 2007.
- [19] A. R. Champagne, A. N. Pasupathy, and D. C. Ralph. *Mechanically adjustable and electrically gated single-molecule transistors*. Nano Lett., **5**(2), 305, 2005.
- [20] H. Park, J. Park, A. K. L. Lim, E. H. Anderson, A. P. Alivisatos, and P. L. McEuen. *Nanomechanical oscillations in a single- C_{60} transistor*. Nature, **407**, 57, 2000.
- [21] N. Roch, S. Florens, V. Bouchiat, W. Wernsdorfer, and F. Balestro. *Quantum phase transition in a single-molecule quantum dot*. Nature, **453**, 633, 2008.
- [22] W. H. Green Jr., S. M. Gorun, G. Fitzgerald, P. W. Fowler, A. Ceulemans, and B. C. Titeca. *Electronic structures and geometries of C_{60} anions via density functional calculations*. J. Phys. Chem., **100**(36), 14892, 1996.
- [23] J. J. Palacios, A. J. Pérez-Jiménez, and E. Louis. *Fullerene-based molecular nanobridges : A first-principles study*. Phys. Rev. B, **64**, 115411, 2001.
- [24] J. M. Seminario, C. E. De La Cruz, and P. A. Derosa. *A theoretical analysis of metal-molecule contacts*. J. Am. Chem. Soc., **123**(23), 5616, 2001.

Première partie
Techniques expérimentales

Chapitre 2

Réalisation d'un nanotransistor à effet de champ

2.1 Processus d'électromigration

Afin de connecter une molécule à un dispositif électronique macroscopique, il faut réaliser deux électrodes séparées par une distance nanométrique, appelée nanogap dans la suite. Ceci n'est pas possible par des techniques de nanofabrication conventionnelles dont la résolution maximale est de l'ordre de 10 nm. Plusieurs solutions alternatives sont envisageables comme l'utilisation d'une pointe de microscope en champ proche (STM ou AFM), un dispositif de jonction à cassure ou encore un dispositif réalisé par électromigration. De par la possibilité d'inclure une électrode de grille proche du nanogap (section 2.3.2 et chapitre 8), la technique utilisée lors de cette thèse est l'électromigration. Sous l'effet d'une forte densité de courant circulant à travers un fil continu métallique, les atomes du réseau de ce fil se mettent en mouvement, entraînant sa rupture. Le contrôle de ce processus permet d'obtenir un nanogap, i.e. deux électrodes séparées par une distance nanométrique. Après une introduction historique sur l'électromigration, je détaillerai les paramètres influençant ce processus. Je discuterai de la nécessité de contrôler ce processus dans le but de réaliser une nanocoupure du fil métallique. Enfin, je présenterai le processus d'électromigration contrôlé développé lors de ma thèse qui permet de maîtriser la réalisation de nanogaps.

2.1.1 Historique

L'électromigration, ou électrotransport, décrit le mouvement d'atomes d'un métal sous l'effet d'un champ électrique appliqué. Ce phénomène a été découvert en 1861 par M. Gerardin sur des alliages en fusion de plomb-étain et mercure-sodium [1]. Il faut attendre les années 50 pour voir d'autres travaux portant sur ce phénomène. En 1953, W. Seith et H. Wever [2] montrent que le sens du transport de masse dans des alliages de Hume-Rothery dépend du type de porteurs de charge (électrons ou trous). Le déplacement des atomes n'est donc pas seulement déterminé par la force électrostatique due au champ appliqué, mais il dépend aussi du mouvement des porteurs de charge. C'est l'idée fondamentale du processus d'électromigration :

l'existence d'une force motrice appelée "electron wind force". Cette force résulte de collisions entre les porteurs de charge et les atomes du réseau. Un échange de quantité de mouvement entre ces deux entités se produit, ayant pour effet la mise en mouvement des atomes. Cette force a été formulée pour la première fois dans une approche balistique semi-classique par V. B. Fiks en 1959 [3] et H. B. Huntigton et A. R. Grone en 1961 [4].

D'abord étudiée sur des métaux massifs, l'électromigration connaît un intérêt accru de la part des chercheurs pour ses effets indésirables sur les films minces. En 1967, I. A. Blech et E. S. Meieran [5] ont montré que l'électromigration était la cause de rupture des pistes électriques en aluminium des circuits imprimés. Dès lors, du fait des intérêts commerciaux de l'industrie de la microélectronique, de nombreuses recherches se portent sur les causes et les effets de l'électromigration dans les films minces conducteurs [6]. Au milieu des années 70, la plupart des concepts physiques importants associés à l'électromigration sont identifiés. Les effets de la température, des porteurs de charge mais aussi du type de défauts du film mince (joints de grains, défauts ponctuels ou encore effets de surface) ont été mis en évidence expérimentalement [7–9].

À la fin des années 90, l'idée d'utiliser ce phénomène néfaste pour la microélectronique comme moyen de réalisation de nanogap émerge dans la communauté de l'électronique moléculaire. En 1999, H. Park et al. [10] réalisent le premier nanogap par électromigration. Le courant électrique appliqué à travers un nanofil d'or de 200 nm de long, 200 nm de large et 20 nm d'épaisseur entraîne le déplacement des atomes par électromigration jusqu'à rupture du fil. Cette méthode est prometteuse car elle est facilement compatible avec une électrode de grille et donc permet de réaliser des transistors à l'échelle du nanomètre où l'élément central est une molécule unique. Dès lors, d'autres équipes se sont lancées dans la fabrication de transistors moléculaires par électromigration [11–15]. Ces études ont montré que la réalisation d'un nanogap n'est pas triviale. Il est nécessaire de connaître les paramètres physiques activant et accélérant l'électromigration afin de pouvoir contrôler ce processus. Seul un contrôle des déplacements atomiques permet d'obtenir une coupure nanométrique et non une coupure plus large.

2.1.2 Description théorique

Dans les métaux massifs, le chauffage par effet Joule limite la densité de courant électrique à environ 10^4 A/cm². Au-delà de cette limite, le matériau chauffe jusqu'à atteindre sa température de fusion. Pour les films minces conducteurs, le couplage au substrat (silice par exemple) permet de dissiper la chaleur. Une plus forte densité de courant, de l'ordre de 10^8 A/cm², peut être appliquée sans détérioration du film. Au-delà de cette limite, des phénomènes diffusifs électrons/atomes entraînent le déplacement des atomes, provoquant la rupture du film. L'électromigration décrit ce flux de masse sous l'effet d'une forte densité de courant. Afin de discuter des paramètres physiques influençant ce processus, je vais traiter le problème dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles [9, 16, 17]. Dans l'approximation

linéaire, on relie de manière générale tout flux $\vec{J}_i$ aux affinités $\vec{X}_j$:

$$\vec{J}_i = \sum_j L_{ij} \vec{X}_j \quad (2.1)$$

où L_{ij} est un coefficient phénoménologique. Dans notre cas, trois types de flux sont à prendre en compte :

$$\begin{cases} \text{le flux d'électrons } \vec{J}_e \\ \text{le flux d'atomes } \vec{J}_a \\ \text{le flux d'énergie } \vec{J}_u \end{cases}$$

Les affinités sont reliées aux variables intensives naturelles du système μ^j et T par :

$$\vec{X}_j = -\frac{1}{T} \vec{\nabla} \mu_{ec}^j \quad \text{avec } \mu_{ec}^j = \mu^j + Ze\phi \quad (2.2)$$

$$\vec{X}_u = -\frac{1}{T^2} \vec{\nabla} T \quad (2.3)$$

μ_{ec}^j représente le potentiel électrochimique de la particule j , μ^j son potentiel chimique, Ze la charge de la particule ($-e$ pour l'électron) et ϕ le potentiel électrostatique appliqué. L'équation (2.2) définit l'effet d'un gradient local de particules et d'un gradient de potentiel, et l'équation (2.3) l'effet d'un gradient thermique. En utilisant les équations (2.1), (2.2) et (2.3), on exprime les différents flux :

$$\begin{aligned} \vec{J}_a &= -\frac{L_{aa}}{T} \vec{\nabla} (\mu^a + Ze\phi) - \frac{L_{ae}}{T} \vec{\nabla} (\mu^e - e\phi) - L_{au} \frac{1}{T^2} \vec{\nabla} T \\ \vec{J}_e &= -\frac{L_{ea}}{T} \vec{\nabla} (\mu^a + Ze\phi) - \frac{L_{ee}}{T} \vec{\nabla} (\mu^e - e\phi) - L_{eu} \frac{1}{T^2} \vec{\nabla} T \\ \vec{J}_u &= -\frac{L_{ua}}{T} \vec{\nabla} (\mu^a + Ze\phi) - \frac{L_{ue}}{T} \vec{\nabla} (\mu^e - e\phi) - L_{uu} \frac{1}{T^2} \vec{\nabla} T \end{aligned}$$

Les coefficients L_{ij} sont reliés par les relations d'Onsager basées sur le principe d'invariance par renversement du temps des équations du mouvement :

$$L_{ij} = L_{ji}$$

Ces équations couplées décrivent de manière générale le système en prenant en compte l'électromigration, les effets thermoélectriques et thermodiffusifs. Pour extraire les paramètres physiques pertinents du processus d'électromigration, il est nécessaire de faire quelques hypothèses. Dans le cas de métaux, on peut négliger les variations de potentiel chimique électronique $\vec{\nabla} \mu^e$ ¹. De plus, des expériences ont montré que le mouvement des atomes ne dépend pas du gradient local de

1. Dans un modèle simple de métal où les électrons sont libres, le potentiel chimique peut être assimilé à l'énergie de Fermi : $\mu = E_F = \frac{\hbar^2 (3\pi^2)^{2/3}}{2m} n^{2/3}$ où n est la densité volumique des électrons, m leur masse. Les variations locales du potentiel chimique sont reliées aux variations locales de la densité électronique : $\vec{\nabla} \mu = \frac{\hbar^2 (3\pi^2)^{2/3}}{2m} \frac{3}{2n^{1/3}} \vec{\nabla} n$. Ces variations sont inversement proportionnelles à $n^{1/3}$. Dans le cas de métaux où la densité d'électrons est élevée, on peut négliger les variations de μ .

température [17]. Cette observation implique que la thermodiffusion peut être négligée. Dans ces conditions, le flux de masse s'écrit :

$$\vec{J}_a = -\frac{L_{aa}}{T}(\vec{\nabla}\mu^a + Ze\vec{\nabla}\phi) + \frac{L_{ae}}{T}e\vec{\nabla}\phi$$

En regroupant les termes avec $\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi$, où $\vec{E}$ est le champ électrique appliqué, on obtient :

$$\vec{J}_a = -\frac{L_{aa}}{T}\vec{\nabla}\mu^a + \frac{1}{T}(L_{aa}Ze - L_{ae}e)\vec{E}$$

Une analogie électrostatique permet alors de décrire simplement le processus d'électromigration. On définit la force motrice :

$$\vec{F} = Z^*e\vec{E}$$

où Z^*e est une charge effective prenant en compte les contributions électrostatiques et la force "electron wind force". Le coefficient Z^* est relié aux coefficients phénoménologiques par :

$$Z^* = Z - \frac{L_{ae}}{L_{aa}}$$

Le rapport $\frac{L_{ae}}{L_{aa}}$ traduit le rapport des interactions e^-/atome et $\text{atome}/\text{atome}$. En général, $\frac{L_{ae}}{L_{aa}} \gg Z$. La direction de la force $\vec{F}$ agissant sur les atomes est opposée au champ électrique appliqué, donc selon la direction du flux d'électrons. Les atomes se déplacent dans le sens de propagation des électrons. Le flux de masse s'écrit alors :

$$\vec{J}_a = -L_{aa}^*(\vec{\nabla}\mu^a - Z^*e\vec{E}) \quad (2.4)$$

avec

$$L_{aa}^* = \frac{L_{aa}}{T}$$

Le premier terme de l'équation (2.4) correspond au terme de diffusion. Les variations de potentiel chimique sont dues à des défauts du réseau (joint de grain, dislocation) ou à des modifications de structure du réseau au cours du temps dues à des phénomènes diffusifs. De manière générale, on peut réécrire ce terme comme [18] :

$$\vec{\nabla}\mu^a = \Omega\vec{\nabla}\sigma \quad (2.5)$$

où Ω est le volume molaire et σ est le tenseur de contraintes.

Le second terme de l'équation (2.4) est relatif à l'électromigration. Les atomes se comportent comme s'ils avaient une charge effective Z^*e . Cette charge effective est due au transfert de quantité de mouvement entre électrons et atomes.

Le coefficient phénoménologique L_{aa} est relié au coefficient de diffusion D , défini par la loi de Fick :

$$\vec{J}_d = -D\vec{\nabla}c \quad (2.6)$$

où $\vec{J}_d$ est le flux de diffusion de particules et c leur concentration. Le potentiel chimique d'une espèce est relié à sa concentration par :

$$\mu = k_B T \ln(c) \quad (2.7)$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

On peut développer la partie diffusive de l'équation (2.4) avec l'équation (2.7) et l'identifier à l'équation (2.6) :

$$\vec{J}_{a,diff} = -L_{aa}^* \cdot \frac{k_B T}{c} \vec{\nabla} c = -D \vec{\nabla} c$$

On en déduit :

$$L_{aa}^* = \frac{Dc}{k_B T} \quad (2.8)$$

De plus, le coefficient de diffusion suit la loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 e^{-E_a/k_B T} \quad (2.9)$$

où D_0 est une constante et E_a est une énergie d'activation.

En utilisant les équations (2.5), (2.8) et (2.9) dans l'équation (2.4), on trouve une expression développée du flux atomique :

$$\vec{J}_a = -\frac{cD_0}{k_B T} e^{-E_a/k_B T} (\Omega \vec{\nabla} \sigma - Z^* e \rho \vec{j}) \quad (2.10)$$

avec $\vec{E} = \rho \vec{j}$, $\vec{j}$ la densité de courant et ρ la résistivité électrique du matériau.

L'équation (2.10) définit une densité de courant critique en dessous de laquelle la force d'électromigration est contrebalancée par la force liée aux contraintes du système.

$$\vec{j}_c = \frac{\Omega \vec{\nabla} \sigma}{\rho Z^* e} \quad (2.11)$$

La densité de courant critique $\vec{j}_c$ est indépendante de la température et est inversement proportionnelle à la résistivité du matériau. Moins le matériau est résistif, plus la densité de courant à appliquer pour que les atomes migrent est élevée.

De plus, l'équation (2.10) montre que le processus est activé thermiquement. Dans le cas de l'or, la température locale minimale, à partir de laquelle l'électromigration commence, est de l'ordre de 400 K [14, 17], quelque soit la température à laquelle est réalisée l'expérience. Le processus ne dépend pas du gradient de température entre les contacts, supposés à la température de l'environnement, et le lieu de migration des atomes. Cette observation expérimentale justifie l'absence de thermodiffusion dans le modèle présenté.

Enfin, d'après l'équation (2.10), le processus d'électromigration dépend du tenseur de contraintes. Ce tenseur se décompose en un tenseur de contraintes lié aux

propriétés massiques du matériau, un tenseur de contraintes lié aux propriétés surfaciques du matériau et d'un autre relatif aux défauts localisés (joints de grain, dislocation, ou défaut ponctuel). Dans le cas d'un film mince métallique, le terme prédominant est celui lié aux joints de grains [7, 9, 19]. Les atomes commencent à migrer préférentiellement au niveau de ces joints de grains. Sous l'effet de la température locale, les grains se réarrangent, fusionnent. La migration se fait alors au niveau de la surface, deuxième terme le plus important dans l'expression du tenseur de contraintes. Dès qu'une fissure se forme, elle se propage jusqu'à rupture du fil métallique [20, 21]. Depuis le début des années 2000, la résolution nanométrique de la microscopie électronique en transmission a permis de visualiser les déplacements atomiques d'un nanofil métallique lors du processus d'électromigration [22–25]. Ces observations confirment les prédictions théoriques de la dynamique de l'électromigration.

Ainsi les paramètres physiques influençant l'électromigration sont la densité de courant locale, la température et les défauts du film. Ce sont ces paramètres que nous allons tenter de contrôler dans notre procédure expérimentale.

2.2 Réalisation expérimentale d'un nanogap

2.2.1 Processus d'électromigration non contrôlé

La première méthode de claquage d'un nanofil par électromigration a été réalisée par H. Park et al. [10]. Elle consistait simplement à appliquer une rampe de tension aux bornes d'un fil jusqu'à rupture de celui-ci. Dans un premier temps, j'ai utilisé cette méthode pour réaliser des nanogaps. Une rampe de tension de 10 mV/s est appliquée aux bornes d'un nanofil en série avec une résistance, tout en mesurant le courant (figure 2.1). La résistance initiale de la constriction est de l'ordre de 50 Ω et celle en série R_s de 150 Ω . Cette résistance série englobe la résistance des pistes électriques sur l'échantillon et la résistance du dispositif de mesure macroscopique (câbles de connexion et résistance interne d'appareils).

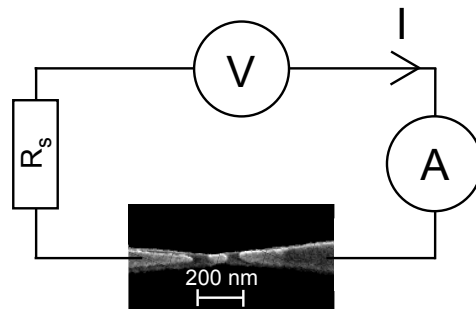


FIGURE 2.1 – Schéma électrique utilisé pour effectuer l'électromigration

On applique une tension aux bornes d'un nanofil d'or caractérisé par une constriction de 200 nm de long, 50 nm de large et 20 nm d'épaisseur. R_s représente la résistance en série avec la constriction.

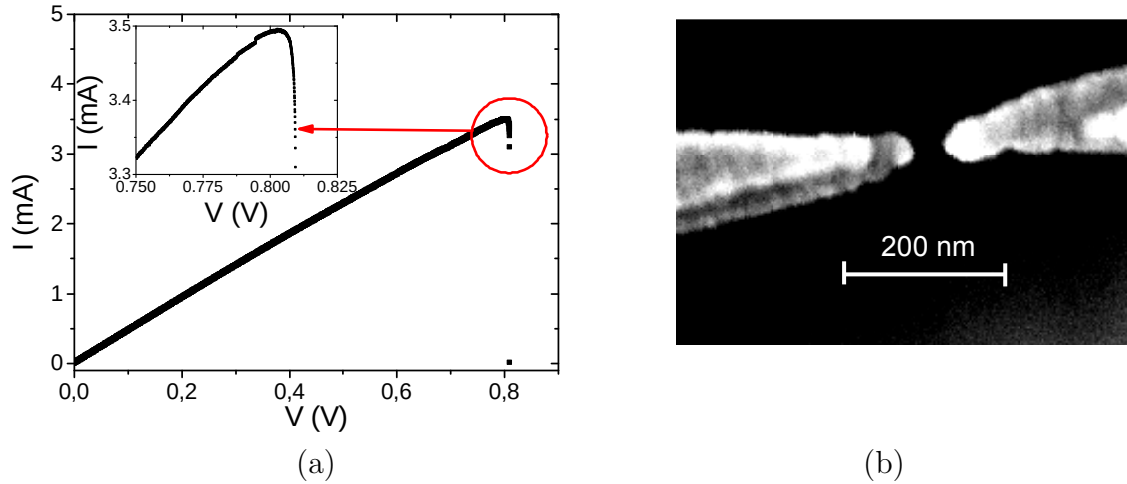


FIGURE 2.2 – Processus d'électromigration non contrôlé : courbe de $I(V)$ et image du nanogap

(a) Une rampe de tension à 10 mV/s est appliquée aux bornes de l'échantillon et le courant est mesuré simultanément. Quand le courant détecté est quasiment nul, la rampe est arrêtée. En inset est présenté un zoom de l'évolution du courant en fonction de la tension avant la cassure. (b) Image prise au microscope électronique à balayage du nanofil après électromigration.

Au début de la rampe de tension, le courant évolue linéairement en fonction de la tension (figure 2.2 (a)). Lorsque la densité de courant critique est atteinte, les atomes commencent à migrer. La résistance du nanofil évolue, se répercutant au niveau du courant par une évolution non linéaire en fonction de la tension (graphique en inset de la figure 2.2 (a)). L'évolution du courant stagne, puis chute jusqu'à devenir quasi nul : le fil est cassé. Pour cet échantillon, le courant critique est de 3,5 mA². L'observation du fil après cassure par microscopie électronique à balayage (MEB) donne l'image de la figure 2.2 (b). Le gap formé est assez large, de plusieurs dizaines de nanomètres³. J'ai réalisé cette méthode d'électromigration dans différentes conditions de température et de pression. Que ce soit à 300 K ou à 4 K, sous pression atmosphérique ou sous vide, l'électromigration d'un nanofil d'or en une seule rampe de tension aboutit dans 90% des cas à des structures non désirées. Soit la distance inter-électrodes est trop grande (supérieure à quelques nanomètres), soit un agrégat d'or reste entre les électrodes [26] (chapitre 7, figure 7.4).

Ces résultats peu satisfaisants s'expliquent par le fait qu'il n'y a aucun contrôle sur le processus d'électromigration avec cette technique. Dans la section 2.1.2, j'ai

2. En prenant la section du nanofil égale à 20 nm × 50 nm, la densité de courant critique vaut 3,5.10⁸ A/cm².

3. L'image prise au MEB a été effectuée après un cyclage thermique de l'échantillon. Le processus d'électromigration est effectué à 300 K ou à 4 K, puis l'échantillon est mesuré à 4 K et enfin réchauffé à 300 K pour être visualisé. Lors du réchauffement, le gap formé se modifie. A cause de la différence de coefficient de dilatation thermique entre le substrat et l'or, le nanogap s'élargit sous l'effet de contraintes mécaniques. De ce fait, l'image obtenue ne donne qu'une indication de la forme des électrodes d'or et une distance maximale de la distance inter-électrodes après électromigration.

discuté des paramètres physiques d'activation du processus d'électromigration. Mais que se passe-t-il à partir du moment où les atomes commencent à migrer ? La figure 2.3 correspond à la même courbe $I(V)$ lors de l'électromigration que celle de la figure 2.2 (a) mais en représentant l'évolution du courant en fonction du temps. On enregistre un point toutes les 3 ms. Sur l'inset de cette figure, on constate que la rupture du fil se fait en quelques dizaines de millisecondes. Dans ce laps de temps, le réarrangement atomique provoque une augmentation de la résistance du nanofil R_f . Un modèle simple permet de discuter la répercussion de cette augmentation de résistance sur la température du système.

Si V est la tension appliquée aux bornes du nanofil de résistance R_f et de la résistance série R_s (figure 2.3, la différence de potentiel aux bornes du nanofil V_f est :

$$V_f = \frac{R_f}{R_f + R_s} V$$

et la puissance Joule dissipée dans le nanofil s'écrit :

$$P_f = \frac{R_f}{(R_f + R_s)^2} V^2 = \frac{1}{(1 + \frac{R_s}{R_f})^2} \frac{V^2}{R_f}$$

Étant donné que l'électromigration se fait dans un temps très court devant la vitesse de la rampe de tension appliquée, on peut considérer que la tension est constante. La puissance Joule ne dépend que des résistances. La valeur initiale du rapport R_f/R_s joue un rôle crucial :

- Si $R_s \ll R_f$, alors toute la tension appliquée se trouve aux bornes du nanofil. La puissance Joule ne dépend que de l'évolution de la résistance R_f . La température reste proche de la température d'activation du processus d'électromigration.
- Si $R_s \gg R_f$, alors toute la tension se trouve initialement aux bornes de la résistance série. Quand l'électromigration commence, la résistance du nanofil augmente jusqu'à devenir plus grande que la résistance en série. La chute de potentiel se retrouve au niveau du nanofil. De ce fait, la puissance Joule augmente dramatiquement. La température augmentant la mobilité des atomes d'or, le phénomène d'électromigration s'amplifie jusqu'à rupture du fil⁴.

La figure 2.3 (b) montre l'évolution de la puissance Joule P_f au niveau du nanofil juste avant sa cassure. Cette puissance est calculée à partir des points expérimentaux en supposant que la résistance série n'évolue pas au cours du temps, restant égale à 150 Ω . La puissance Joule augmente très fortement 200 ms avant la cassure.

Une augmentation trop importante de la température locale est dramatique pour la réalisation de nanogaps. Différentes équipes ont montré que plus la résistance série est élevée, plus la taille du gap formé est large et le plus le contrôle du processus

4. On pourrait penser que la solution pour s'affranchir de la résistance série est d'en ajouter une très grande $R_s \gg 1/G_0$, où G_0 est le quantum de conductance pour les électrons dégénérés en spin. Dans ce cas, la résistance du nanofil ne pourrait pas devenir supérieure à la résistance série. Si on prend $R_s = 1 \text{ M}\Omega$, alors pour atteindre le courant critique de 3,5 mA, il faudrait appliquer une tension $V = 3,5 \text{ kV}$, ce qui n'est pas pensable.

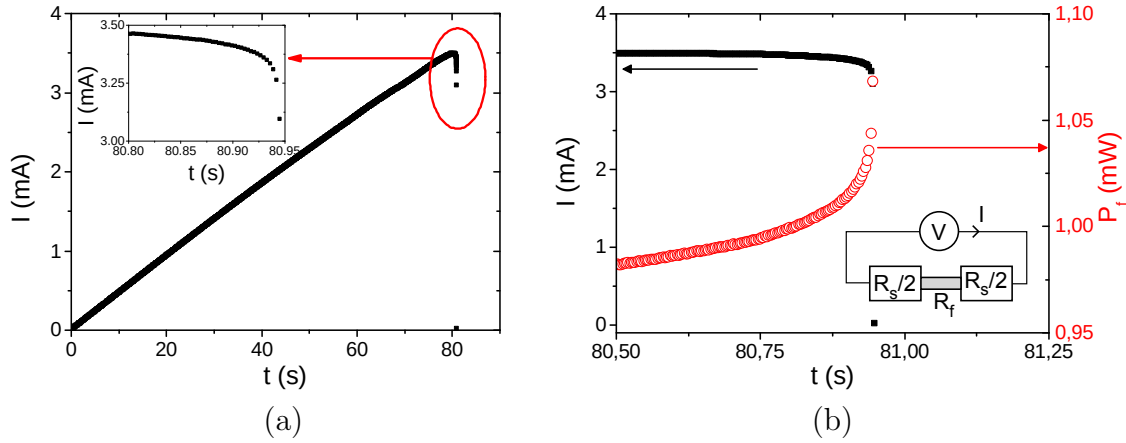


FIGURE 2.3 – Évolution temporelle du courant et de la puissance lors du processus d'électromigration non contrôlé

(a) Évolution du courant circulant à travers le nanofil en fonction du temps pendant le processus d'électromigration. En inset : zoom juste avant la cassure du fil. (b) Évolution du courant (carrés pleins) et de la puissance dissipée P_f (cercles ouverts) avant la cassure. Inset : schéma du système avec la prise en compte des résistances série.

d'électromigration est difficile [23]. Afin de mieux contrôler la tension réellement appliquée aux bornes du nanofil et le courant circulant, Z. Wu et al. [11] ont réalisé un processus d'électromigration contrôlé en 4 points. La géométrie à 4 terminaux permet de s'affranchir de la résistance série. Le nanofil est alimenté par une source de courant, la tension à ses bornes est mesurée avec les deux autres terminaux. Une boucle de rétro-action permet d'ajuster le courant délivré afin que la tension aux bornes du nanofil reste constante. Pour que la boucle de rétro-action soit efficace, cette équipe a utilisé une électronique rapide à $0,5 \mu\text{s}$. Leur processus d'électromigration consiste à appliquer une suite de plateaux de tension dont la valeur est de plus en plus élevée jusqu'à rupture du fil. D'autres équipes ont développé un processus d'électromigration contrôlé à deux terminaux. L'idée est d'utiliser une électronique suffisamment rapide pour stopper le processus d'électromigration avant qu'il ne s'emballe. D. R. Strachan et al. [12], G. Esen et al. [27] et K. O'Neill et al. [13] contrôlent leur boucle de rétro-action sur l'évolution de la résistance. Une rampe de tension appliquée aux bornes de la résistance série et du nanofil est ajustée selon la valeur de la résistance mesurée. Quand cette dernière augmente, la tension est diminuée pour éviter que le processus d'électromigration provoque une augmentation brutale de la résistance. La tension est augmentée jusqu'à une nouvelle augmentation de résistance. Le processus est arrêté lorsque la résistance devient supérieure à $100 \text{ k}\Omega$ environ. Alors que ces équipes effectuent leur processus à température ambiante, N. Roch et al. [15] ont développé une électronique rapide à $1,5 \mu\text{s}$, à 4 K avec une résistance série de 200Ω due au câblage cryogénique. Une seule rampe de tension est appliquée. Elle est stoppée suffisamment rapidement pour éviter tout effet de divergence de température et de résistance.

Dans tous les cas, il apparaît que la rampe de tension appliquée doit pouvoir être contrôlée à l'échelle de la μs pour s'affranchir des effets néfastes d'une augmentation trop rapide de la température. Nous disposons d'une électronique rapide à 5 μs qui ne permet pas un processus d'électromigration en seule rampe de tension avec un taux suffisant de réussite de nanogaps. De ce fait, nous avons choisi de développer un processus d'électromigration contrôlé en courant par une boucle de rétro-action. Ce processus est caractérisé par un usinage progressif du nanofil, jusqu'à sa cassure. Je vais détailler cette technique dans la section suivante.

2.2.2 Processus d'électromigration contrôlé

Le processus d'électromigration contrôlé développé lors de ma thèse s'appuie sur les paramètres importants discutés précédemment : une électronique rapide et une réalisation à température ambiante. Une rampe de tension est appliquée aux bornes du nanofil et de la résistance série et elle est stoppée dès que le processus d'électromigration s'enclenche. Le critère d'arrêt de la rampe est basé sur la détection de la chute de courant lorsque les atomes commencent à migrer. Le dispositif expérimental pour réaliser ce processus d'électromigration contrôlé est présenté sur la figure 2.4. Il est constitué essentiellement d'une carte National Instrument PCI 6221 pilotée par ordinateur et d'un convertisseur, amplificateur courant/tension. La rampe de tension V_e , générée par la carte, est appliquée aux bornes de l'échantillon. A la sortie de l'échantillon, le courant est converti en tension avec une amplification d'un facteur 10^3 . La tension de sortie V_s est mesurée par la carte National Instrument. Le taux d'échantillonnage de la carte est de 250 kS/s, soit une mesure toutes les 4 μs . Quand la différence de courant mesurée entre le $(N - 200)^{ieme}$ point et le N^{ieme} point ⁵ est supérieure à un seuil fixé par l'expérimentateur, la rampe de tension est arrêtée en 5 μs environ.

Le graphique de la figure 2.5 (a) présente la réalisation d'un processus d'électromigration contrôlé sur un nanofil. Ce processus est effectué à température ambiante sous pression atmosphérique. La résistance série est de 150 Ω et celle du nanofil initial est de 50 Ω . La vitesse de chaque rampe de tension est de 10 mV/s et leur critère d'arrêt est noté sur la figure. Entre chaque rampe, on constate que la pente de la partie linéaire diminue, indiquant une augmentation de la résistance. Cette technique de rampes successives permet d'augmenter progressivement la résistance du nanofil traduisant son amincissement. Lors de la dernière rampe de tension, le courant augmente linéairement puis diminue par sauts jusqu'à devenir quasi nul. La dernière rampe est typiquement arrêtée manuellement, dès que la conductance devient inférieure à $0,1 - 0,01 G_0$ où $G_0 = \frac{2e^2}{h}$ est le quantum de conductance pour les électrons dégénérés en spin, h la constante de Planck et e la charge de l'électron.

La figure 2.5 (b) présente l'évolution de la conductance G normalisée par G_0 lors de la dernière rampe de tension, juste avant la cassure du nanofil. La conductance varie par sauts, avec un plateau à $1 G_0$ avant de devenir très faible. Ces variations par sauts indiquent que le système passe d'un régime diffusif à un régime balistique [28]. Lors de cette dernière rampe la section du fil a des dimensions compa-

5. La comparaison entre le $(N - 200)^{ieme}$ point et le N^{ieme} point correspond à un temps écoulé de 600 ms.

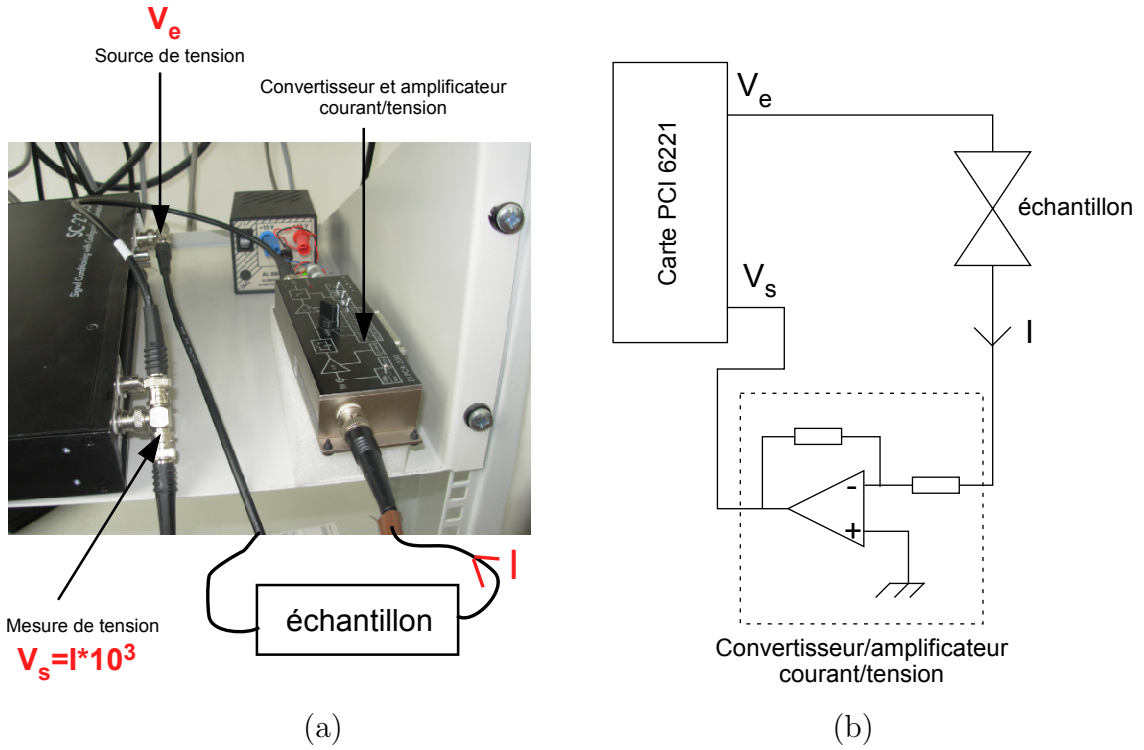


FIGURE 2.4 – Dispositif de mesure du processus d'électromigration contrôlé
 (a) Photographie du dispositif. (b) Schéma électrique. On utilise une carte National Instrument PCI 6221 reliée au boîtier SC-2345 et un amplificateur, convertisseur courant/tension. Une rampe de tension V_e est appliquée aux bornes de l'échantillon. A la sortie de l'échantillon, le courant est converti en tension et est amplifié d'un facteur 10^3 . Cette tension de sortie V_s est mesurée par la carte d'acquisition.

rables au libre parcours moyen des électrons dans l'or, égal à quelques angström à température ambiante. Ainsi, les rampes de tension précédentes permettent d'affiner le nanofil jusqu'à rendre le système balistique. Pendant l'ultime rampe, la conduction se fait à travers quelques canaux de conduction. Au cours de la rupture des réarrangements à l'échelle atomique se produisent, d'où la variation de la conductance par sauts. Le plateau à $1 G_0$ correspond à un canal de conduction parfaitement transmis, caractéristique pour l'or [29, 30]. En augmentant encore la tension, on rompt le contact atomique. Le nanogap est réalisé. L'observation de ce nanogap au microscope électronique à balayage donne l'image de la figure 2.6 (a). La distance inter-électrodes est mesurée à 6 nm environ. Comparée à l'image du gap formé par le processus non contrôlé (figure 2.2 (b)), la taille du nanogap est beaucoup plus petite. Il faut rappeler que l'observation des échantillons se fait après un cyclage thermique qui les dégrade. De ce fait, la taille mesurée du nanogap est une estimation supérieure de sa vraie taille après électromigration. Pour mieux caractériser cette structure, il faut exploiter ses propriétés de conduction. J'aborderai cette problématique dans la partie II. L'image de la figure 2.6 (b) est une image prise au microscope électronique à balayage d'un autre échantillon ayant subi le même processus d'électromigration contrôlé. Cette image met en évidence l'asymétrie des électrodes due au sens d'injection des électrons. Le processus d'électromigration étant basé sur le transfert de

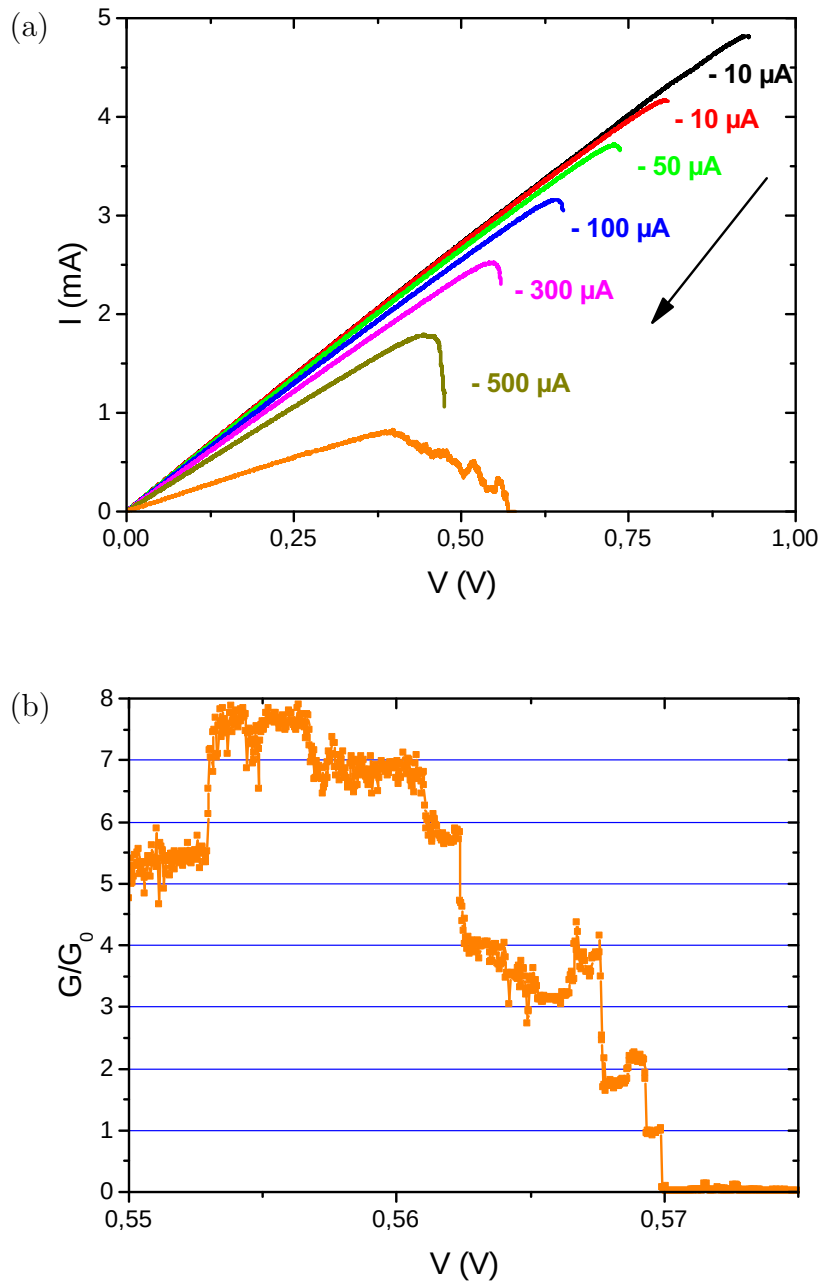


FIGURE 2.5 – Évolution du courant et de la conductance lors du processus d'électromigration contrôlé

(a) On applique plusieurs rampes de tension aux bornes du nanofil et de la résistance série. L'électromigration se fait à 300 K sous pression atmosphérique. Le graphe représente l'évolution du courant en fonction de la tension pour chacune des rampes. Le courant noté à côté de chacune des rampes correspond au critère d'arrêt de la rampe. (b) Tracé de la conductance I/V normalisée par le quantum de conductance (pour des électrons dégénérés $G_0 = \frac{2e^2}{h}$ avec h la constante de Planck) en fonction de la tension, pour la dernière rampe de tension.

quantité de mouvement des porteurs de charge, ici les électrons, vers les atomes du réseau, ces atomes migrent dans le sens de déplacement des porteurs de charge. Sur la figure 2.6 (b), les électrons ont été injectés du bas vers le haut. De plus cette image illustre l'usinage progressif du nanofil par les rampes successives. Cet usinage aboutit à une géométrie pointe/plan des électrodes.

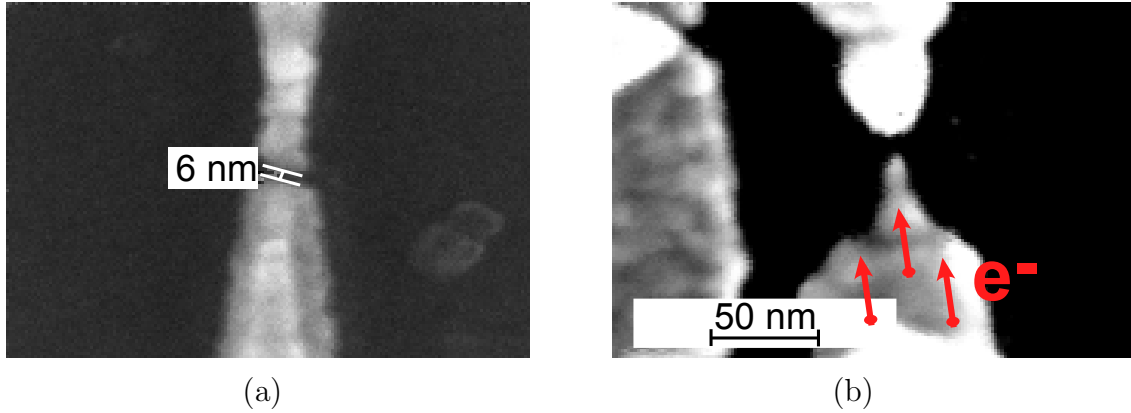


FIGURE 2.6 – Images de nanogaps après électromigration contrôlée prises au microscope électronique à balayage

- (a) Image du nanofil correspondant au processus d'électromigration illustré sur la figure 2.5.
- (b) Image d'un autre nanofil ayant subi un processus d'électromigration analogue.

Dans l'objectif de réaliser des nanogaps dans un réfrigérateur à dilution, une question se pose sur la compatibilité de ce processus d'électromigration contrôlé avec un câblage cryogénique. Le câblage de ce type de cryostat a demandé des fils électriques assez résistifs (voir section 4), ajoutant une résistance en série de l'ordre de 240 Ω avec l'échantillon.

J'ai réalisé le même processus d'électromigration sur un échantillon à température ambiante, sous une pression $P=2.10^{-4}$ mbar, en ajoutant en série une résistance de 240 Ω . L'évolution du courant lors des différentes rampes de tension appliquée et l'évolution de la conductance lors de la dernière rampe sont montrées sur la figure 2.7 (a). Du fait de l'ajout de la résistance en série, il faut appliquer une tension plus élevée aux bornes du système pour atteindre le courant limite lors de la première rampe de tension. Le point crucial du processus d'électromigration avec une résistance série est d'arriver à amener la résistance de l'échantillon à une valeur supérieure à celle de la résistance série. Ensuite, l'effet de cette résistance série est négligeable et on retrouve le comportement d'un échantillon sans résistance série. Ces résultats montrent qu'il est possible de faire le même processus d'électromigration contrôlé avec une résistance série de 240 Ω , donc de réaliser le même processus dans le réfrigérateur à dilution.

L'autre paramètre important est la température à laquelle est réalisée l'électromigration. J'ai effectué le même processus pour des températures variant de 4 K à 100 K. L'évolution du courant en fonction de la tension lors des différentes rampes est sensiblement la même qu'à température ambiante (figure 2.7 (b)). A basse température, les plateaux de conductance lors de la dernière rampe sont mieux

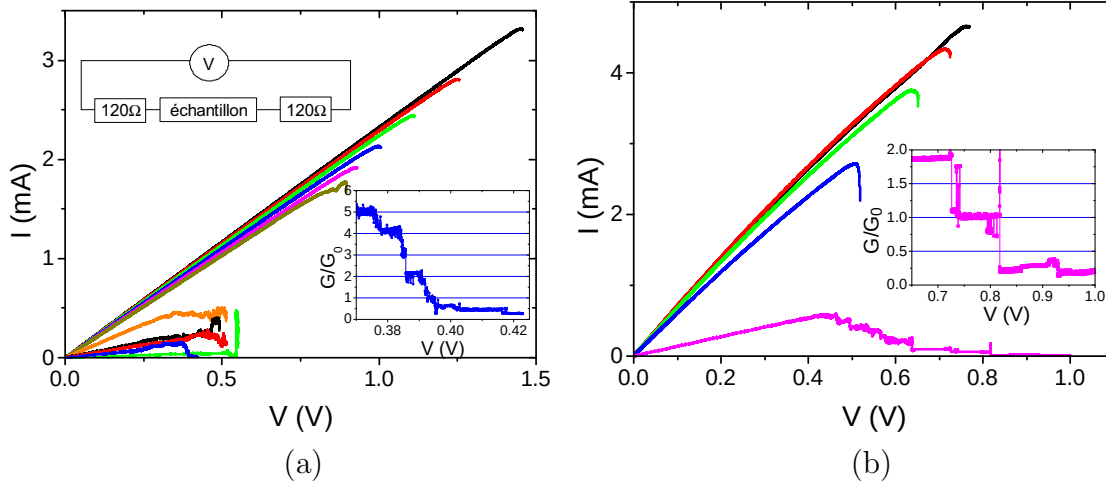


FIGURE 2.7 – Processus d'électromigration contrôlé réalisé avec une résistance série ou à froid

(a) Processus d'électromigration contrôlé avec une résistance série de $240\ \Omega$. On applique plusieurs rampes de tension aux bornes du nanofil et de la résistance série. L'électromigration se fait à $300\ \text{K}$ sous pression $P=2.10^{-4}\ \text{mbar}$ et avec une résistance en série ajoutée de $240\ \Omega$. Le graphique représente l'évolution du courant en fonction de la tension pour chacune des rampes. Inset : tracé de la conductance normalisée par le quantum de conductance (pour des électrons dégénérés $G_0 = \frac{2e^2}{h}$) en fonction de la tension lors de la dernière rampe de tension en bleu. (b) Processus d'électromigration contrôlé effectué à $110\ \text{K}$ sous une pression de $P = 1.10^{-6}\ \text{mbar}$ sans résistance série. Ce graphique présente l'évolution du courant en fonction de la tension appliquée lors des différentes rampes de tension. En inset est représentée l'évolution de la conductance normalisée par le quantum de conductance $G_0 = \frac{2e^2}{h}$ en fonction de la tension lors de la dernière rampe de tension.

définis et plus longs dans le temps. Ce résultat montre l'influence de l'agitation thermique sur le processus. Cependant la caractérisation des structures obtenues montre plus fréquemment la présence d'agrégats d'or entre les deux électrodes, certainement liés à l'absence de diffusion. Seuls 10% des échantillons réalisés avec cette méthode à froid donnent des structures propres (chapitre 7.5).

2.2.3 Conclusion

La réalisation de deux électrodes séparées par une distance nanométrique est possible avec un processus d'électromigration contrôlé. La technique que j'ai utilisée consiste à arrêter ce processus avant que les effets thermiques dus à l'effet Joule n'emballent le phénomène. La succession de rampes de tension permet d'augmenter progressivement la résistance du nanofil. Il devient de plus en plus mince, entre dans un régime balistique puis se casse.

Cette technique a été utilisée dans différentes conditions. Travailler à pression atmosphérique ou sous vide ne change pas le résultat final. La technique de l'usinage

progressif du nanofil garantit un rôle peu important de l'ajout d'une résistance série sur le processus d'électromigration. En ajoutant une résistance série, correspondant à la résistance des fils de câblage prévus dans le cryostat à dilution, j'ai montré que l'évolution du courant en fonction de la tension lors des différentes rampes était similaire au cas sans résistance série. Cette étude montre la compatibilité du processus d'électromigration développé avec un câblage cryogénique.

Le paramètre expérimental le plus important sur l'électromigration est la température. Dans le cas d'un processus d'électromigration contrôlé effectué à 4 K, il semble que le régime balistique est mieux contrôlé, avec la présence de plateaux mieux définis. Cependant, seulement 10% des échantillons réalisés dans ces conditions ont donné des nanogaps "propres", sans agrégats d'or piégés entre les électrodes (chapitre 6 et 7). La température de l'environnement joue un rôle primordial sur la dynamique des mouvements atomiques après l'arrêt de la dernière rampe de tension, lorsque la température locale est supérieure à 400 K. Dans le cas d'une température extérieure de 4 K, le refroidissement brutal du dispositif fige les atomes métalliques dans le nanogap formé, aboutissant à une structure non désirée. Lorsque la température extérieure est de 300 K, ce phénomène se produit moins souvent. Environ 50% des échantillons réalisés par électromigration contrôlée à température ambiante ont donné des nanogaps "propres".

2.3 Insertion d'une grille

La difficulté principale pour mesurer du transport électronique à travers une molécule est de la connecter à deux électrodes, source et drain. Ceci est faisable en réalisant un nanogap, c'est-à-dire deux électrodes séparées par une distance nanométrique, par électromigration contrôlée (section 2.2.2). La molécule est ensuite déposée dans cet interstice. Un dispositif à deux terminaux donne une caractérisation partielle des propriétés de conduction de la molécule. Seuls les niveaux énergétiques de la molécule situés dans la "fenêtre de conduction" définie par les potentiels électrochimiques de la source μ_s et du drain μ_d sont sondés. Pour effectuer une spectroscopie complète des niveaux énergétiques de la molécule, il faut pouvoir jouer sur la position de ces niveaux par rapport à μ_s et μ_d afin de les placer dans la fenêtre de conduction. Une électrode de grille couplée capacitivement à la molécule permet de changer son potentiel local, modifiant ainsi son potentiel électrochimique. Pour que l'effet de la grille soit efficace, elle doit être bien couplée à la molécule. Dans ce chapitre, je vais discuter de l'insertion d'une électrode de grille couplée à un nanogap. Je vais d'abord présenter les différents cas dans la littérature et expliquerai ce qu'est une grille bien couplée. Ensuite, je présenterai les deux géométries de grille réalisées lors de ma thèse et discuterai de leur efficacité attendue.

2.3.1 Efficacité de l'électrode de grille

La figure 2.8 présente le schéma de principe d'un transistor moléculaire dont la géométrie est analogue à celle d'un transistor à effet de champ. Une molécule est couplée à deux électrodes métalliques appelées source et drain. Le couplage est de type tunnel et est caractérisé par une résistance R_s (R_d) et une capacité C_s (C_d)

(vers la source (vers le drain)). En appliquant une tension V_s ⁶ aux bornes de ces deux électrodes, le courant circulant à travers cette structure dépend des propriétés électroniques intrinsèques de la molécule et de son couplage aux électrodes. Pour faire une spectroscopie des états énergétiques du système, une grille est couplée capacitivement à la molécule (C_g). L'application d'une tension de grille V_g décale le potentiel électrochimique local de la molécule et permet de sonder les états quantiques de la molécule.

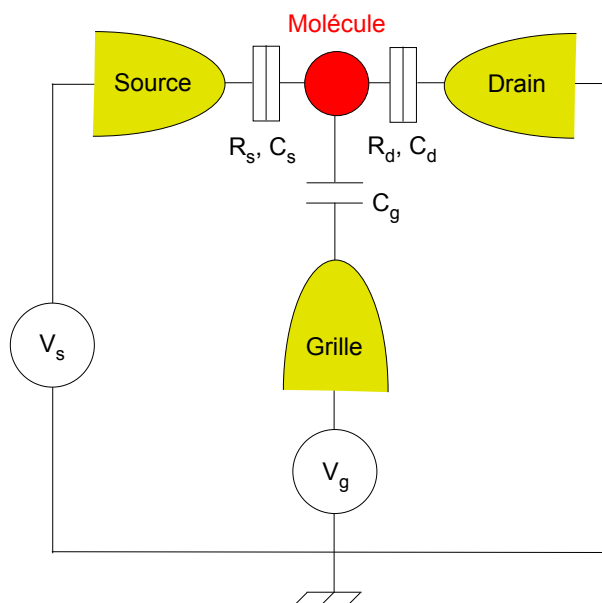


FIGURE 2.8 – Schéma de principe d'un transistor moléculaire

La molécule est couplée par des jonctions tunnel vers la source et le drain et de manière capacitive (C_g) vers la grille. La jonction tunnel vers la source (le drain) est caractérisée par une résistance R_s (R_d) et une capacité C_s (C_d). Une tension source/drain, V_s , et une tension de grille V_g peuvent être appliquées.

Une grille efficace est une grille permettant une variation de potentiel au niveau de la molécule de l'ordre des énergies caractéristiques du système. Deux échelles d'énergies sont à prendre en compte : l'énergie de charge E_C et les énergies internes de la molécule ϵ_N (chapitre 6). L'énergie de charge d'une molécule dépend de sa taille et de son couplage aux électrodes. Elle est de l'ordre de la centaine de meV. Les modes de vibrations internes d'une molécule dépendent de sa structure interne et peuvent varier de quelques meV à quelques centaines de meV. Dans le cas du C_{60} , il existe 46 modes d'excitations internes dans une gamme d'énergie de 34 meV à 198 meV [31, 32]. Ainsi, l'effet minimal attendu pour une "bonne" grille est de l'ordre de la centaine de meV au niveau de la molécule. Le paramètre pertinent caractérisant le couplage de la grille à une molécule située entre la source et le drain

6. Par convention, le drain sera toujours connecté à la masse.

est le facteur sans dimension β , appelé paramètre de couplage :

$$\beta = \frac{C_g}{C_g + C_s + C_d}$$

où C_s et C_d sont les capacités de couplage entre la molécule et les électrodes source et drain et C_g la capacité de couplage entre la molécule et la grille (figure 2.8). Un couplage idéal correspond à $\beta = 1$.

Deux types de grille sont couramment utilisés dans la littérature [33]. Le premier type est une grille arrière locale en aluminium recouverte d'une fine couche d'oxyde (figure 2.9 (a)). L'épaisseur de cet oxyde est de l'ordre de 3 nm et sa tension de claquage de 4 V. Au-dessus de l'oxyde se trouve la molécule couplée aux deux électrodes source et drain. Le second type de grille est une grille en silicium dopé recouverte d'un oxyde thermique (figure 2.9 (b)) de 250 nm d'épaisseur et de tension de claquage de l'ordre de 100 V. Cette grille constitue le substrat sur lequel sont réalisées les deux électrodes source et drain. C'est une grille globale, présente sur l'ensemble de l'échantillon. Dans le cas de la grille arrière en aluminium, le facteur β est de l'ordre de 0,1. Avec une tension de claquage de 4 V, les variations maximales de potentiel au niveau de la molécule sont de $\pm 0,4$ eV. Dans le cas de la grille arrière en silicium, le facteur β est de l'ordre de 10^{-3} . Avec une tension de claquage de l'oxyde de 100 V, l'effet maximal est de $\pm 0,1$ eV. Ainsi la grille locale en aluminium est a priori quatre fois plus efficace que la grille arrière en silicium.

La grille en silicium a un effet maximal de l'ordre de la centaine de meV, ce qui permet de sonder les états internes de la molécule mais ne permet pas nécessairement de mesurer l'énergie de charge de la molécule. La grille arrière en aluminium semble être un bon candidat pour sonder à la fois l'énergie de charge et les énergies internes de la molécule. Cependant, ces estimations ne prennent pas en compte la forme des électrodes, ni leur épaisseur. Ces ordres de grandeur sont surestimés par rapport aux effets réels de la grille à cause des phénomènes d'écrantage du champ électrique par les électrodes source et drain.

Pour mon travail de thèse, je me suis focalisée sur deux géométries : celle de la grille arrière en aluminium, pour son fort couplage potentiel avec une molécule et une nouvelle géométrie non explorée dans le domaine de l'électronique moléculaire que j'appelle "grille latérale". La grille latérale est réalisée par une électrode locale en or déposée sur le substrat à une centaine de nanomètres de la zone où la molécule est déposée (figure 2.9 (c)). L'intérêt de cette géométrie est sa compatibilité avec une imagerie électronique en transmission (TEM) dans le cas d'un substrat transparent. Pour ces deux géométries, la réalisation des deux électrodes source et drain séparées par une taille nanométrique se fait par électromigration. Comme nous l'avons vu dans la section 2.1.2, l'électromigration se fait préférentiellement au niveau de défauts, là où la résistance locale est la plus importante. Afin de prévoir la zone où le nanofil, préalablement réalisé, va se casser, il est fabriqué avec une constriction. La réduction de taille a pour effet une augmentation de résistance locale. Dans le cas de la géométrie à grille arrière en aluminium, la constriction est au-dessus de la grille. Sur l'image prise au microscope électronique à balayage de la figure 2.10 (a), on peut voir en noir la grille en aluminium recouverte d'oxyde

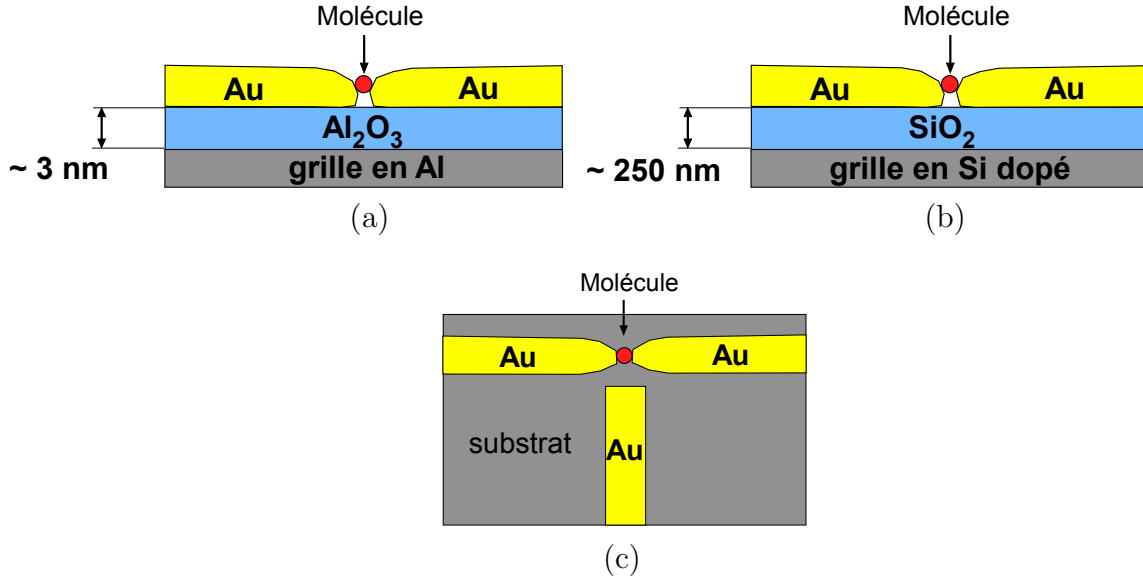


FIGURE 2.9 – Différentes géométries de transistor moléculaire

(a) Grille arrière en aluminium recouverte d'un oxyde natif de Al_2O_3 de 3 nm d'épaisseur. Au-dessus de l'oxyde se trouve la molécule couplée à deux électrodes en or. (b) Grille arrière en silicium dopé recouverte d'un oxyde thermique de 250 nm d'épaisseur environ. Au-dessus de l'oxyde se trouve la molécule couplée à deux électrodes en or. (c) Grille latérale en or posée sur un substrat à environ 100 nm de la molécule couplée à deux électrodes en or.

d'aluminium. On distingue au-dessus de celle-ci, en blanc, le nanofil d'or avec la constriction centrée sur la grille. Sur l'image de la figure 2.10 (b) la constriction est située en face de la grille latérale en or. Je vais étudier dans la suite la question du couplage attendu entre la grille et le lieu attendu de localisation de la molécule, i.e. le nanogap, pour ces deux géométries.

2.3.2 Grille arrière

En prenant un modèle simple de condensateur plan, on peut estimer le couplage capacitif entre la grille arrière et une molécule assimilée à une sphère de rayon R posée sur l'oxyde. De même, on peut estimer la capacité de couplage entre cette sphère et les électrodes source et drain.

$C_g = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d}$	$S \sim R^2$ d : distance molécule/grille ϵ_r : permittivité diélectrique de l'alumine
$C_s = C_d = \frac{\epsilon_0 S}{d'}$	$S \sim R^2$ d' : distance molécule/électrode (source ou drain)

La distance d , molécule/grille, correspond à l'épaisseur d'oxyde d'aluminium. La caractérisation de cet oxyde est traitée dans le chapitre 5. De manière reproductible,

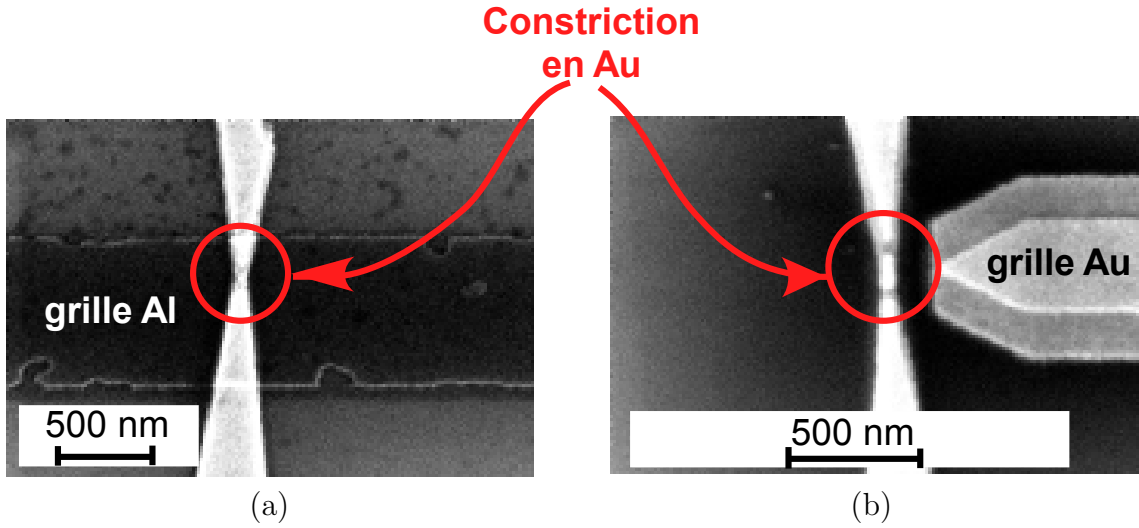


FIGURE 2.10 – Images prises au MEB d'une constriction en or au niveau d'une grille arrière et au niveau d'une grille latérale

- (a) Constriction située au-dessus d'une grille arrière en aluminium recouverte d'oxyde d'aluminium.
 (b) Constriction située en face d'une grille latérale en or.

l'épaisseur de cet oxyde est estimée à 2 nm et sa tension de claquage à 4 V environ. Au-delà de cette tension appliquée sur la grille, l'oxyde se détériore. En prenant une distance $d \sim 2$ nm, $d' \sim 0,5$ nm et $\epsilon_r = 8$ pour l'alumine, on trouve :

$$\beta = \frac{\epsilon_r}{\epsilon_r + 2d/d'} \sim 0.5 \quad (2.12)$$

Ce paramètre β permet de déduire les variations de potentiel au niveau du nanogap sous l'effet d'un potentiel V_g appliqué sur la grille. Avec une tension de claquage de l'ordre de 4 V, l'effet maximal prévu est :

$$V_{max} = \beta \cdot V_{g,max} \sim \pm 2 \text{ eV} \quad (2.13)$$

Bien que la géométrie de notre système ne soit pas en adéquation avec le modèle du condensateur plan, celui-ci nous donne une idée de l'ordre de grandeur des effets escomptés de la grille. Pour avoir une estimation plus précise, il faut résoudre l'équation de Poisson dans l'espace :

$$\Delta V = 0$$

Ce problème ne pouvant se résoudre analytiquement pour des géométries complexes en 3D, j'ai utilisé les logiciels gmsh et getdp. Le logiciel gmsh permet de discrétiser le système d'étude en un maillage 3D. Le logiciel getdp est un algorithme résolvant numériquement des équations aux dérivées partielles en prenant en compte des conditions aux limites données. Les contraintes fixées sont les potentiels des électrodes source, drain et grille. Les diélectriques sont supposés parfaits (pas d'accumulation de charges), de permittivité relative ϵ_r . Les métaux sont supposés parfaits (pas d'effet de peau). La géométrie utilisée est représentée sur la figure 2.11 (a). Un plan

d'aluminium, de potentiel V_g , est recouvert d'une couche d'oxyde Al_2O_3 d'épaisseur t variable et de permittivité diélectrique relative $\epsilon_r = 8$. Les électrodes source et drain sont représentées par deux cubes d'arête de 20 nm séparés par une distance de 2 nm⁷. Cet espace entre les deux électrodes correspond au nanogap. La hauteur de ces électrodes est donnée par l'épaisseur du nanofil avant électromigration. Entre les électrodes et au-dessus de celles-ci, une boîte de 50 nm de hauteur de vide est définie. Le facteur β correspond aux variations locales du potentiel sous l'effet d'un potentiel de grille de 1 V. Ainsi, pour le calculer, le potentiel de la grille est fixé à 1 V et les potentiels de la source et du drain sont fixés à 0 V. Ce qui nous intéresse tout particulièrement est l'effet maximal de la grille au niveau du nanogap V_{max} . Il est relié au facteur β et à la tension maximale applicable sur l'électrode de grille, c'est-à-dire la tension de claquage de l'oxyde :

$$V_{max} = \beta V_{g,max}$$

La figure 2.11 (b) montre les variations de V_{max} créées par la grille en fonction de l'épaisseur d'oxyde d'aluminium, pour une tension de claquage de l'oxyde de 4 V. Elle est calculée à l'interface alumine/air, là où la molécule devrait être localisée. L'effet pour une distance $t \sim 2$ nm est du même ordre de grandeur que celui donné par le calcul grossier basé sur des capacités de condensateur plan.

Le graphique de la figure 2.11 (c) à gauche donne l'évolution de V_{max} en fonction de z , l'altitude à partir de l'alumine pour une épaisseur d'oxyde de 2 nm. La représentation en échelle semi-log de V_{max} en fonction de z (figure 2.11 (c) à droite), montre que le potentiel décroît exponentiellement avec l'altitude. On peut montrer que $V_{max} \propto \exp(\pi z/s)$, avec s la distance séparant les électrodes source et drain [34,35]. Dans le cas présenté, $s = 2$ nm. L'effet V_{max} est important à la surface de l'oxyde et diminue très rapidement pour devenir quasi nul au-delà de $z = 2$ nm. Les électrodes source et drain écrantent totalement le champ électrique. Ce résultat indique que la grille arrière n'aura un couplage efficace qu'avec une molécule située à l'interface alumine/air et jusqu'à 2 nm au-dessus de celle-ci.

La géométrie utilisée pour la simulation surestime l'écrantage du champ électrique par les électrodes source et drain. L'hypothèse d'électrodes parallélépipédiques n'est pas réaliste. Une géométrie "en pointe" correspond mieux à notre dispositif. En effet, lors du processus d'électromigration, j'ai montré qu'avant la cassure du nanofil le transport est caractérisé par un régime balistique (section 2.2.2). Ceci indique que seul un nombre restreint de canaux de conduction participe au transport, soit une région active constituée de quelques atomes.

Pour avoir une estimation plus réaliste de l'effet de la grille arrière au niveau du nanogap, j'ai considéré la géométrie présentée sur la figure 2.12 (a). L'oxyde d'aluminium est caractérisée par une épaisseur de 4 nm et une permittivité diélectrique relative $\epsilon_r = 8$. Au-dessus de cette couche sont posées les électrodes source et drain. Leur géométrie est une pointe avec une distance inter-électrode de 2 nm à l'interface alumine/air et un maximum de 12 nm à une altitude de 20 nm au-dessus de cette

7. Pour avoir une équivalence avec le modèle simple présentée précédemment, la distance source/drain est prise à $2d' + 2R$. En considérant une molécule de 1 nm de diamètre, elle vaut 2 nm.

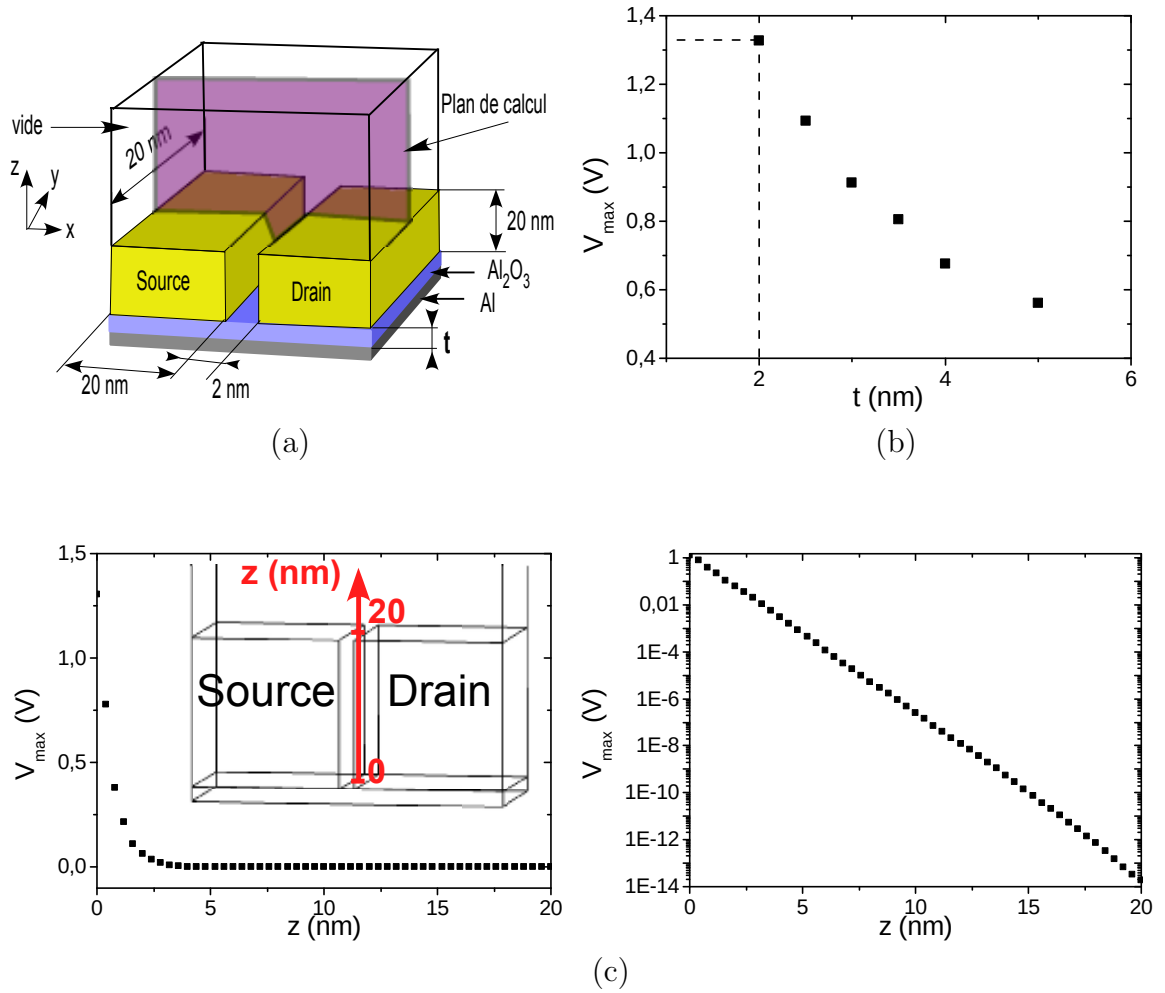


FIGURE 2.11 – Simulations de l'effet de la grille arrière avec des électrodes source et drain parallélépipédiques

(a) Géométrie utilisée pour la simulation de potentiel avec les logiciels gmsh et getdp. (b) Effet maximal de la grille en fonction de l'épaisseur de l'oxyde t , pour une tension de claquage de l'oxyde de 4 V. (c) Coupe selon l'axe z au centre du nanogap pour une épaisseur d'oxyde de 2 nm. À gauche, représentation en échelle linéaire, à droite en échelle semi-log.

interface. La figure 2.12 (b) montre l'allure des variations de potentiel maximales V_{max} dues à un potentiel de 4 V appliqué sur la grille⁸ selon l'axe vertical ascendant z au centre du nanogap (axe en rouge sur la figure 2.12 (a)). Avec cette géométrie en pointe, le champ électrique pénètre plus facilement entre les électrodes source et drain. En inset de la figure 2.12 (b), j'ai tracé l'évolution de V_{max} en fonction de z avec une échelle semi-log. Avec cette géométrie des électrodes, on perd la dépendance exponentiellement décroissante avec l'altitude montrée sur la figure 2.11 (c) dans le cas d'électrodes parallélipédiques. Si une molécule est située à 10 nm de la surface d'alumine, elle voit un potentiel de l'ordre de 250 mV. Par contre, elle est moins bien couplée aux électrodes source et drain, plus éloignées l'une de l'autre. De manière générale, pour une molécule comprise entre la surface d'alumine et 2 nm au-dessus, la géométrie en pointe prévoit en effet de la grille 2 à 4 fois plus important que dans le cas d'électrodes parallélipédiques.

La figure 2.12 (c) présente les variations de potentiel sous l'effet d'un potentiel de 4 V sur la grille dans le plan de symétrie coupant la source et le drain en deux (plan de calcul représenté sur la figure 2.12 (a)). La molécule sera d'autant mieux couplée à la grille si elle est proche de la surface de l'oxyde d'aluminium (à une distance inférieure à 10 nm) et si elle est à égale distance de la source et du drain.

2.3.3 Grille latérale

Utiliser une grille latérale permet de travailler avec un substrat transparent et de combiner les mesures électriques à de l'imagerie électronique en transmission. De plus, cette géométrie demande moins d'étapes de nanofabrication (chapitre 3). Les échantillons à grille latérale ont été réalisés sur un substrat de silicium oxydé. Comme on peut le voir sur la figure 2.10 (b), la grille latérale est située à environ 100 nm de la constriction. En prenant le modèle simple de condensateur plan utilisé dans la section précédente, on peut estimer le facteur de couplage β :

$$\beta = \frac{\epsilon_r}{\epsilon_r + 2d/d'} \sim 0.01 \quad (2.14)$$

avec la distance grille/molécule $d \sim 100$ nm, la distance source (ou drain)/molécule $d' \sim 0,5$ nm et $\epsilon_r = 3.8$ la permittivité diélectrique de la silice⁹.

Ce paramètre β permet de déduire les variations de potentiel au niveau de la molécule sous l'effet d'un potentiel V_g appliqué sur la grille. La tension de claquage de l'oxyde n'a pas été mesurée sur nos échantillons. L'ordre de grandeur dans la littérature est 50 V pour une épaisseur d'oxyde de 100 nm [33]. Les variations maximales de potentiel obtenues pour une tension de grille $V_g = 50$ V sont :

$$V_{max} = \beta \cdot V_{g,max} \sim \pm 0.5 \text{ eV} \quad (2.15)$$

Ce résultat est quatre fois plus faible que dans le cas de la grille arrière. De plus, ce calcul ne prend pas en compte l'écrantage du champ par les électrodes source et

8. Je rappelle que cette tension correspond à la tension de claquage de l'oxyde

9. L'effet maximal attendu est calculé à l'interface du substrat en silicium oxydé et du vide. De ce fait, j'utilise la permittivité diélectrique de la silice. Bien évidemment, pour calculer l'effet de la grille latérale sur une molécule non posée sur la silice, il faut considérer la permittivité diélectrique de l'air.

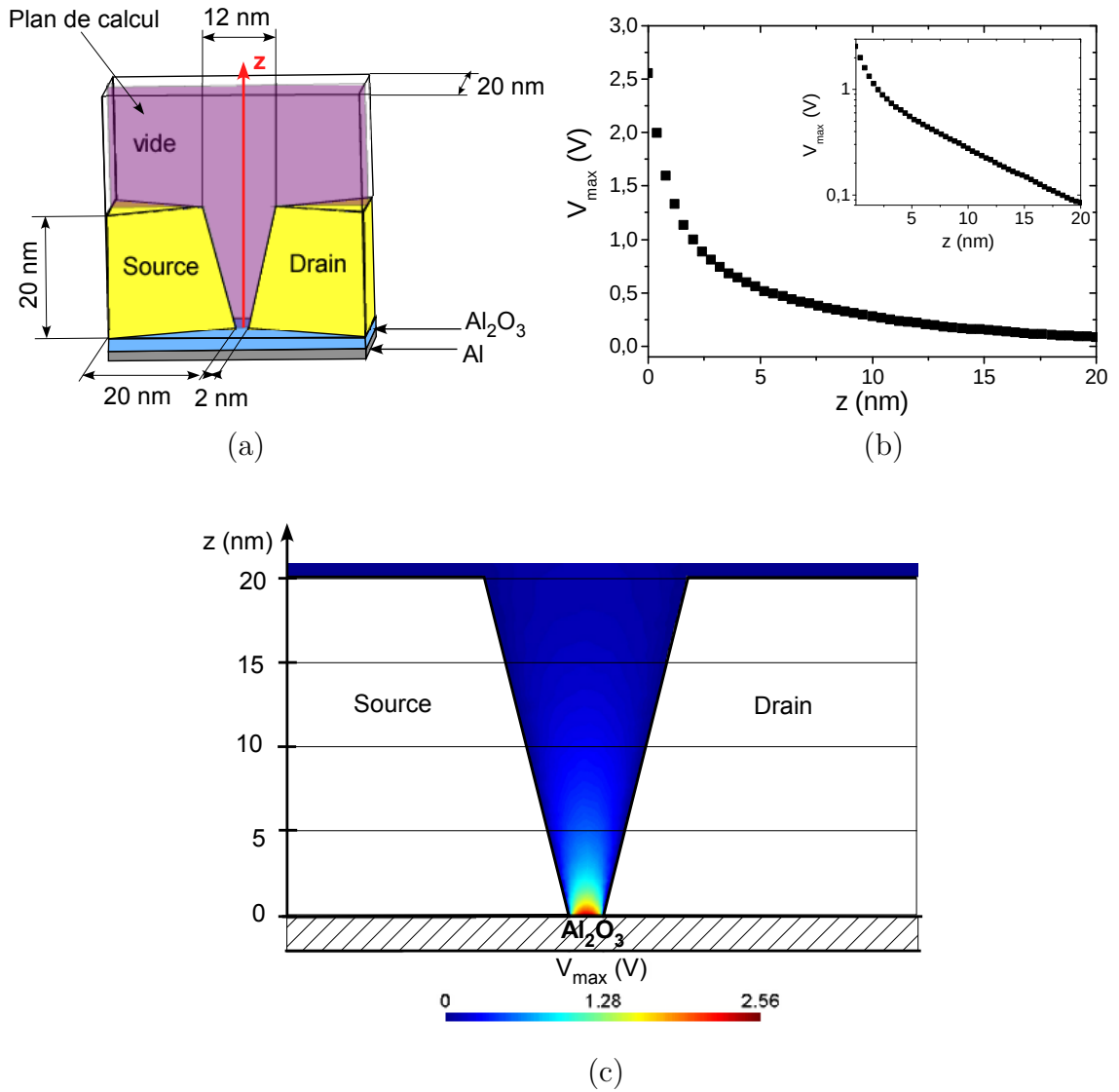


FIGURE 2.12 – Simulations de l'effet de la grille arrière avec des électrodes source et drain en forme de pointe

(a) Géométrie en pointe des électrodes source et drain utilisée dans les simulation de potentiel avec les logiciels gmsh et getdp. L'épaisseur d'oxyde est $t = 2$ nm. (b) Effet d'un potentiel de 4 V appliqué sur la grille arrière en aluminium calculé au centre du nanogap. Le graphique présente cet effet en fonction de z , l'altitude à partir du substrat. En inset : Représentation en échelle semi-log. (c) Tracé du potentiel dans le plan de symétrie coupant les électrodes source et drain en deux (plan défini sur la figure (a)).

drain. De manière analogue au dispositif à grille arrière, j'ai considéré le cas plus réaliste d'une géométrie en pointe des électrodes source et drain. La géométrie utilisée pour les simulations est représentée sur la figure 2.13 (a). Les électrodes source et drain ont la même forme en pointe détaillée sur la figure 2.12 (a). La grille latérale est située à 100 nm de la pointe de la source (ou du drain). Ces trois électrodes sont posées sur un substrat de silice.

La figure 2.13 (b) résume le résultat de ces simulations. L'effet d'un potentiel de 50 V appliqué sur la grille latérale est présenté sur la figure 2.13 (b) en fonction de l'axe vertical z au centre du nanogap (axe en rouge sur la figure 2.13 (a)). A l'interface silice/air ($z = 0$), l'effet est amplifié par la présence du substrat. Du fait de la géométrie en pointe, le potentiel dépend fortement de la coordonnée z avec un minimum à $z = 3$ nm. L'effet correspondant à cette position est $V_{max} = 0,7$ V. Au-delà de cette hauteur, l'effet de la grille augmente car le champ électrique est moins écranté par les électrodes source et drain, plus espacées. La figure 2.13 (c) est une représentation à deux dimensions de V_{max} dans le plan du nanogap, plan représenté sur la figure 2.13 (a). L'effet est plus important au centre du nanogap, à égale distance de la source et du drain.

Cette géométrie à grille latérale a un couplage suffisant ($V_{max} > 100$ mV) pour sonder les états énergétiques d'une molécule placée dans le nanogap. Il faut noter que la figure 2.13 (b) (ou (c)) semble indiquer que plus la molécule sera loin du substrat, plus l'effet de la grille sera important. A $z = 20$ nm, la distance inter-électrodes est de 12 nm. Cette distance est beaucoup trop grande par rapport à la taille d'une molécule telle que le C₆₀¹⁰. De ce fait, la molécule ne sera pas bien couplée à la source et au drain et une mesure de transport à travers ce système ne sera pas possible.

2.3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai discuté de l'efficacité d'une électrode de grille différemment couplée à un nanogap. En particulier, j'ai présenté l'effet maximal attendu par une grille arrière et par une grille latérale. Ces effets sont supérieurs à la centaine de meV dans certaines zones du nanogap. La grande incertitude pour calculer ces effets est la géométrie réelle des électrodes source et drain après électromigration.

Dans le cas le plus pessimiste où on aurait deux plans en vis-à-vis, la zone où le couplage avec la grille est suffisant est très localisée. Elle se situe là où les électrodes source et drain écrantent le moins le champ électrique. Dans le cas de la grille arrière, il faut que la molécule soit située à l'interface alumine/air. Dans le cas du dispositif avec la grille latérale, il faut que la molécule soit placée en bord du nanogap, du côté de la grille. D'après les résultats montrés, la grille arrière a un effet quatre fois plus important que la grille latérale.

Cependant il est peu probable que les électrodes aient une géométrie plan/plan du fait du processus d'électromigration contrôlé. Les simulations pour une géométrie pointe/pointe sont plus optimistes. L'écrantage du champ électrique par les électrodes est atténué et l'effet de la grille en est exalté. Pour mesurer du transport électronique à travers une molécule, il faut qu'elle soit suffisamment couplée aux électrodes source et drain. Elle doit se placer dans un nanogap dont la taille est

10. Une molécule de C₆₀ a une taille caractéristique de l'ordre du nanomètre.

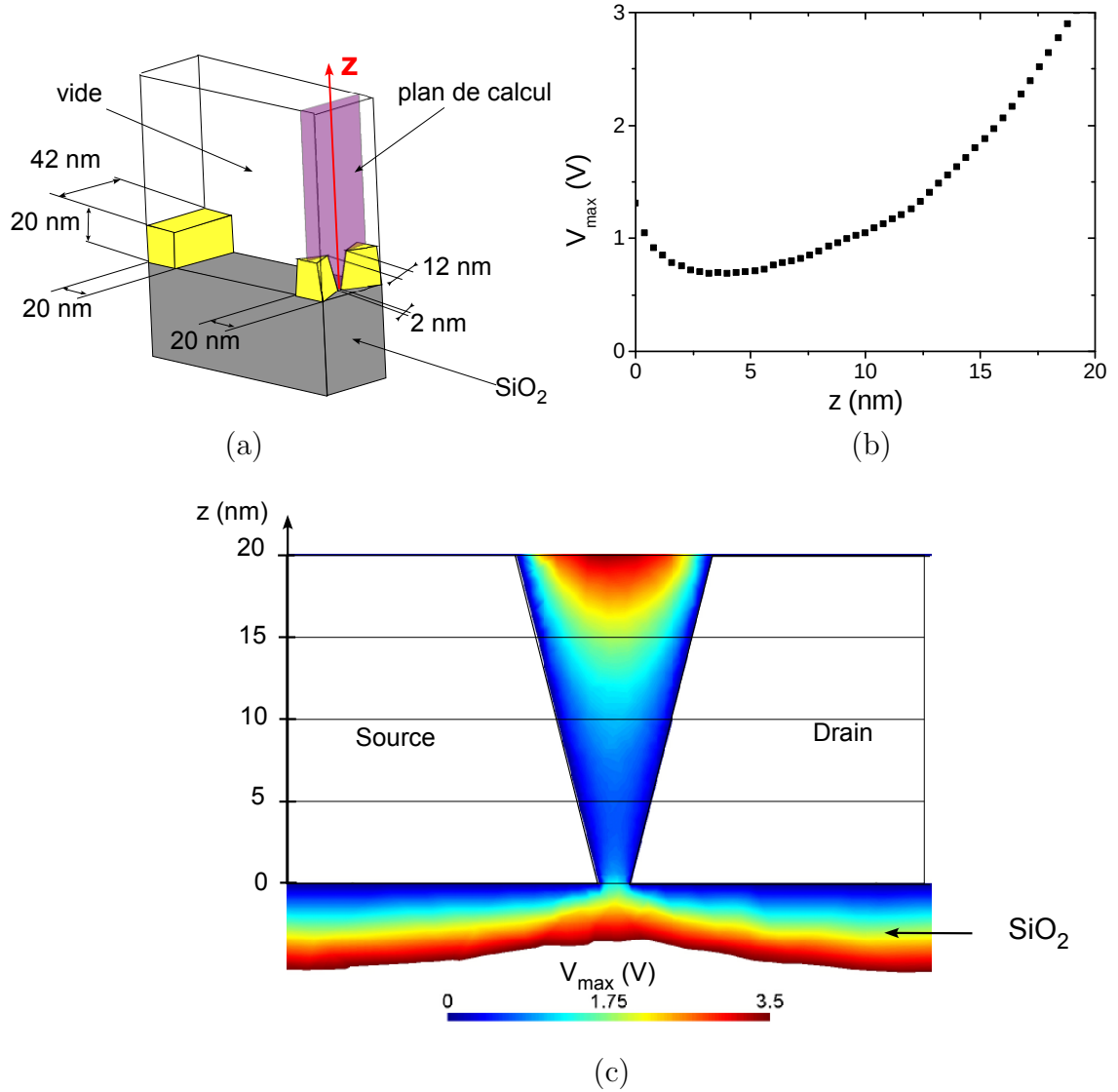


FIGURE 2.13 – Simulations de l'effet de la grille latérale avec des électrodes source et drain en forme de pointe

(a) Présentation de la géométrie utilisée pour les simulations de potentiel. (b) Effet au centre du nanogap en fonction de l'axe ascendant z d'un potentiel de 50 V appliqué sur la grille latérale. (c) Représentation de cet effet dans le plan du nanogap représenté en violet sur la figure (a).

du même ordre que ses dimensions caractéristiques. C'est pour cela qu'il est pertinent de regarder l'effet de la grille à l'interface substrat/vide correspondant à un nanogap de 2 nm. Dans le cas de la grille arrière, l'effet maximal est de 2 eV et dans le cas de la grille latérale il est de 1 eV. Dans cette géométrie, la grille arrière est aussi plus performante.

Une analyse similaire en fonction de la forme des électrodes a été faite par Datta et al. [35], donnant des résultats similaires. Dans leurs simulations, l'épaisseur des électrodes considérées est inférieure à 10 nm, épaisseur non réaliste pour la réalisation de nanogap par électromigration¹¹. Par contre, ils ont réalisés des simulations en prenant compte la polarisabilité d'une molécule sphérique.

Ainsi, quelque soit la géométrie des électrodes source et drain considérée, la grille arrière est plus efficace que la grille latérale. Par contre, il faut s'assurer que la molécule repose bien sur l'alumine pour que le couplage soit important. Ceci est fortement probable grâce à l'interaction de Van der Waals. Enfin, il faut noter que l'effet d'une grille est aussi dépendant de la taille du nanogap et de la molécule considérée.

11. Lorsque l'épaisseur des électrodes est inférieure à 15 nm, le processus d'électromigration aboutit à des agrégats d'or piégés dans le nanogap formé.

Chapitre 3

Fabrication des échantillons

Dans ce chapitre, les différentes étapes de fabrication des échantillons sont décrites. Ils sont réalisés par des techniques standards de lithographie optique, électronique et de dépôts de couches minces métalliques. Les échantillons sont testés électriquement puis connectés par micro-soudure pour être mesurés.

3.1 Principe de la lithographie

La lithographie permet d'inscrire un motif dans un film mince appelé résine. Plusieurs méthodes permettent de réaliser ce motif. Je me focaliserai sur l'écriture à partir d'un faisceau de particules, d'électrons ou de photons. Puis, je présenterai les détails expérimentaux liés à la fabrication de mes échantillons.

3.1.1 Enrésinement

Les résines utilisées sont des matériaux organiques polymérisés, sensibles à un type de faisceau. La résine est étalée sur le substrat par force centrifuge pour obtenir une couche d'épaisseur homogène. Une goutte de résine diluée dans un solvant est déposée sur le substrat posé sur un plateau tournant à une vitesse angulaire Ω (figure 3.1). L'épaisseur de résine obtenue dépend de la vitesse de rotation angulaire et de la viscosité de la solution.

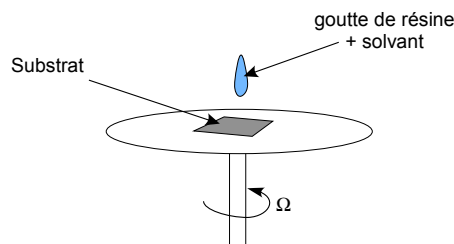


FIGURE 3.1 – Déposition de la résine

L'échantillon est placé sur un plateau tournant. Une goutte de résine diluée dans un solvant est déposée sur le substrat. La résine est étalée sur l'échantillon par force centrifuge due à la rotation du plateau à la vitesse angulaire Ω .

Après cette étape d'enrésinement du substrat, l'échantillon est recuit à une température comprise entre 100 °C et 200 °C. Ceci permet d'évaporer le solvant et d'homogénéiser l'épaisseur de la couche.

3.1.2 Insolation de la résine

La résine est irradiée par un faisceau d'électrons, si la résine est électrosensible, par un faisceau de photons, si elle est photosensible. Chaque résine est caractérisée par sa sensibilité définissant le flux de particules nécessaire lors de l'irradiation afin de modifier ou casser les liaisons polymériques. Pour un faisceau d'électrons, la sensibilité s'exprime en C/cm^2 et pour un faisceau de photons en J/cm^2 . Le tableau 3.1 présente les deux techniques d'insolation. L'avantage de la lithographie optique est la possibilité de réaliser plusieurs motifs en une étape par insolation à travers un masque en quartz chromé où les motifs sont inscrits auparavant. La résolution espérée est de l'ordre de 500 nm. Réaliser un motif par lithographie électronique est beaucoup plus lent car ce motif est réalisé point par point, en balayant le faisceau d'électrons. Par contre la résolution est bien meilleure, de l'ordre de 10 nm. De plus, le motif à réaliser est facilement changeable.

Une fois la résine exposée, il faut révéler le dessin réalisé. Il existe deux types de résine : des résines positives et des résines négatives. Pour le premier type, la dissolution des particules irradiées par le faisceau est accélérée par rapport aux molécules non irradiées. Sous l'effet d'un développeur bien choisi, la résine irradiée est enlevée plus rapidement (figure 3.2 à gauche). Pour une résine négative, l'effet est inverse. La dissolution des molécules irradiée dans le développeur est ralentie par rapport aux molécules non irradiées. Le résultat est présenté sur la figure 3.2 à droite. Après développement, il ne reste que la zone irradiée.

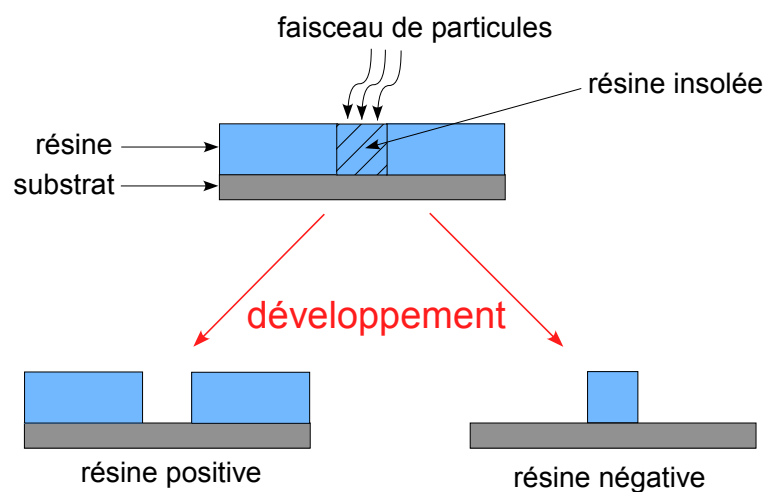


FIGURE 3.2 – Résine positive et résine négative
Résultat après développement dans le cas d'une résine positive ou négative

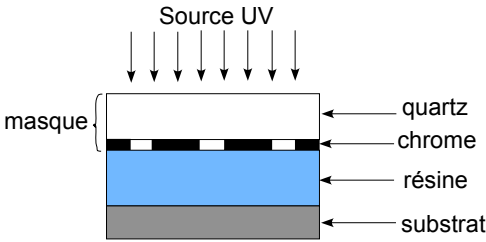
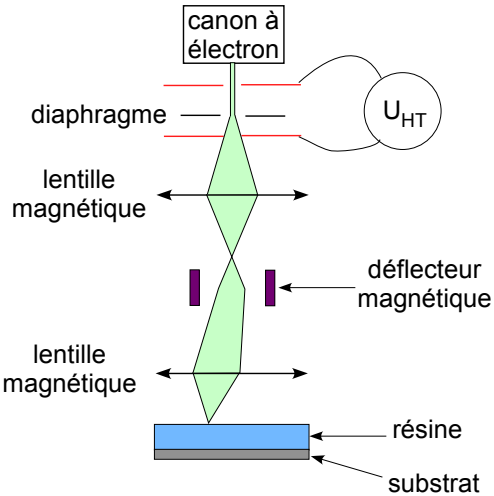
Lithographie optique	Lithographie électronique
écriture parallèle  Dans le cas de la lithographie optique, les motifs sont inscrits simultanément grâce à un masque. Ce masque est composé d'une couche de quartz, transparente aux rayons UV, et d'une couche de chrome, opaque aux rayons UV, définissant le motif désiré. Il est mis en contact avec l'échantillon recouvert d'une couche de résine photosensible.	écriture séquentielle  La lithographie électronique est un processus séquentiel. Le motif est réalisé point par point en déplaçant le faisceau d'électrons focalisé sur l'échantillon. Les électrons, émis par un canon à électrons, sont accélérés par une haute tension. Un système de lentilles magnétiques permet de focaliser les électrons au niveau de l'échantillon. Ce faisceau d'électrons est dévié à l'aide de déflecteurs magnétiques contrôlés par ordinateur.
Limitations Quand la taille des motifs devient comparable à la longueur d'onde de la lumière utilisée, la résolution de la lithographie optique en mode contact est limité par la diffraction de Fresnel. Pour une longueur d'onde de 400 nm et une épaisseur de résine de 500 nm, la résolution est inférieure au μm.	Limitations Bien que la longueur d'onde électronique $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \ll 1 \text{ nm}$, la résolution maximale est de l'ordre de 10 nm. La limitation provient principalement des aberrations des lentilles magnétiques, de la difficulté de focalisation du faisceau et de la taille des polymères de la résine.

TABLE 3.1 – Comparaison entre la lithographie optique et la lithographie électronique

3.1.3 Dépôt métallique

Les dépôts métalliques se font dans un évaporateur à canon à électrons schématisé sur la figure 3.3. L'échantillon recouvert de résine, insolé et développé est placé sur un support dans le sas. Le creuset contenant le métal à déposer est dans la chambre principale. Le métal, bombardé par un faisceau d'électrons, atteint sa température de sublimation, s'évapore et se dépose sur tout l'échantillon (figure 3.4 (a)). Un quartz situé à proximité de l'échantillon permet de mesurer l'épaisseur de la couche de métal déposée¹. La dernière étape consiste à enlever la résine recouverte de métal.

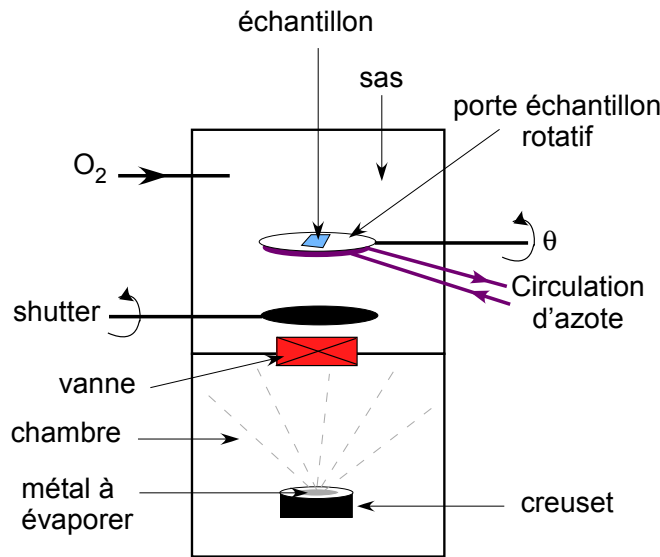


FIGURE 3.3 – Schéma de l'évaporateur à canon à électrons

Dans la chambre se trouvent les différents creusets contenant les métaux à évaporer. Un faisceau d'électrons bombarde le matériau. Au point d'impact, l'énergie cinétique des électrons est convertie en chaleur, ce qui fait fondre le matériau et provoque son évaporation. L'échantillon se trouve dans le sas sur un support rotatif avec possibilité de refroidir ce support par un flux d'azote liquide. Une entrée d'oxygène est prévue dans le sas. La chambre et le sas sont séparés par une vanne.

Le masque est dissout dans un solvant spécifique à la résine utilisée. Après cette étape, il ne reste que le métal déposé sur le substrat (figure 3.4 (b)).

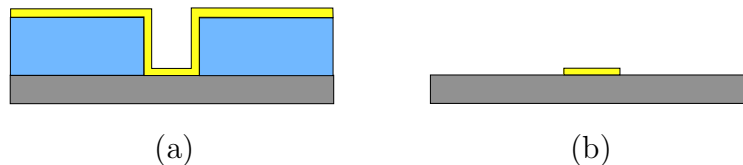


FIGURE 3.4 – Dépôt métallique et dissolution du masque
(a) Dépôt métallique. (b) Dissolution du masque.

1. La fréquence de résonance du quartz dépend de la masse du matériau déposé.

Jusqu'ici, j'ai développé les différentes étapes pour réaliser un dessin métallique avec une seule couche de résine. Lors de la dissolution du masque, la couche de métal étant continue, on risque d'arracher l'ensemble de cette couche. C'est pourquoi l'utilisation d'une bicouche de résine est préférable. La figure 3.5 présente les différentes

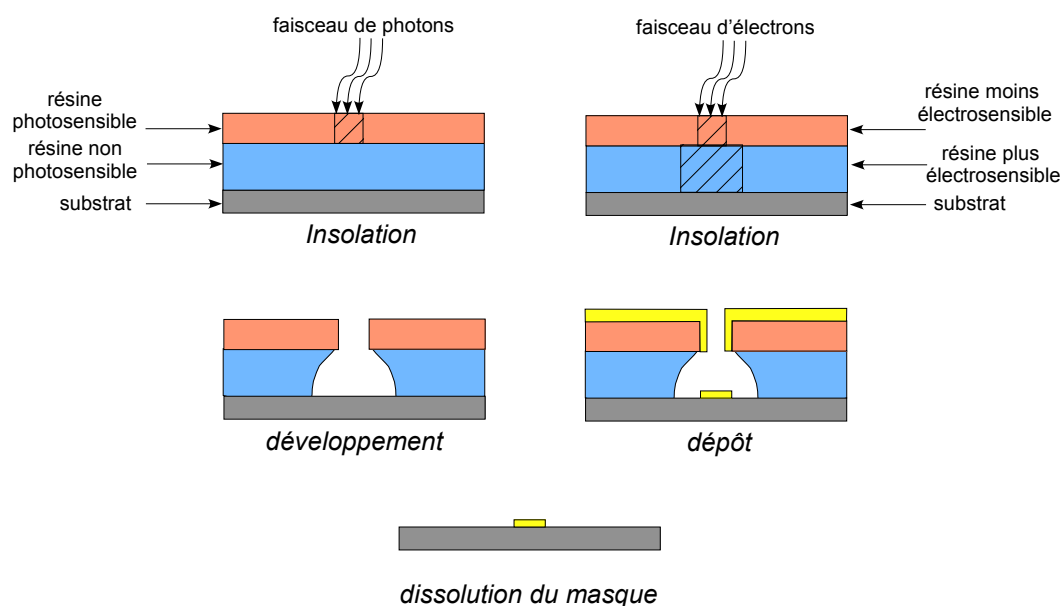


FIGURE 3.5 – Étapes de lithographie à partir d'une bicouche de résine

Dans le cas de la lithographie optique, la première résine n'est pas photosensible tandis que la seconde l'est. Le développeur utilisé permet de dissoudre la zone exposée de la couche supérieure et la résine inférieure, soluble dans ce développeur. Dans le cas de la lithographie électronique, les deux résines sont électrosensibles. La résine inférieure est plus sensible que la résine supérieure. En utilisant une dose d'électrons adéquate pour la résine supérieure, la résine inférieure est surexposée. Après le développement, on obtient une zone inférieure dégagée. Le dépôt métallique aboutit à une structure discontinue de la couche métallique. La dissolution du masque ne laisse que le dessin voulu, sans l'arracher.

étapes de fabrication à partir d'une bicouche. Pour une lithographie optique, la première couche déposée est non photosensible. La seconde résine est photosensible. Lors de l'insolation, seule la couche supérieure est affectée. Le développeur est choisi tel que la résine supérieure irradiée et la résine inférieure soient solubles dans la solution. Pour une lithographie électronique, les deux résines sont électrosensibles, mais la résine inférieure est plus électrosensible. Lors de l'insolation, la couche inférieure est alors surdosée. Dans les deux cas, après développement, la partie supérieure présente la forme du motif voulu, la partie inférieure est plus dégagée. De ce fait, la couche métallique déposée est discontinue. On ne risque plus d'arracher le film métallique correspondant au dessin désiré lors de la dissolution du masque.

Dans la suite, je vais détailler l'utilisation de ces techniques de lithographie à la réalisation des échantillons.

3.2 Réalisation des fils d'amenée du courant

Dans un premier temps, on réalise 24 pistes électriques permettant la reprise de contact entre le dispositif à étudier de taille nanométrique et les appareils de mesure. Ces pistes en or, dont la taille caractéristique varie de $500\text{ }\mu\text{m}$ à la dizaine de micromètres, sont réalisées par lithographie optique. Elles définissent une zone vierge de $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ dans laquelle on vient, dans une seconde étape, s'aligner pour réaliser la structure nanométrique par lithographie électronique (figure 3.6). La largeur de ces pistes est maximisée pour que leur résistance soit la plus faible possible dans l'optique de minimiser la résistance série lors du processus d'électromigration. La géométrie de ces pistes est montrée sur la figure 3.6.

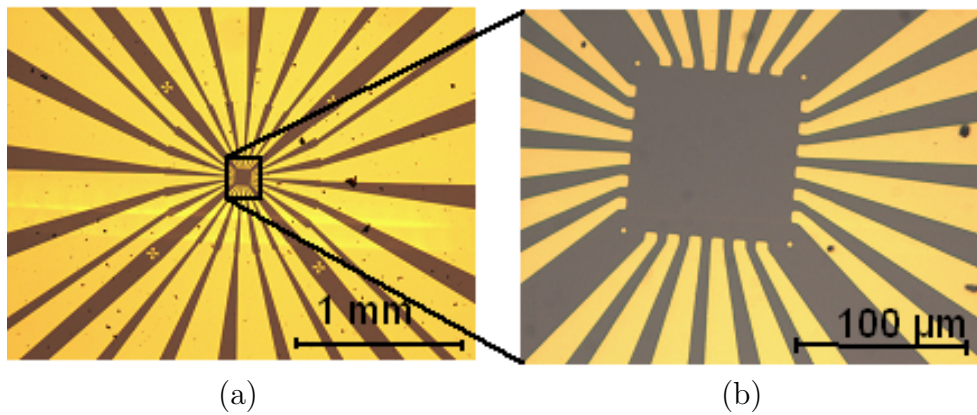


FIGURE 3.6 – Pistes en or réalisées par lithographie optique

(a) 24 fils de mesure en or sont réalisés par lithographie optique. (b) Ces fils définissent une zone vierge de $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ dédiée à la structure nanométrique. Les croix, situées aux quatre coins, permettent de s'aligner lors de l'étape suivante de lithographie électronique.

L'étape d'enrésinement est faite sur un substrat de 2 pouces de silicium dopé recouvert de 500 nm d'oxyde de silicium. Les détails de cette étape sont résumés dans le tableau 3.2.

Résine	Vitesse de rotation	Température de recuit	Temps de recuit
LOL2000 (Shipley) (non photosensible)	3000 tr/min pendant 60 s	155 °C	5 min
S1805 (Shipley) (photosensible)	2000 tr/min pendant 60 s	115 °C	1 min

TABLE 3.2 – Recettes des dépôts de résine pour la lithographie optique

L'exposition de la résine se fait avec un aligneur de masque (MJB3 de chez Karl Suss). Le substrat de silicium recouvert de résine est mis en contact avec le masque.

Ce masque présente plusieurs fois le motif souhaité et permet donc de réaliser 69 échantillons en même temps. Les paramètres d'exposition et de développement sont résumés dans le tableau 3.3.

Étapes	Caractéristiques	Temps
Exposition	$\lambda = 405 \text{ nm}$ $P = 5.7 \text{ mW/cm}^2$	15 s
Développement	MF319	45 s

TABLE 3.3 – Paramètres d'exposition de la résine pour la lithographie optique

Les dépôts métalliques se font ensuite dans l'évaporateur à canon à électrons décrit précédemment. La pression lors du dépôt est de 10^{-6} mbar et celle de la chambre de 10^{-7} mbar. Une couche de titane, servant de couche d'accrochage pour l'or, est d'abord évaporée. Puis, on dépose la couche d'or. Les caractéristiques des dépôts sont données dans le tableau 3.4.

Métal	Taux	Épaisseur
Ti	0, 1 nm/s	2 nm
Au	1 nm/s	50 nm

TABLE 3.4 – Paramètres des dépôts métalliques pour la lithographie optique

Le masque est enlevé en plongeant le substrat de 2 pouces dans un dissolvant type 1165 (Shipley) à 50 °C pendant 6 minutes dans un bain à ultrasons. L'échantillon est rincé à l'eau déionisée puis à l'acétone et enfin à l'isopropanol.

Le substrat de 2 pouces est alors découpé afin d'isoler chaque échantillon prêt à être traité individuellement dans la suite.

3.3 Réalisation des nanofils

Après l'étape de lithographie optique, la structure nanométrique est définie par lithographie électronique dans la zone centrale de $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$. Pour s'aligner avec les pistes déjà présentes, on se sert de 3 des 4 croix d'alignement visibles sur la figure 3.6 (b). Les détails du dépôt de résine sont décrits dans le tableau 3.5.

L'exposition est effectuée avec un microscope électronique (XL30 SFEG Philips) piloté par un système d'écriture e-line Raith. Le dessin réalisé par le faisceau et la dose utilisée sont contrôlés par le logiciel Elphy Quantum (Raith). La tension accélératrice des électrons est de 25 kV. Le temps et le courant d'exposition sont choisis pour obtenir une dose de $250 \mu\text{C/cm}^2$. Le développement se fait dans une solution de méthyl-isobutyl-cétone diluée dans de l'isopropanol (MIBK : 1 IPA : 3) pendant 50 secondes puis 15 secondes dans une solution d'isopropanol.

Les nanofils doivent présenter une constriction afin de localiser le processus d'électromigration. Le dessin balayé par le faisceau d'électrons est présenté en blanc sur la figure 3.7 (a). Le dessin est centré sur les fil d'or déjà présents, grâce aux croix

Résine	Vitesse de rotation	Température de recuit	Temps de recuit
MMA 8.5 EL 10 (métacrylate de méthyl) (plus électrosensible)	4000 tr/min pendant 60 s	150 °C	90 s
PMMA A4 (polymétacrylate de méthyl) (moins électrosensible)	6000 tr/min pendant 60 s	150 °C	30 min

TABLE 3.5 – Recettes des dépôts de résine pour la lithographie électronique

d'alignement situées aux quatre coins de la zone de centrale de $100\text{ }\mu\text{m}\times 100\text{ }\mu\text{m}$. La constriction correspond au dessin de deux pointes en vis à vis séparées par une distance nominale de 100 nm. Après développement de la résine, le masque a la forme d'un pont suspendu (figure 3.7 (b)). L'évaporation à travers ce masque a lieu en

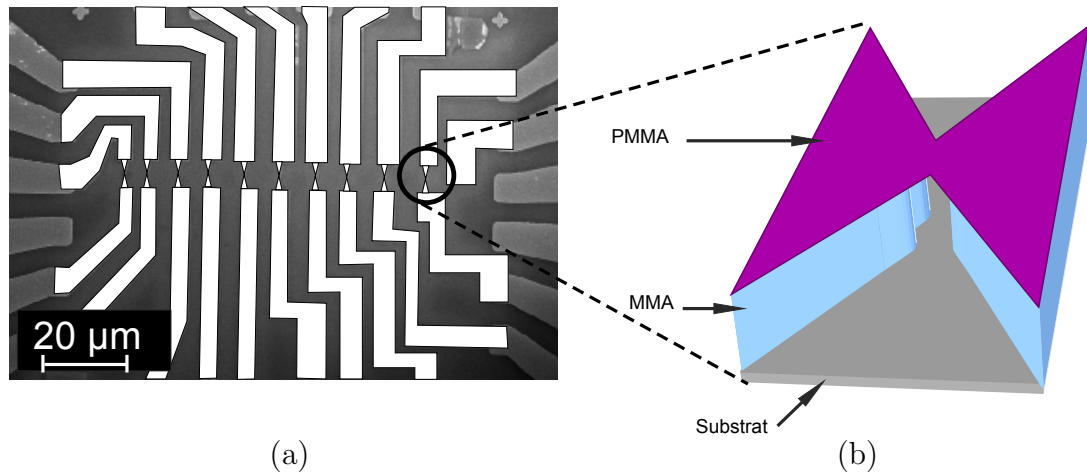


FIGURE 3.7 – Réalisation du masque des nanofils par lithographie électronique
 (a) Dessin balayé par le faisceau d'électrons (partie en blanc) dans la zone centrale de $100\text{ }\mu\text{m}\times 100\text{ }\mu\text{m}$. L'alignement se fait grâce aux croix d'alignement présentes aux quatre coins de la zone. La constriction est faite en réalisant deux pointes séparées par 100 nm environ. (b) Zoom au niveau de la constriction après développement. On retrouve en violet le dessin balayé par le faisceau : deux pointes. La couche inférieure de MMA étant plus électrosensible, elle est surdosée. Après développement, on obtient un pont suspendu, permettant des évaporations sous angle.

trois étapes décrite dans le tableau 3.6.

La première étape consiste à déposer une fine couche d'accrochage de titane à incidence normale (figure 3.8 (b))². La constriction est obtenue grâce à deux

2. Faire se dépôt à 0° permet de ne pas avoir de titane au niveau de la constriction, là où se

Métal	Angle	Taux	Épaisseur
Ti	0°	0,1 nm/s	2 nm
Au	-11°	1 nm/s	20 nm
Au	+11°	1 nm/s	20 nm

TABLE 3.6 – Paramètres des dépôts métalliques des nanofils

évaporations d'or sous angle (figure 3.8 (c) et (d)). Le recouvrement de ces deux évaporations définit la constriction. Le masque est dissout en plongeant l'échantillon dans un bain d'acétone à 65 °C.

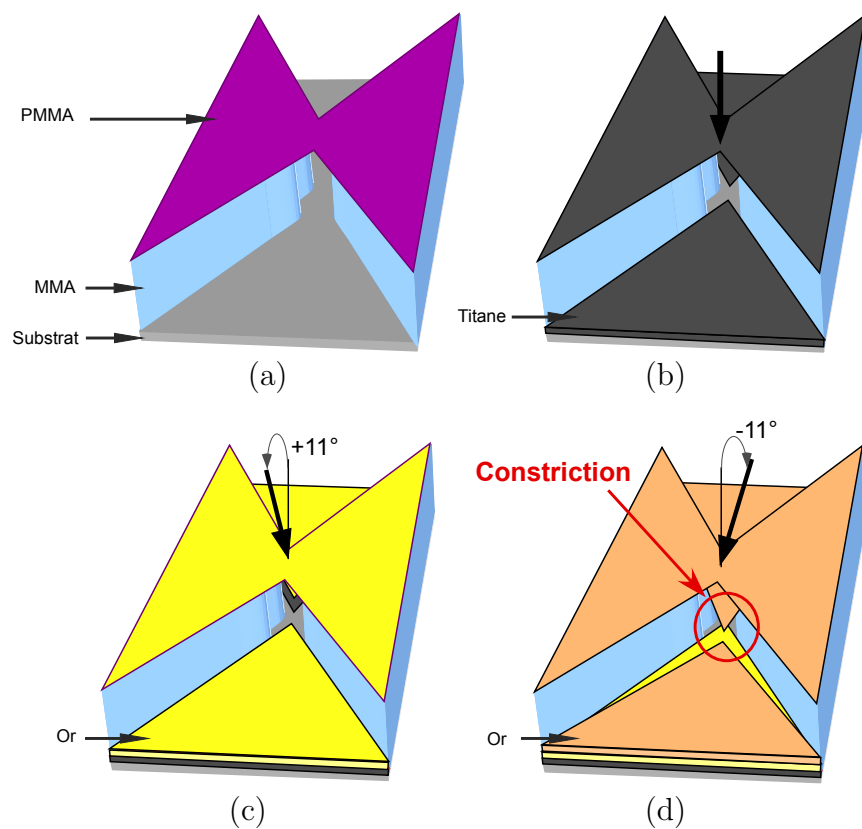


FIGURE 3.8 – Principe d'évaporation d'un nanofil

(a) Masque suspendu. (b) Évaporation de 2 nm de titane à incidence normale. (c) Évaporation de 20 nm d'or à +11° par rapport à la normale. (d) Évaporation de 20 nm d'or à -11° par rapport à la normale. Le recouvrement des deux évaporations d'or constitue la constriction.

La figure 3.9 (a) montre une vue globale du dessin réalisé par lithographie électronique. On y voit 10 nanofils d'or. La figure 3.9 (b) est un zoom d'un nanofil au niveau de la constriction. On distingue les deux évaporations sous angle de l'or à travers le pont suspendu. Le recouvrement de ces deux évaporations caractérise la constriction. L'échantillon est observé au microscope électronique à balayage sous fait l'électromigration.

une tension accélératrice des électrons de 10 kV et un courant de 10 pA afin de ne pas endommager les pistes.

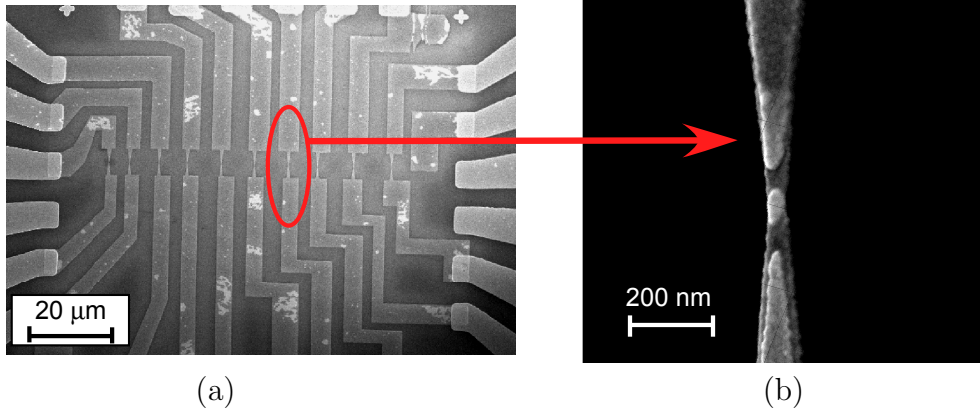


FIGURE 3.9 – Images au microscope électronique à balayage des nanofils
(a) Vue globale de la zone de $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$: 10 nanofils d'or ont été réalisés. (b) Zoom sur un nanofil au niveau de la constriction.

3.4 Réalisation de l'électrode de grille

La réalisation de transistors nécessite la fabrication d'une électrode de grille. Comme cela est décrit dans les sections 2.3.2 et 2.3.3, deux géométries ont été explorées, une grille arrière et une grille latérale. La grille latérale est réalisée en même temps que les nanofils. La figure 3.10 montre un échantillon à grille latérale après évaporation de l'or. L'échantillon comporte 10 nanofils, chacun couplé à une électrode de grille sur le côté (figure 3.10 (a)). La plus petite distance entre la grille et la constriction est inférieure à 100 nm.

La fabrication des échantillons à grille arrière en aluminium nécessite une étape supplémentaire de lithographie électronique qui précède celle de réalisation des nanofils en or. Le masque de la grille est réalisé sur le substrat de silicium oxydé préalablement préparé avec les pistes en or. Le dessin consiste en une piste de $1\text{ }\mu\text{m}$ de large traversant la zone vierge de $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ le long de son axe de symétrie horizontal. Les extrémités de cette piste se terminent sur deux plots de connexion (figure 3.11 (a)). L'étape des dépôts métalliques est réalisée en refroidissant le porte échantillon à l'azote liquide, l'aluminium est oxydé immédiatement après son dépôt de façon à former sur sa surface une couche d'alumine de quelques nm d'épaisseur qui jouera le rôle d'isolant de grille (tableau 3.7). Le refroidissement de l'échantillon lors des dépôts métalliques est nécessaire pour assurer une qualité suffisante de l'oxyde d'isolement entre la grille et les nanofils. Un dépôt à froid diminue la rugosité de la couche d'aluminium. L'oxyde natif a alors une épaisseur homogène et présente moins de défauts. La température indiquée dans le tableau 3.7 est celle du porte échantillon. La température de l'échantillon est probablement plus élevée. L'image de la figure 3.11 (a) prise au microscope optique montre la piste de la grille de

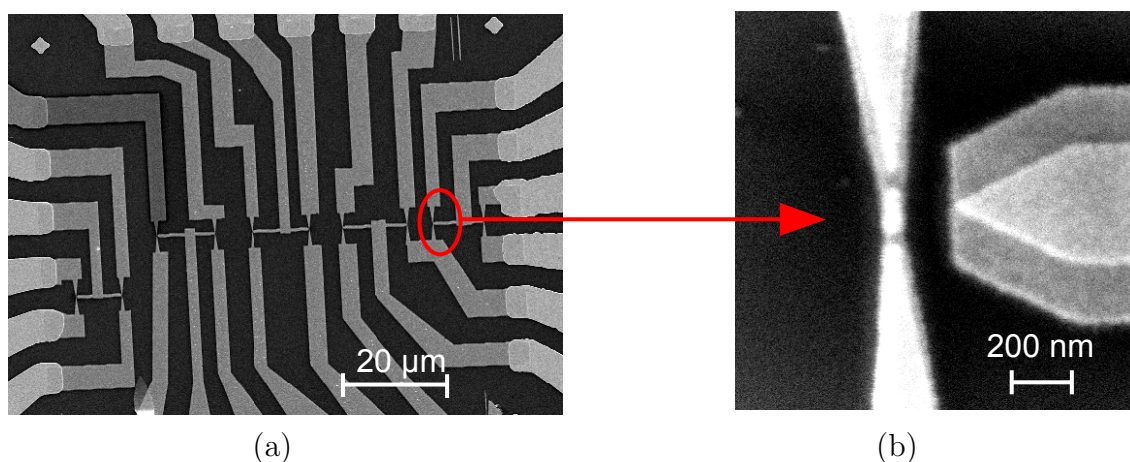


FIGURE 3.10 – Images au microscope électronique à balayage d'un nanofil couplé à une grille latérale

(a) Vue globale : 10 nanofils et 5 grilles latérales. (b) Zoom au niveau de la constriction.

Étapes	Température	Caractéristiques
dépôt Ti	$-180\text{ }^{\circ}\text{C}$	2 nm à 0,1 nm/s
dépôt Al	$-180\text{ }^{\circ}\text{C}$	20 nm à 0,5 nm/s
Oxydation	$+25\text{ }^{\circ}\text{C}$	P=200 mbar pendant 10 min

TABLE 3.7 – Paramètres des dépôts métalliques pour la réalisation de la grille en aluminium

1 μm de large. Les nanofils sont réalisés dans une seconde étape de lithographie. La constriction de chaque nanofil est centrée sur la grille arrière. L'image de la figure 3.11 (b) prise au microscope électronique à balayage montre en noir la grille en aluminium recouverte d'une fine couche d'alumine. Au-dessus de celle-ci, on distingue 10 nanofils d'or et une électrode plus large sur la droite. Cette électrode permet de créer une jonction Al/Al₂O₃/Au d'une surface égale à 6 μm^2 (figure 3.11 (c)). Elle sert à caractériser l'oxyde d'aluminium grâce aux mesures de transport tunnel à travers cette barrière de surface bien connue (section 5.2.2).

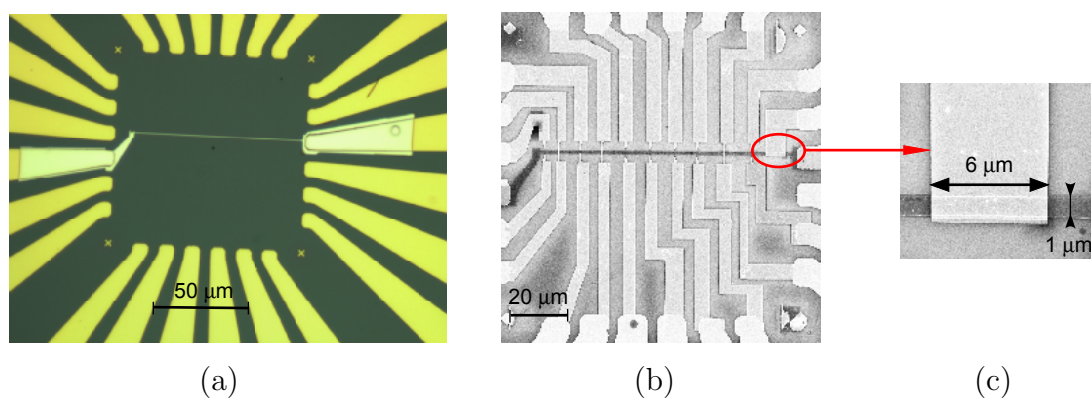


FIGURE 3.11 – Réalisation de la grille en aluminium

(a) Cette image, prise au microscope optique, montre la grille en aluminium recouverte d'oxyde d'aluminium réalisée par lithographie électronique. La grille fait 1 µm de large. (b) Cette image, prise au microscope électronique à balayage, montre les dix nanofils d'or centrés au-dessus de la grille et la jonction tunnel Al/Al₂O₃/Au réalisés lors de la deuxième étape de lithographie électronique. (c) Zoom de la jonction tunnel de surface 6 µm×1 µm.

Chapitre 4

Mesures de transport électronique à basse température

Dans ce chapitre, je développe les spécificités des dispositifs de mesure, choisies afin de parer au mieux aux contraintes expérimentales. Dans un premier temps, l'échantillon subit un processus d'électromigration effectué à température ambiante. Une fois le nanogap formé, il est caractérisé à basse température. Pour cela, on dispose de trois cryostats permettant d'atteindre différentes températures de base : un cryostat sous vide descendant à 17 K en immersion dans l'hélium liquide, un cryostat à hélium pompé descendant à 1,5 K et un réfrigérateur à dilution permettant d'atteindre 20 mK. Dans chacun de ces appareils cryogéniques, des fils électriques relient l'échantillon, à la température du cryostat, aux appareils de mesure, à température ambiante. Ces fils sont choisis afin de minimiser l'apport thermique aux parties froides du cryostat, permettre le processus d'électromigration dans des conditions favorables et permettre la caractérisation de la structure obtenue. La limitation des apports thermiques se fait en utilisant un matériau de faible conductivité thermique et en filtrant le bruit haute fréquence. La contrainte majeure du processus d'électromigration est la minimisation des résistances série. De plus, sur un même échantillon, 10 nanofils sont réalisés, une grille et une jonction tunnel (chapitre 3). Il faut donc au moins 23 fils, de résistance la plus faible possible.

Une structure de type nanogap ou transistor moléculaire est caractérisée par sa caractéristique courant/tension $I(V)$, sa conductance différentielle dI/dV et la dérivée de sa conductance différentielle d^2I/dV^2 . Afin d'acquérir ces trois courbes en une seule étape, on utilise le dispositif de mesure schématisé sur la figure 4.1. L'échantillon, placé dans un cryostat, est relié aux appareils de mesure par des câbles coaxiaux modélisés par une résistance et une capacité vers la masse. L'échantillon est polarisé avec une tension continue V_{dc} et une faible excitation alternative V_{ac} produite par une détection synchrone SR830 (Stanford). La réponse de l'échantillon est mesurée à sa sortie, après un amplificateur, convertisseur courant/tension. Un multimètre mesure la réponse continue V_{dc} , la détection synchrone 1 mesure la première harmonique proportionnelle à $\frac{dI}{dV}$ et la détection synchrone 2 la seconde harmonique proportionnelle $\frac{d^2I}{dV^2}$. Après cassure du nanofil, la résistance de l'échantillon peut varier de quelques centaines de k Ω à quelques centaines de G Ω . Pour mesurer un échantillon de 1 G Ω à une fréquence d'excitation de 100 Hz, il faut que l'impédance

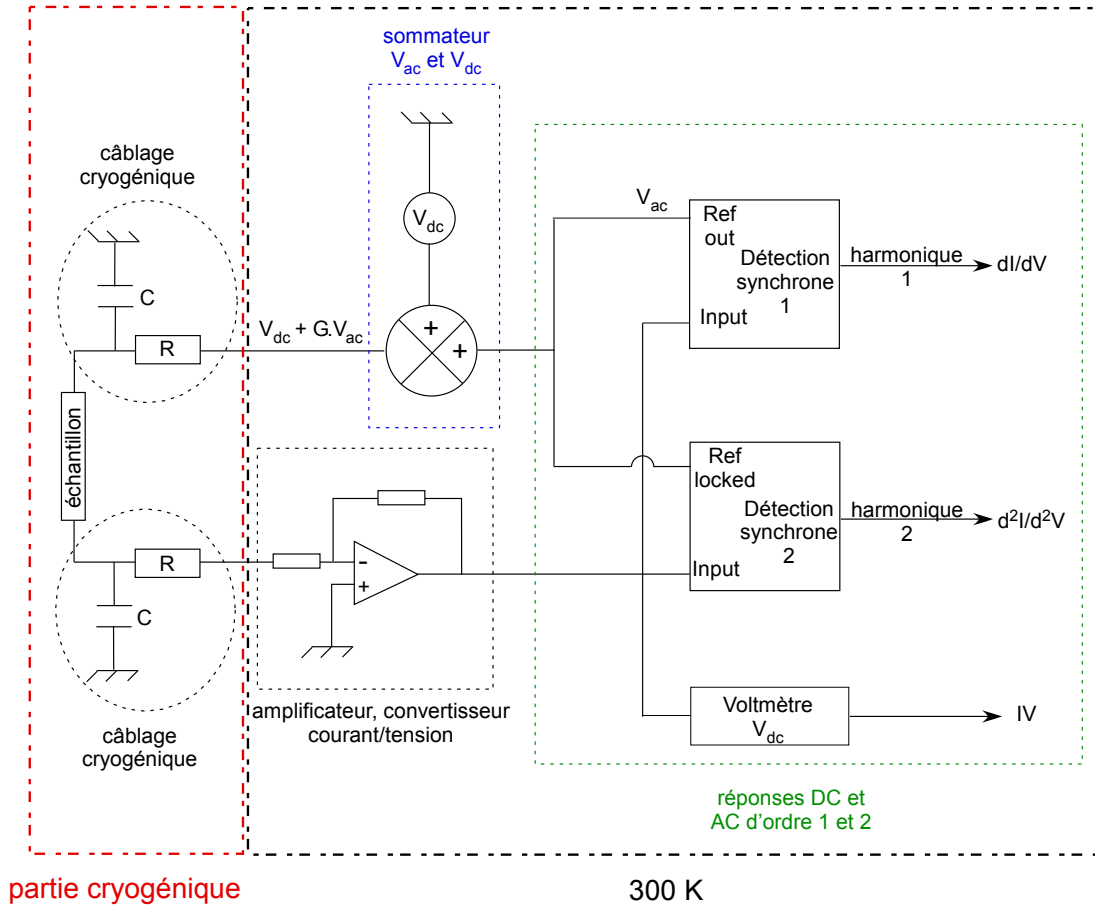


FIGURE 4.1 – Schéma électrique du dispositif de mesure des échantillons

Ce schéma comporte une partie à température ambiante et une partie à une température cryogénique. Une faible tension alternative V_{ac} , générée par la détection synchrone 1, est additionnée avec un gain G à une tension continue V_{dc} . Cette excitation est appliquée aux bornes de l'échantillon relié par des fils coaxiaux, modélisés par une résistance et une capacité vers la masse. On mesure la réponse à cette excitation à la sortie de l'échantillon, après un convertisseur, amplificateur courant/tension. La chaîne de mesure permet d'acquérir en même temps la réponse continue $I(V)$, la conductance différentielle dI/dV et la dérivée de cette conductance d^2I/dV^2 .

de la capacité vers la masse reste plus grande que la résistance de l'échantillon, soit :

$$Z_C = \frac{1}{C\omega} > 10^9 \quad C < 10 \text{ pF}$$

De plus, il faut s'assurer que la température des électrons injectés dans l'échantillon corresponde bien à la température de l'échantillon. Deux processus sont à prendre en compte dans le mécanisme de thermalisation des électrons : le couplage $e^-/phonon$ et le couplage e^-/e^- . Le couplage $e^-/phonon$, qui peut être caractérisé par le taux de collisions τ_{ph} , décroît très rapidement à basse température (température très petite devant la température de Debye) $1/\tau_{ph} \propto 1/T^3$. L'ordre de grandeur de la longueur d'onde de diffusion à 10 mK est $\lambda_{ph} \sim 1 \text{ mm}$. Cette longueur correspond à la longueur

moyenne entre deux collisions d'un électron avec un mode de vibration du réseau. De ce fait, pour des températures inférieures à 1 K, les degrés de liberté phononiques étant gelés, la thermalisation des électrons de conduction par les phonons est peu efficace. Le processus dominant est la thermalisation par des processus de diffusion entre électrons et défauts, entre électrons et impuretés ou encore entre électrons. Une manière d'augmenter ces interactions est d'augmenter le temps de parcours des électrons en augmentant la longueur de fil. Un inconvénient est que ceci résulte en une augmentation de la résistance série et de la capacité en parallèle.

Enfin, l'objectif est de déposer une molécule après la réalisation et la caractérisation du nanogap. Comme sa caractérisation se fait à 4 K et que le nanogap se modifie sous l'effet de cyclages thermiques, il est nécessaire de prévoir un système de dépôt de molécule in-situ à 4 K. Les détails de la conception du dispositif d'évaporation sont décrits dans le chapitre 9.

4.1 Les différents systèmes réfrigérants

4.1.1 Cryostat à hélium et cryostat à hélium pompé

On dispose de deux types de cryostat dont l'extérieur se présente comme un tube inox de diamètre 50 mm. L'échantillon, placé sur une canne porte-échantillon, est introduit dans un canal central. Le cryostat est plongé dans une bouteille d'hélium liquide. Le premier cryostat est constitué d'un simple tube inox mono-paroi, avec en bas, une pièce de cuivre ancrée thermiquement à 4 K par l'intermédiaire de quatre ressorts et des tresses en cuivre. Le porte échantillon vient se presser sur cette pièce, assurant sa thermalisation. Le volume intérieur du tube où se trouve l'échantillon est sous vide ($P \sim 10^{-6}$ mbar) de l'échantillon à 17 K. Ce dispositif ne possède ni système de thermométrie ni système de chauffage. La température est directement mesurée par un thermomètre¹ placé sur le porte-échantillon. Dans ce système, la température de base est 17 K.

Le second cryostat, schématisé sur la figure 4.2, est constitué de deux tubes inox. Un vide d'isolement est réalisé entre ces deux tubes, limitant les échanges thermiques entre le tube central, où se trouve l'échantillon, et l'environnement extérieur. Un pointeau, contrôlable en haut du dispositif par un presse étoupe, permet d'introduire de l'hélium dans le tube central. En pompant sur l'hélium, la pression de vapeur saturante diminue, impliquant une diminution de la température d'équilibre liquide/vapeur de l'hélium. Il faut noter que, dans ce cryostat, l'échantillon est constamment en contact avec de l'hélium liquide ou gazeux pendant les mesures. Ce dispositif permet d'atteindre une température de 1,5 K. En bas du tube central se trouve une pièce de cuivre dans laquelle vient s'insérer le porte échantillon. Cette pièce joue le rôle de pont thermique entre l'échantillon et la partie froide du cryostat. Un capteur de température est couplé à cette pièce en cuivre. De plus une résistance chauffante permet de faire varier la température.

1. On utilise une diode en silicium comme capteur de température. La mesure de la température est une mesure quatre points. Le capteur est étalonné en tension sous une polarisation en courant de 10 μ A

Pour ces deux cryostats, on utilise la même canne porte-échantillon présentée sur la figure 4.2 (b). L'échantillon est placé sur un support DIL en bas de la canne couplé à une pièce en cuivre. La thermalisation entre l'échantillon et la partie froide du cryostat se fait par contact mécanique entre la pièce de cuivre de la canne porte-échantillon et celle en bas du cryostat. Les fils électriques partent de l'échantillon et remontent dans le tube inox jusqu'à la boîte de reprise de contact placée à 300 K.

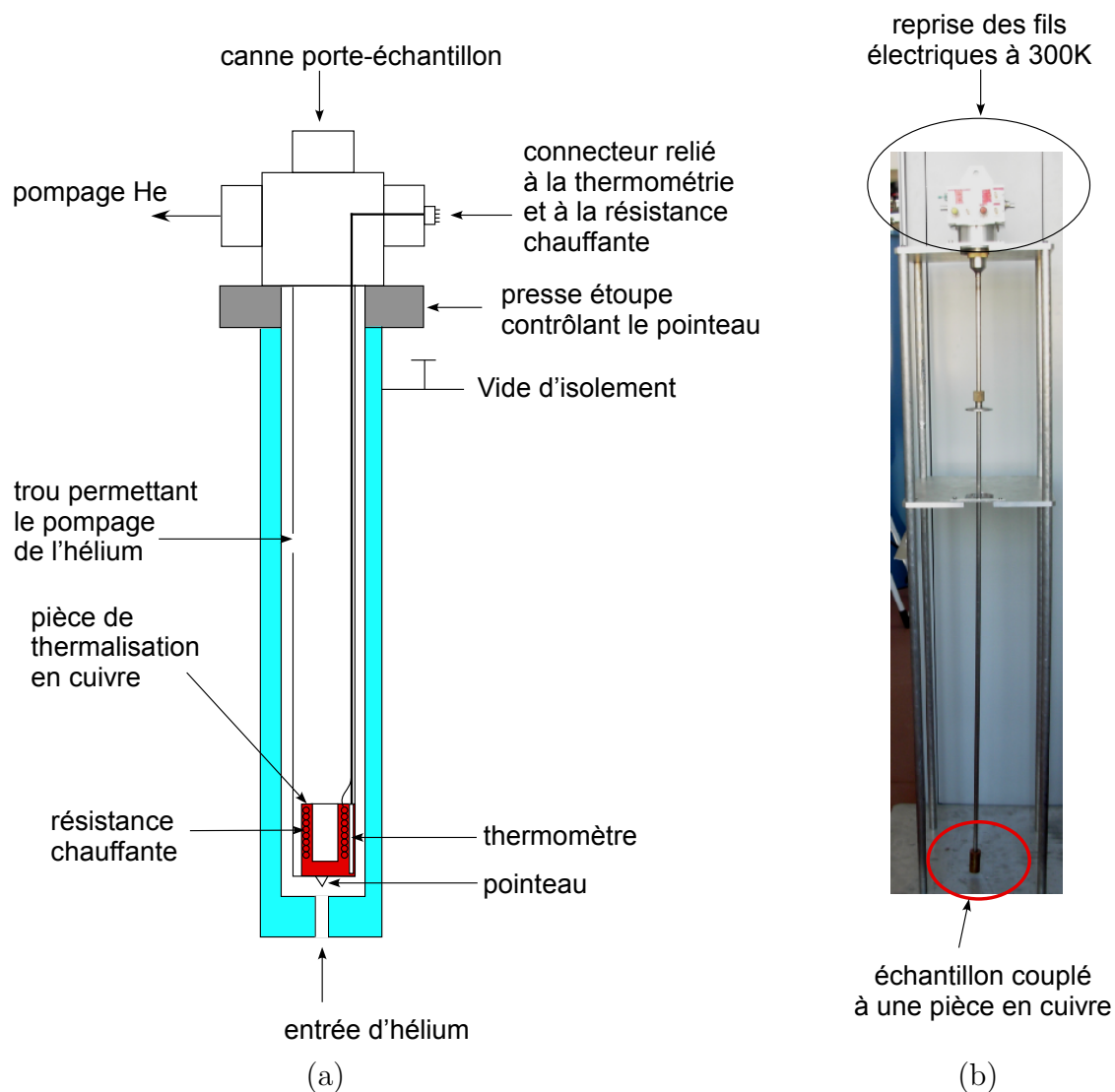


FIGURE 4.2 – Schéma du cryostat à hélium pompé et de la canne porte-échantillon associée

(a) Schéma du cryostat à hélium pompé. Un vide d'isolement est réalisé entre la paroi extérieure et la paroi intérieure. Dans le canal central, une pièce en cuivre est ancrée thermiquement à la partie froide du cryostat. Un système de résistance chauffante et un capteur de température sont placés au niveau de cette pièce. Un presse étoupe contrôle le pointeau permettant l'entrée d'hélium liquide dans le canal central. Un banc de pompage est connecté en tête de cryostat pour pomper sur l'hélium. (b) Photo de la canne porte-échantillon. L'échantillon est placé en bas, à l'intérieur de la pièce en cuivre. Les fils électriques relient l'échantillon à la boîte de reprise de contacts à 300 K. Ces fils passent par le tube inox.

4.1.2 Réfrigérateur à dilution

Pour descendre en dessous de 1 K, il faut utiliser les propriétés du diagramme binaire $^4\text{He}/^3\text{He}$ (figure 4.3 (a)). En partant d'un mélange de composition x en ^3He , on constate qu'en dessous d'une certaine température T_S le mélange se décompose en deux phases : une phase riche en ^3He et une phase pauvre en ^3He (points c et d de la figure 4.3 (a)). Le schéma de fonctionnement de la partie dilution est représenté sur la figure 4.3 (b). Dans la chambre de mélange, comme la phase pauvre en isotope 3 est plus lourde que la phase riche, elle se trouve en bas. En pompant sur la phase pauvre, du fait de la différence de pression de vapeur saturante entre ^4He et ^3He , on vaporise majoritairement l'hélium 3. La phase pauvre en ^3He s'appauvrit. Pour maintenir l'équilibre entre les deux phases dans la chambre de mélange, l'hélium 3 passe de la phase riche vers la phase pauvre. Cette transformation est endothermique et refroidit la système. C'est le principe du refroidissement par dilution. Pour maintenir le processus, il faut réapprovisionner la phase riche. Le circuit de dilution fonctionne en circuit fermé. L'hélium 3 vaporisé est réinjecté dans la phase riche après refroidissement par échanges thermiques dans le pot à 1 K et dans les différents échangeurs.

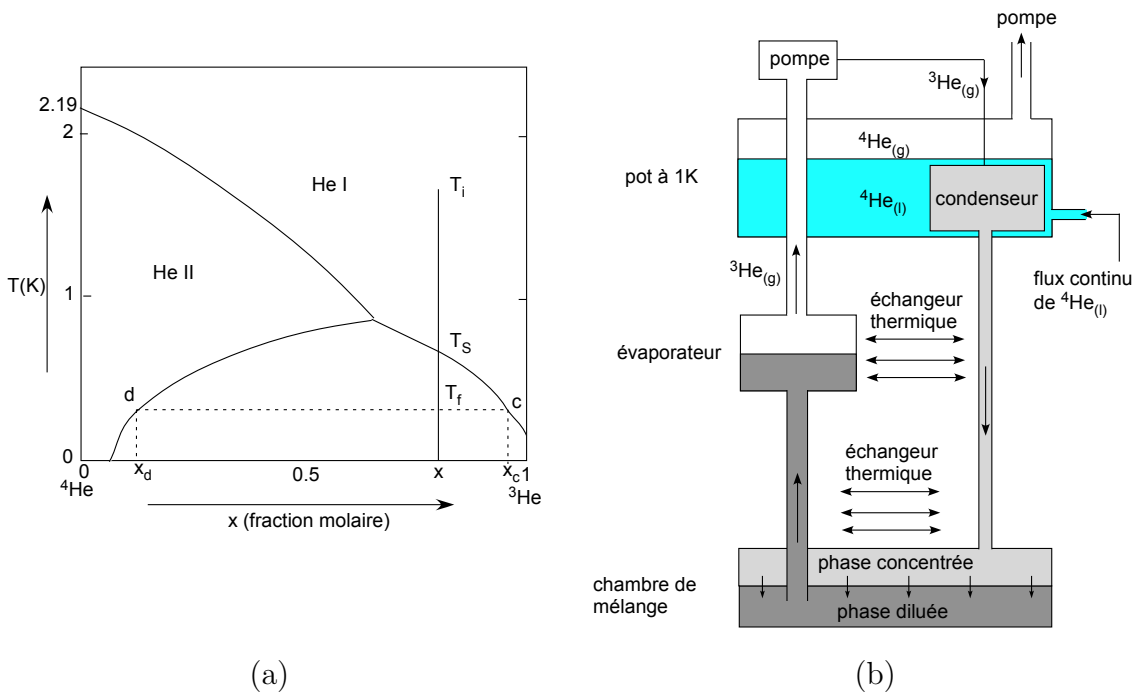


FIGURE 4.3 – Principe de fonctionnement d'un réfrigérateur à dilution
(a) Diagramme binaire d'un mélange $^4\text{He}/^3\text{He}$. (b) Les différentes étapes de la dilution.

Le réfrigérateur à dilution utilisé est un Kelvinox 400 High Access Oxford. Il permet d'atteindre des températures allant jusqu'à 20 mK. La figure 4.4 (a) montre le cryostat en bleu et l'insert suspendu. L'insert est introduit dans le cryostat et est immergé dans de l'hélium liquide. La figure 4.4 (b) est un schéma de principe de la partie dilution. L'étage supérieur est l'étage à 4 K, sur lequel est attaché la gamelle

immergée dans l'hélium. Le second étage correspond à une température de 1 K. Sur cet étage est fixé le pot à 1 K qui correspond à un réservoir d'hélium 4 sur lequel on pompe afin de diminuer la température d'ébullition de l'hélium. Le dernier étage est l'étage le plus froid à 20 mK. C'est sur cet étage qu'est couplé thermiquement l'échantillon.

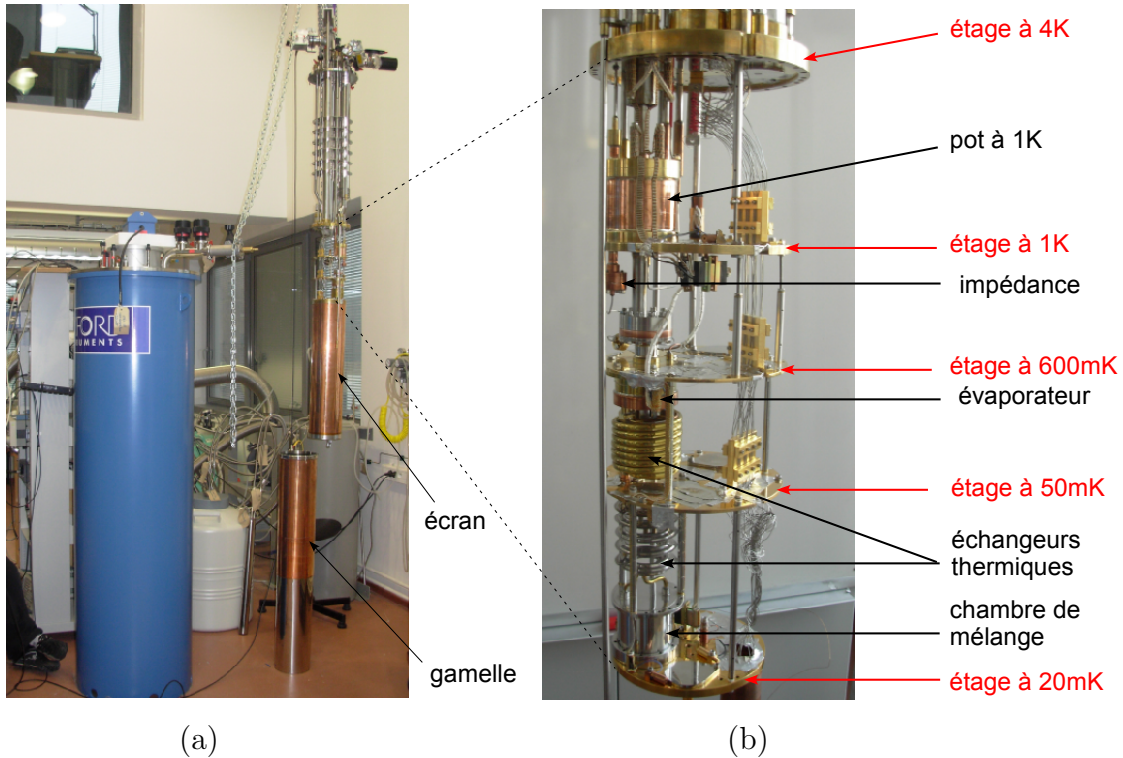


FIGURE 4.4 – Réfrigérateur à dilution

- (a) Vue globale du réfrigérateur à dilution. Le cryostat en bleu possède une double paroi permettant un vide d'isolement entre la partie centrale et l'extérieur. L'insert, (la partie suspendue) sur lequel l'échantillon est placé, est introduit dans la partie centrale du cryostat et est immergé dans l'hélium.
- (b) Vue de la partie dilution.

4.2 Câblage cryogénique

Lors de ma thèse, j'ai effectué les câblages des deux systèmes cryogéniques. Comme le montre la figure 4.6, ces câblages présentent des similitudes. La connexion à température ambiante se fait par l'intermédiaire d'une boîte regroupant tous les fils de mesure. Le câblage de 300 K à 4 K (ou à 1 K) est effectué de la même manière pour les deux dispositifs. Le câblage de 4 K à 20 mK est spécifique au réfrigérateur à dilution.

4.2.1 Câblage électrique de 300 K à 4 K

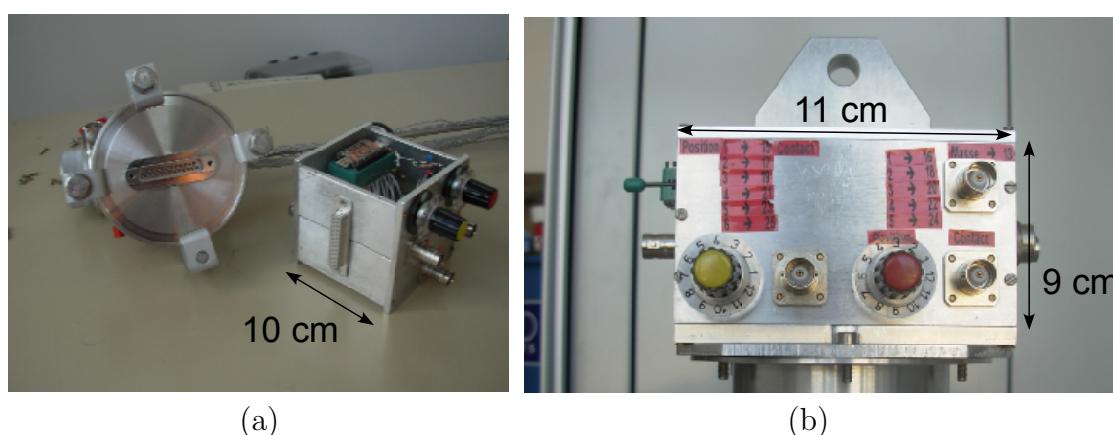


FIGURE 4.5 – Photographies de la boîte de reprise de contacts à 300 K
(a) Connecteur mâle sub-D 25 pins lié à l'insert du réfrigérateur à dilution par une bride. La boîte de reprise de contact s'attache par le connecteur femelle associé. (b) Vue générale extérieure de la boîte.

Un connecteur mâle est fixé en tête de cryostat. Pour le réfrigérateur à dilution le connecteur utilisé est un sub-D 25 pins soudé sur une bride ISO-K63 (Allectra). Pour les autres cryostats, c'est un connecteur hermétique 35 pins à traversée de cloison (Jaeger). Sur chacun de ces connecteurs se fixe une boîte contenant le connecteur femelle associé (figure 4.5 (a)). La boîte permet d'éviter le bruit électromagnétique ambiant. L'échantillon est relié à 24 fils de mesure qu'il faut pouvoir récupérer sous forme de connecteurs BNC au niveau de la boîte. L'encombrement est tel en tête de cryostat qu'il est impossible d'imaginer une boîte avec 24 connecteurs BNC. Pour cela, j'ai utilisé des commutateurs rotatifs visibles sur la figure 4.5 (b). La boîte est un parallélépipède, de dimension caractéristique de l'ordre de 10 cm. Sur cette boîte sont placés quatre commutateurs reliés à quatre connecteurs BNC, deux autres connecteurs BNC indépendants, un connecteur BNC pour la connexion de la masse, un support ZIP DIP pour la mise à la masse de l'échantillon et un connecteur pour la thermométrie². La contrainte majeure de ce câblage est la fragilité des nanofils aux décharges électrostatiques lors de la mise en place de l'échantillon, lors

2. La thermométrie n'est pas présente dans la boîte pour le réfrigérateur à dilution qui possède son propre système de thermométrie.

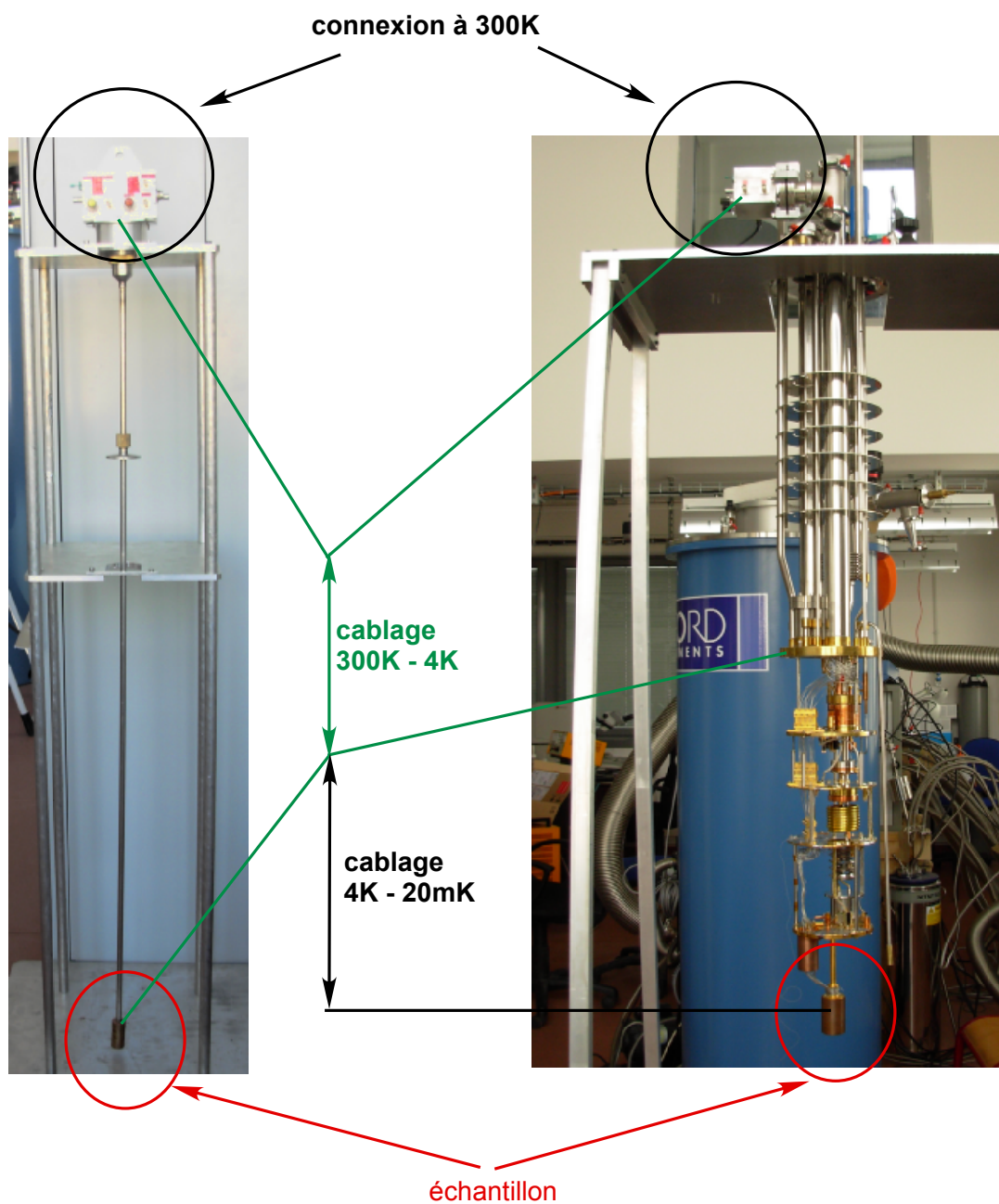


FIGURE 4.6 – Les différents étages de câblage cryogénique

Les différents étages de câblage pour le cryostat à hélium (ou à hélium pompé) à gauche et le réfrigérateur à dilution à droite.

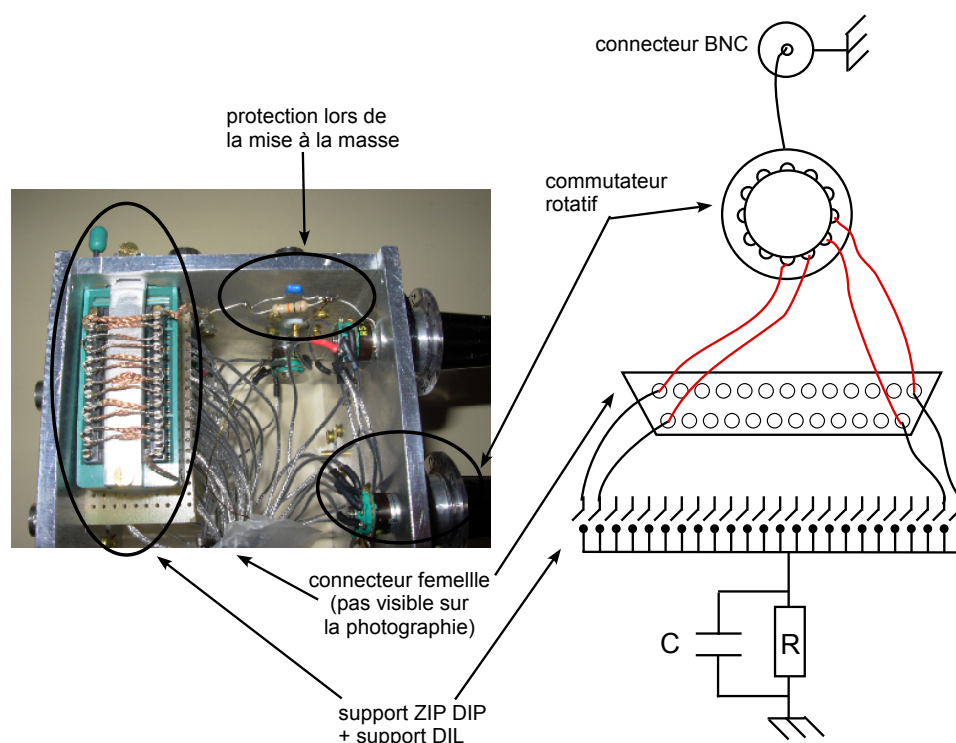


FIGURE 4.7 – Schéma électrique du câblage de la boîte de reprise de contacts
A gauche, photographie de l'intérieur de la boîte. A droite, schéma du câblage.

de la connexion d'un appareil de mesure ou encore lors d'interventions manuelles de l'expérimentateur. Pour parer à ce problème, une mise à la masse de l'échantillon est prévue. De plus, l'expérimentateur est aussi mis à la masse par l'intermédiaire d'un bracelet de masse. La figure 4.7 montre le câblage réalisé dans la boîte. Deux fils partent de chaque pin du connecteur femelle. Le premier (en noir) sert à la mise à la masse du contact. Il est relié à un support ZIP DIP. Ce support est un interrupteur mécanique qui met en contact le fil d'arrivée au support DIL placé au dessus. Ce support DIL relie tous les contacts ensemble et les connecte à la masse à travers une résistance de $1\text{ k}\Omega$ et une capacité de 100 pF en parallèle. Le dipôle RC sert à limiter le courant pouvant circuler dans l'échantillon lors de la mise à la masse. L'autre fil (en rouge) partant du connecteur femelle permet la mesure de l'échantillon. Il est relié à une des positions du commutateur rotatif³. Quatre connecteurs BNC sont reliés à quatre commutateurs. C'est le strict minimum pour pouvoir faire des mesures quatre points. Deux connecteurs BNC sont indépendants et réservés à la connexion de la grille commune aux nanofils (chapitre 3). Enfin un connecteur BNC sert à fixer la masse du cryostat à la terre par un câble extérieur.

Les fils utilisés dans la boîte, de même que pour le câblage de 300 K à 4 K , sont des câbles coaxiaux souples en inox (Lakeshore). L'âme en inox est séparée d'une tresse en inox par du téflon. Une autre couche de téflon isole la tresse de l'extérieur.

3. Le commutateur est un commutateur court-circuitant à 12 positions et un pôle. Lorsqu'on passe d'une position à une autre, les deux positions sont d'abord mises en contact puis on bascule sur la seconde position. Ceci permet de limiter des risques de décharge de courant dans l'échantillon.

L'inox est un matériau couramment utilisé en cryogénie pour ses mauvaises propriétés de conduction thermique associées à de bonnes propriétés de conduction électrique. Ces fils ont une résistance linéique de $23 \Omega/\text{m}$ et une capacitance linéique de $174 \text{ pF}/\text{m}$ à $f = 5 \text{ kHz}$.

Dans la canne porte-échantillon du cryostat à hélium pompé, les câbles coaxiaux souples partent du connecteur 35 pins et arrivent au niveau du porte échantillon photographié sur la figure 4.8 (a). L'échantillon est collé sur un support DIL ayant un plan de masse métallique assurant la thermalisation avec le substrat. Ce support DIL s'embroche sur son support DIL complémentaire fixé à une pièce de cuivre, collée à l'extrémité du tube inox de la canne porte-échantillon. Les câbles coaxiaux passent dans le tube inox puis à travers un trou prévu dans la pièce en cuivre et sont soudés sur les pins du support DIL. Un thermomètre⁴ est placé à proximité de l'échantillon.

Dans le réfrigérateur à dilution, les câbles coaxiaux partent du connecteur sub-D à 300 K et sont soudés sur un autre connecteur sub-D 25 fixé à 4 K (figure 4.8 (b)).

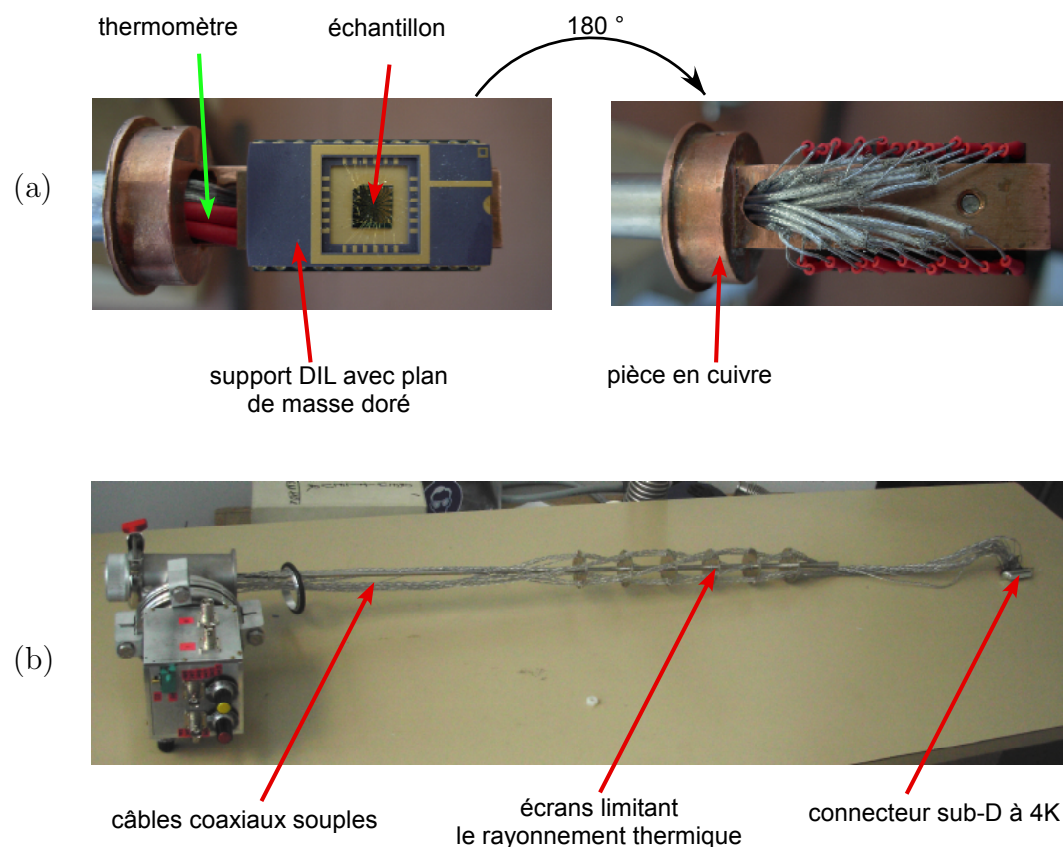


FIGURE 4.8 – Câblage de 300 K à 4 K

(a) Porte échantillon du cryostat à hélium et à hélium pompé. A gauche, vue de dessus. A droite, vue de dessous. (b) Câblage de 300 K à 4 K en câbles coaxiaux souples de l'insert du réfrigérateur à dilution.

4. Le capteur de température est une diode en silicium.

4.2.2 Câblage de 4 K à 20 mK

La partie de câblage décrite dans ce paragraphe est spécifique au réfrigérateur à dilution. Pour atteindre une température électronique de 20 mK (température de la chambre de mélange), il faut prendre certaines précautions. Tout d'abord, il faut éviter toutes sources de bruit haute fréquence. Un signal de fréquence $f = 1$ GHz équivaut à une température de l'ordre de 50 mK. Il faut donc filtrer les fréquences supérieures à 100 MHz. Le choix des câbles s'est porté sur des thermocoaxs, fils composés d'une âme en inox isolée d'une gaine en inox par une poudre de MgO. Ce câble est plus résistif que les câbles coaxiaux souples. Sa résistance linéique est de $50 \Omega/\text{m}$ et sa capacitance linéique de l'ordre de $200 \text{ pF}/\text{m}$. En utilisant une longueur suffisante, ce câble est naturellement un filtre passe bas. Pour chaque contact, un thermocoax de 2 m de longueur relie le connecteur sub-D 25 pins fixé sur l'étage à 4 K à l'échantillon fixé sur l'étage à 20 mK. Entre ces deux étages, les thermocoaxs sont plaqués mécaniquement sur des pièces en cuivre recouvertes d'une fine couche d'or (figure 4.9). La couche d'or permet un bon contact thermique entre les thermocoaxs et la pièce de cuivre couplée à l'étage du cryostat. Sur l'étage à 20 mK est fixé le filtre RC. Dans cette pièce en cuivre est enroulé 1 m de chacun des 24 thermocoaxs. Ceci permet de filtrer les fréquences supérieures à $f = \frac{1}{2\pi RC} \sim 20 \text{ MHz}$. De plus, cette longueur de fil permet d'augmenter l'efficacité de la thermalisation des électrons à 20 mK. L'échantillon est placé juste après le filtre, sur un support DIL fixé à une pièce en cuivre, recouverte d'une couche d'or et attachée à l'étage à 20 mK.

4.2.3 Mesure de la température électronique dans le réfrigérateur à dilution

La température des électrons peut être déterminée par l'analyse de la conductance différentielle d'une jonction SIN (supraconducteur/isolant/normal). La conductance différentielle en fonction de la tension appliquée aux bornes de la jonction dépend de la densité d'état du supraconducteur et de celle du métal normal. De manière générale, le taux tunnel d'une particule de l'électrode de gauche (L) vers l'électrode de droite (R) s'écrit :

$$\Gamma_{L \rightarrow R}(V) = \frac{1}{e^2 R_T} \int dE n_L(E) f_L(E) n_R(E - eV) [1 - f_R(E - eV)]$$

où V est le potentiel appliqué entre l'électrode de gauche et celle de droite, e est la charge de l'électron, R_T est la résistance tunnel de la jonction, $f_{L,R}$ sont les fonctions de distribution respectivement du côté gauche et du côté droit, $n_{L,R}$ sont les densités d'états des électrodes de gauche et de droite, normalisées par la densité d'états à l'énergie de Fermi. Cette équation, basée sur la règle d'or de Fermi, traduit le fait qu'il faut un état occupé d'énergie E à gauche pour qu'un électron traverse la barrière tunnel vers un état libre à droite d'énergie E .

De même, on peut écrire le taux tunnel de la droite vers la gauche :

$$\Gamma_{R \rightarrow L}(V) = \frac{1}{e^2 R_T} \int dE n_R(E - eV) f_R(E - eV) n_L(E) [1 - f_L(E)]$$

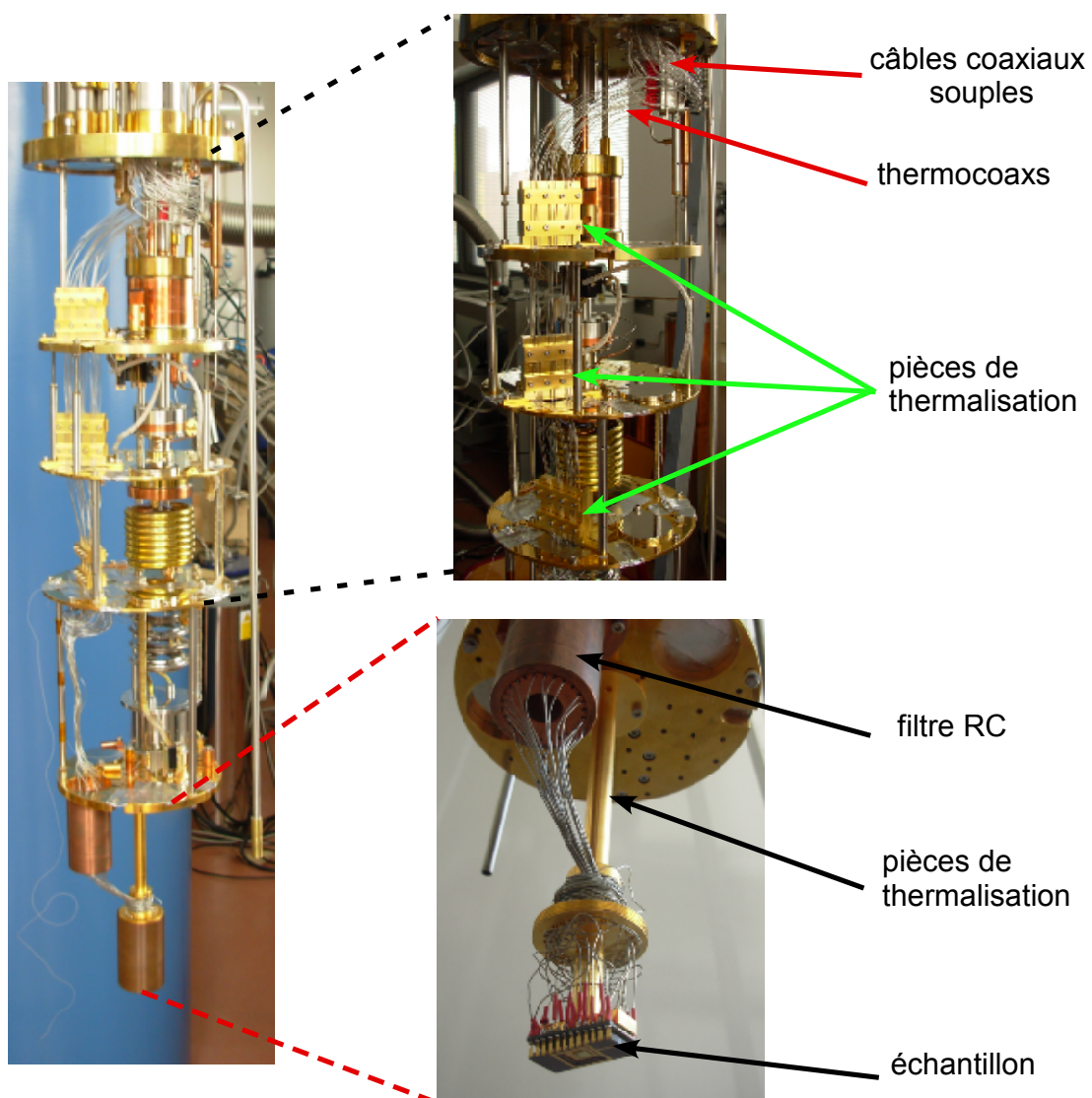


FIGURE 4.9 – Câblage de 4 K à 20 mK

Le courant total s'écrit :

$$\begin{aligned}
 I(V) &= -e[\Gamma_{R \rightarrow L}(V) - \Gamma_{L \rightarrow R}(V)] \\
 &= \frac{1}{eR_T} \int dE n_L(E) n_R(E - eV) \left\{ f_L(E)[1 - f_R(E - eV)] \right. \\
 &\quad \left. - f_R(E - eV)[1 - f_L(E)] \right\} \\
 &= \frac{1}{eR_T} \int dE n_L(E) n_R(E - eV) [f_L(E) - f_R(E - eV)] \quad (4.1)
 \end{aligned}$$

La conductance différentielle s'écrit à partir de l'équation 4.1 :

$$\begin{aligned}
 \frac{dI}{dV}(V) &= -G_T \int dE \left\{ n_L(E) n'_R(E - eV) [f_L(E) - f_R(E - eV)] \right. \\
 &\quad \left. - n_L(E) n_R(E - eV) f'_R(E - eV) \right\} \quad (4.2)
 \end{aligned}$$

La densité d'états supraconductrice s'écrit d'après la théorie BCS :

$$n_S(E) = \text{Re} \left(\frac{|E|}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} \right)$$

où Δ est le gap supraconducteur. La densité d'états du métal normal peut être approximée par une constante, égale à la densité d'états à l'énergie de Fermi. L'équation (4.2) s'écrit pour une jonction SIN :

$$\frac{dI}{dV}(V) = -G_T \int dE n_S(E) f'(E - eV) \quad (4.3)$$

où f' est la dérivée de la fonction de Fermi dans le métal normal. Cette équation ne dépend que de deux paramètres : la température T et l'énergie du gap supraconducteur Δ . Chacun de ces paramètres joue de manière différente sur l'évolution de la conductance. Résonnons d'abord à température nulle. Tant que la tension appliquée entre le métal supraconducteur et le métal normal est inférieure à Δ , alors il n'y a pas d'états accessibles dans le métal supraconducteur (figure 4.10 (a)). La conductance est nulle pour des tensions comprises entre $+\Delta$ et $-\Delta$, diverge quand $V = \pm\Delta$ puis tend vers la conductance tunnel G_T à plus haute tension. L'effet de la température est d'élargir les pics à $V = \pm\Delta$.

Les jonctions réalisées sont des jonctions Al/Al₂O₃/Cu. La figure 4.10 (b) montre l'évolution de la conductance d'une jonction normalisée par sa conductance tunnel, $G_T = 800 \, \Omega$, en fonction de la tension appliquée à ses bornes. Ces points ont été corrigés en prenant en compte la présence d'une résistance série $R_s = 130 \, \Omega$ due principalement au câblage. Ne connaissant pas exactement la valeur de cette résistance, l'ajustement des points expérimentaux avec la relation (4.3) se fait en donnant plus de poids au zone moins sensible à la résistance série. La partie de la courbe la plus sensible à cette résistance série est le pic, lorsque la jonction devient passante et que sa résistance est de l'ordre de la résistance série. C'est pourquoi, l'ajustement présenté sur la figure 4.10 (b) suit bien les points au début de la montée de la conductance, et ne s'accorde pas parfaite à la hauteur des pics. Les paramètres utilisés sont :

$$\Delta = 200 \, \mu\text{eV} \quad T = 170 \, \text{mK}$$

Cette température est plus élevée que la température de la chambre de mélange mesurée à 20 mK. Après avoir vérifié que les hautes fréquences étaient bien filtrées, il semblerait que cette température soit due à un bruit basse fréquence d'amplitude supérieure à 20 μV créée par une boucle de masse.

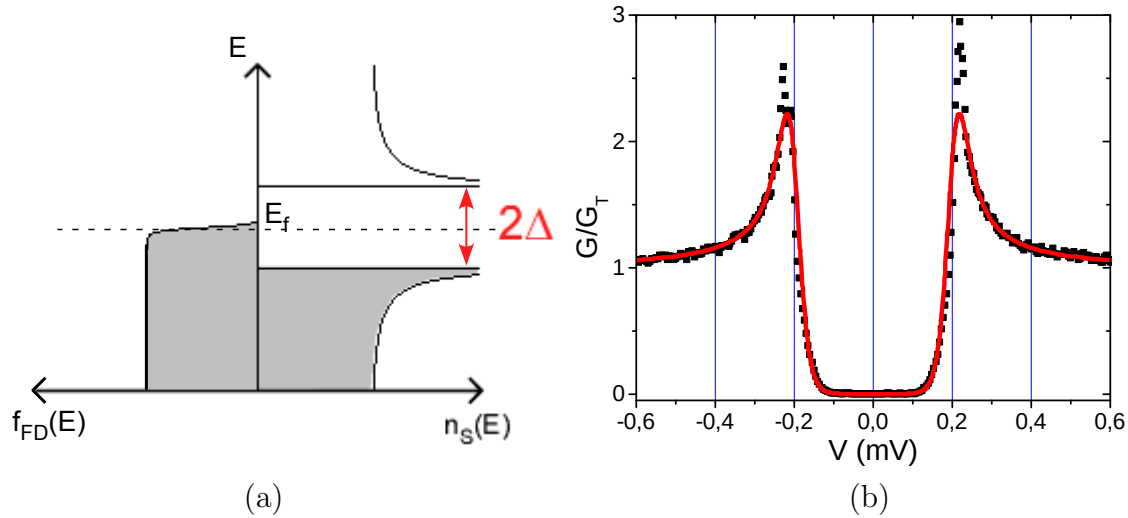


FIGURE 4.10 – Détermination de la température électronique par l'analyse de la conductance d'une jonction SIN

(a) Schéma de la fonction de distribution de Fermi Dirac f_{FD} à température finie et de la densité d'états du supraconducteur n_S à $V = 0$. (b) Conductance différentielle normalisée par la conductance tunnel d'une jonction SIN. Les points noirs sont les points expérimentaux. La courbe rouge est l'ajustement avec un gap supraconducteur $\Delta = 200 \mu\text{eV}$ et une température des électrons de 170 mK.

Bibliographie

- [1] M. Gerardin. C. R. Acad. Sci. Paris, **53**, 727, 1861.
- [2] W. Seith and H. Wever. Z. Electrochem, **59**, 551, 1953.
- [3] V. B. Fiks. *On the mechanism of the mobility of ions in metals*. Sov. Phys. Solid State, **1**, 14, 1959.
- [4] H. B. Huntington and A. R. Grone. *Current-induced marker motion in gold wires*. J. Phys. Chem. Solids, **20**(1/2), 76, 1961.
- [5] I. A. Blech and E. S. Meieran. *Direct transmission electron microscope observation of eletrotransport in aluminum thin films*. Appl. Phys Lett., **11**(8), 263, 1967.
- [6] R. Rosenberg and L. Berenbaum. *Resistance monitoring and effects of nonadhesion during electromigration in aluminum films*. Appl. Phys. Lett., **12**(5), 201, 1968.
- [7] P. S. Ho and J. K. Howard. *Grain-boundary solute electromigration in polycrystalline films*. J. Appl. Phys., **45**(8), 3229, 1974.
- [8] J. R. Lloyd. *Electromigration in thin film conductors*. Semicond. Sci. Technol., **12**, 1177, 1997.
- [9] P. S. Ho and T. Kwok. *Electromigration in metals*. Rep. Prog. Phys., **52**, 301, 1989.
- [10] H. Park, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos, J. Park, and P. L. McEuen. *Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration*. Appl. Phys. Lett., **75**(2), 301, 1999.
- [11] Z. Wu, M. Steinacher, R. Huber, M. Calame, S. J. van der Molen, and C. Schönenberger. *Feedback controlled electromigration in four-terminal nanojunctions*. Appl. Phys. Lett., **91**, 053118, 2007.
- [12] D. R. Strachan, D. E. Smith, D. E. Johnston, T.-H. Park, M. J. Therien, D. A. Bonnell, and A. T. Johnson. *Controlled fabrication of nanogaps in ambient environment for molecular electronics*. Appl. Phys. Lett., **86**, 043109, 2005.
- [13] K. O'Neill, E. A. Osorio, and H. S. J. van der Zant. *Self-breaking in planar few-atom Au constrictions for nanometer-spaced electrodes*. Appl. Phys. Lett., **90**, 133109, 2007.
- [14] M. F. Lambert, M. F. Goffman, J. P. Bourgoin, and P. Hesto. *Fabrication and characterization of sub-3 nm gaps for single-cluster and single-molecule experiments*. Nanotechnology, **14**, 772, 2003.

- [15] N. Roch, S. Florens, V. Bouchiat, W. Wernsdorfer, and F. Balestro. *Quantum phase transition in a single-molecule quantum dot*. Nature, **453**, 633, 2008.
- [16] De Groot. *Thermodynamics of irreversible processes*. North-Holland Publishing Company, 1966.
- [17] M. L. Trouwborst, S. J. van der Molen, and B. J. van Wees. *The role of Joule heating in the formation of nanogaps by electromigration*. J. Appl. Phys., **99**, 114316, 2006.
- [18] I. A. Blech. *Electromigration in thin aluminum films on titanium nitride*. J. Appl. Phys., **47**(4), 1203, 1976.
- [19] J. C. Fisher. *Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion*. J. Appl. Phys., **22**(1), 74, 1951.
- [20] M. Mahadevan and R. M. Bradley. *Simulations and theory of electromigration-induced slit formation in unpassivated single-crystal metal lines*. Phys. Rev. B, **59**(16), 11037, 1999.
- [21] C. Durkan and M. E. Welland. *Analysis of failure mechanisms in electrically stressed gold nanowires*. Ultramicroscopy, **82**, 125, 2000.
- [22] D. R. Strachan, D. E. Smith, M. D. Fischbein, D. E. Johnston, B. S. Guiton, M. Drndić, D. A. Bonnell, and A. T. Johnson Jr. *Clean electromigrated nanogaps imaged by transmission electron microscopy*. Nano Letters, **6**(3), 441, 2006.
- [23] T. Taychatanapat, K. I. Bolotin, F. Kuemmeth, and D. C. Ralph. *Imaging electromigration during the formation of break junctions*. Nano Letters, **7**(3), 652, 2007.
- [24] J. Dong and B. A. Parviz. *Using noise for controlled disassembly of nanoscale gold wires*. Nanotechnology, **17**, 5124, 2006.
- [25] D. R. Strachan, D. E. Johnston, B. S. Guiton, S. S. Datta, P. K. Davies, D. A. Bonnell, and A. T. C. Johnson. *Real-time TEM imaging of the formation of crystalline nanoscale gaps*. Phys. Rev. Lett., **100**, 056805, 2008.
- [26] A. Mangin, A. Anthore, M. L. Della Rocca, E. Boulat, and P. Lafarge. *Transport through metallic nanogaps in an in-plane three-terminal geometry*. J. Appl. Phys., **105**, 014313, 2009.
- [27] G. Esen and M. S. Fuhrer. *Temperature control of electromigration to form gold nanogap junctions*. Appl. Phys. Lett., **87**, 263101, 2005.
- [28] J. M. Krans, J. M. van Ruitenbeek, V. V. Fisun, I. K. Yanson, and L. J. de Jongh. *The signature of conductance quantization in metallic point contacts*. Nature, **375**, 767, 1995.
- [29] U. Landman, W. D. Luedtke, B. E. Salisbury, and R. L. Whetten. *Reversible manipulations of room temperature mechanical and quantum transport properties in nanowire junctions*. Phys. Rev. Lett., **77**(7), 1362, 1996.
- [30] E. Scheer, N. Agrait, J. C. Cuevas, A. L. Yeyati, B. Ludlph, A. Martin-Rodero, G. R. Bollinger, J. M. van Ruitenbeek, and C. Urbina. *The signature of chemical valence in the electrical conduction through a single-atom contact*. Nature, **394**, 154, 1998.

-
- [31] R. Heid, L. Pintschovius, and J. M. Godard. *Eigenvectors of internal vibrations of C_{60} : Theory and experiment*. Phys. Rev. B, **56**(10), 5925, 1997.
 - [32] H. Park, J. Park, A. K. L. Lim, E. H. Anderson, A. P. Alivisatos, and P. L. McEuen. *Nanomechanical oscillations in a single- C_{60} transistor*. Nature, **407**(7), 57, 2000.
 - [33] E. A. Osorio, T. Bjornholm, J.-M. Lehn, and H. S. J. van der Zant. *Single-molecule transport in three-terminal devices*. J. Phys. : Condens. Matter, **20**, 374121, 2008.
 - [34] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, New York, 3rd edition, 1999.
 - [35] S. S. Datta, D. R. Strachan, and A. T. C. Johnson. *Gate coupling to nanoscale electronics*. Phys. Rev. B, **79**, 205404, 2009.

Deuxième partie

Transport électronique dans les nanogaps

Chapitre 5

Nanogap "propre" : propriétés physico-chimiques

Les nanotransistors réalisés au cours de ma thèse sont constitués de trois électrodes : deux électrodes, source et drain, séparées par une distance nanométrique, et une électrode de grille latérale ou arrière. Cette structure est la première étape à la réalisation d'un transistor moléculaire obtenu en déposant une molécule dans le nanogap, entre la source et le drain. Afin de comprendre les mécanismes de transport électrique du futur transistor moléculaire, il est nécessaire de connaître ceux intrinsèques à la structure d'accueil, le nanotransistor. A partir des caractéristiques électriques du nanogap, on peut remonter à ses propriétés géométriques et estimer sa taille. La connaissance de cette taille permet de sélectionner les nanotransistors dont la distance inter-électrodes est de l'ordre de la taille de la molécule d'intérêt. Bien que ce ne soit pas une condition suffisante pour obtenir du transport électronique significatif à travers le transistor moléculaire formé, c'est une condition nécessaire. L'autre paramètre important est la chimisorbtion de la molécule au niveau des électrodes, paramètre influençant significativement le couplage molécule/électrodes.

De plus, les mesures électriques du nanogap permettent de détecter la présence d'un agrégat d'or resté dans celui-ci lors du processus d'électromigration. Le système se comporte alors comme un "quantum dot", avec des signatures électriques pouvant présenter des similitudes avec celles d'une molécule (chapitre 6). Dans l'optique de réaliser un transistor moléculaire, ce type de structure ne sera pas sélectionné pour déposer la molécule de par sa complexité initiale.

Dans ce chapitre, je vais m'intéresser à la caractérisation de nanogaps "propres", sans agrégat d'or piégé entre la source et le drain. Les électrons peuvent passer de la source vers le drain par effet tunnel, en traversant une barrière de potentiel dont la forme dépend des propriétés physico-chimiques du nanogap. L'analyse quantitative de la caractéristique courant/tension relative à un nanogap permet de déterminer de manière précise la largeur et la hauteur de la barrière de potentiel. La connaissance des caractéristiques électriques de la structure d'accueil est un avantage majeur pour l'analyse du transport à travers le transistor moléculaire. Les signatures électriques dues à la molécule pourront être découplées de celles dues à la structure d'accueil.

Dans la suite du chapitre, je vais tout d'abord détailler la géométrie de la barrière tunnel considérée et exprimer la probabilité de transmission d'un électron à travers

celle-ci. Puis, je considérerai les électrodes comme deux plans en vis à vis et donnerai l'expression du courant circulant à travers cette barrière en fonction de la tension appliquée. Ensuite, je transposerai ce modèle au cas d'un système de taille réduite unidimensionnelle, pouvant être décrit par le formalisme de Landauer-Buttiker. Enfin, je montrerai que l'analyse de caractéristiques $I(V)$ de plusieurs nanogaps peut être faite avec ces deux modèles. Bien qu'il soit difficile de trancher la question de savoir par quel modèle notre système est décrit, l'analyse avec les deux modèles donnent des paramètres de barrière de potentiel similaires. Ceci laisse penser que pour le dispositif réalisé, les deux modèles se rejoignent.

5.1 Description théorique du transport à travers une barrière tunnel

5.1.1 Calcul du taux de transmission au travers de la barrière dans l'approximation WKB

De par la nature quantique de l'électron, un courant peut circuler à travers un dispositif constitué de deux électrodes séparées par un milieu non conducteur de faible épaisseur. Cet effet, classiquement interdit, est l'effet tunnel. La figure 5.1 présente le problème classique du calcul de la transmission d'un électron d'énergie E à travers une barrière tunnel $U(z)$ à une dimension. Un électron de masse m , d'énergie E_z longitudinale positive, se propage selon l'axe z avec un vecteur d'onde k_z dans cette direction. La fonction d'onde électronique Ψ a une probabilité $T(E_z)$ d'être transmise et $R(E_z)$ d'être réfléchi. Le courant tunnel est directement lié à la probabilité de transmission d'un électron d'énergie E_z .

Le problème ne dépendant pas des coordonnées x et y , une séparation des variables d'espace de la fonction d'onde associée à l'électron est permise :

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi(x, y)\Psi(z) \quad \text{avec} \quad \Psi(x, y) = e^{i(k_x x + k_y y)}$$

De même, l'énergie se décompose en une composante $E_\perp$ associée aux composantes perpendiculaires du vecteur d'onde et en une composante E_z associée à k_z :

$$E = E_\perp + E_z$$

$$E_\perp = \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m}, \quad E_z = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$$

La fonction $\Psi(z)$ est solution de l'équation de Schrödinger à une dimension :

$$\frac{d^2 \Psi(z)}{dz^2} = -k(z)^2 \Psi(z) \tag{5.1}$$

$$k(z)^2 = \frac{2m(E_z - U(z))}{\hbar^2}$$

Prenons comme solution de l'équation (5.1), la fonction d'onde suivante, valable dans l'approximation de Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) :

$$\Psi(z) = \Psi_0 \exp \left[\int_{-\infty}^z i k(z') dz' \right] \tag{5.2}$$

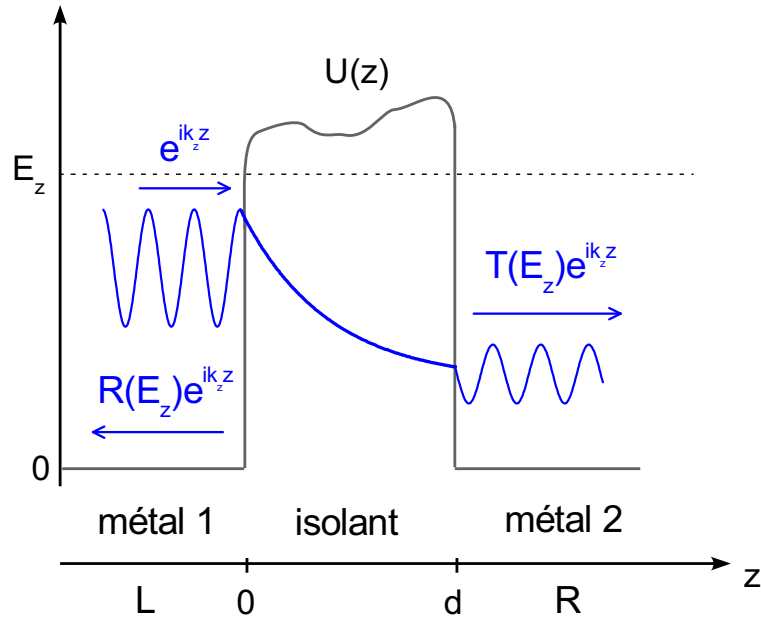


FIGURE 5.1 – Transmission de la fonction d'onde électronique à travers une barrière tunnel unidimensionnelle

Schéma de la propagation de la fonction d'onde d'un électron à travers une barrière tunnel de forme quelconque $U(z)$ et de largeur d . Une onde incidente, de vecteur d'onde k_z , se propageant selon l'axe z , est réfléchiée avec une probabilité $R(E_z)$ et est transmise avec une probabilité $T(E_z)$.

où Ψ_0 est une constante complexe, déterminée par les conditions aux limites. Cette solution représente une particule se déplaçant vers la droite, avec un vecteur d'onde selon z variant de manière continue. Les dérivées première et seconde de cette solution donnent :

$$\begin{aligned} \frac{d\Psi(z)}{dz} &= ik(z)\Psi(z) \\ \frac{d^2\Psi(z)}{dz^2} &= i\frac{dk(z)}{dz}\Psi(z) - k(z)^2\Psi(z) \end{aligned} \quad (5.3)$$

En comparant les équations (5.1) et (5.3), on trouve que la solution de la fonction d'onde choisie est valable si le premier terme de droite de l'équation (5.3) est négligeable par rapport au second, soit $\left|\frac{dk(z)}{dz}\right| \ll k(z)^2$, ou encore $\frac{k(z)}{\left|\frac{dk(z)}{dz}\right|} \gg \frac{1}{k(z)}$. Les variations de $k(z)$ sont reliées à celles du potentiel $U(z)$:

$$\left|\frac{dk(z)}{dz}\right| = \frac{m}{\hbar^2} \frac{1}{k} \left|\frac{dU(z)}{dz}\right|$$

En introduisant la longueur d'onde de de Broglie $\lambda(z) = 2\pi/k(z)$, on en déduit la relation :

$$\frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{\left|\frac{dU(z)}{dz}\right|} \gg \left(\frac{\lambda(z)}{2\pi}\right)^3 \quad (5.4)$$

Cette équation traduit le fait que la longueur caractéristique de variation du potentiel $U(z)$ doit être très grande devant la longueur de la particule. C'est la condition de validité de l'approximation WKB¹.

Dans le cadre de cette approximation, la solution de l'équation de Schrödinger donne une densité de probabilité $|\Psi(z)|^2$ constante tant que $E_z > U(z)$. C'est le cas dans les parties métalliques 1 et 2 présentées sur la figure 5.1. On définit $\Psi_1(z)$ et $\Psi_2(z)$ les fonctions d'onde de la particule dans, respectivement, le métal 1 et le métal 2 :

$$\begin{aligned}\Psi_1(z) &= \Psi_1^0 \exp \left[\int_{-\infty}^z ik(z') dz' \right] \quad z \leq 0 \\ \Psi_2(z) &= \Psi_2^0 \exp \left[\int_d^z ik(z') dz' \right] \quad z \geq d\end{aligned}$$

Ψ_1^0 et Ψ_2^0 sont des constantes et $k(z')$ est réel.

Dans la région de la barrière tunnel $E_z < U(z)$, $k(z) = i\sqrt{2m(U(z) - E_z)}/\hbar$ est imaginaire. La fonction d'onde dans cette région isolante (figure 5.1) décroît exponentiellement et s'exprime comme :

$$\Psi_I(z) = \Psi_I^0 \exp \left[- \int_0^z |k(z')| dz' \right] \quad 0 \leq z \leq d$$

Ψ_I^0 est une constante déterminée par les conditions aux limites. La continuité de la fonction d'onde en $z = 0$ implique :

$$\Psi_I^0 = \Psi_1^0 \exp \left[\int_{-\infty}^0 ik(z') dz' \right]$$

De même la continuité de la fonction d'onde en $z = d$, donne l'expression de Ψ_2^0 :

$$\Psi_2^0 = \Psi_1^0 \exp \left[\int_{-\infty}^0 ik(z') dz' \right] \exp \left[- \int_0^d |k(z)| dz \right]$$

La probabilité de transmission d'un électron du métal 1 vers la métal 2, s'exprime comme le rapport de la densité de probabilité de la particule dans le métal 2 et de celle dans le métal 1 :

$$|T|^2 = \frac{|\Psi_2^0|^2}{|\Psi_1^0|^2} = \exp \left[- 2 \int_0^d |k(z)| dz \right]$$

avec $|k(z)| = \sqrt{\frac{2m|U(z) - E_z|}{\hbar^2}}$. Rigoureusement, le paramètre m est la masse effective de l'électron dans l'isolant traversé. Dans le cas du transport tunnel à travers les nanogaps, cet isolant est du vide, justifiant l'utilisation de la masse de l'électron libre.

1. Cette condition n'est pas vérifiée aux points définis par $U(z) = E_z$. Un traitement plus complet est possible en étudiant l'équation de Schrödinger à leur voisinage [1]. Ce qui suit donne les mêmes expressions.

Dans cette équation, les bornes de l'intégrale du vecteur d'onde selon l'axe z correspondent aux extrémités de la barrière tunnel. De manière plus générale, elles correspondent aux coordonnées z pour lesquelles l'onde associée à l'électron passe d'un état propagatif ($k(z)$ réel) à un état évanescant ($k(z)$ imaginaire). On appelle s_1 et s_2 ces bornes, avec $0 \leq s_1 < s_2 \leq d$. Ce sont les solutions de l'équation $U(z) - E_z = 0$. L'expression générale de la transmission de la fonction d'onde d'un électron d'énergie E_z à travers une barrière tunnel $U(z)$ est :

$$|T(E_z)|^2 = \exp \left[-2 \int_{s_1}^{s_2} |k(z)| dz \right] = \exp \left[-2 \int_{s_1}^{s_2} \sqrt{\frac{2m |U(z) - E_z|}{\hbar^2}} dz \right] \quad (5.5)$$

Le courant circulant à travers une barrière tunnel s'exprime comme une somme sur le nombre d'électrons d'énergie E susceptibles de traverser la barrière, pondéré par leur probabilité de transmission. Ainsi, le courant dépend de la densité d'état électronique des électrodes et de la forme de la barrière tunnel. L'objectif est d'analyser quantitativement la caractéristique courant/tension d'un nanogap réalisé par électromigration. De ce fait, le modèle utilisé doit contenir les ingrédients physiques traduisant les singularités de la courbe expérimentale. La figure 5.2 (a) montre la courbe $I(V)$ du nanogap, Nano1, mesurée à 4 K. Afin de prendre en compte l'asymétrie de cette courbe, on va considérer une barrière tunnel asymétrique. La barrière la plus simple prenant cette caractéristique est une barrière trapézoïdale, dont la hauteur à gauche est différente de celle à droite. L'insert de la figure 5.2 (a) est un schéma énergétique du dispositif à l'équilibre. Les hauteurs de la barrière, notées ϕ_L et ϕ_R , correspondent aux énergies d'extraction de l'électrode de gauche et de droite vers l'isolant (sur la figure 5.1 l'électrode 1 est l'électrode de gauche L et l'électrode 2, l'électrode de droite R). Elles caractérisent l'énergie à fournir pour extraire un électron de l'électrode.

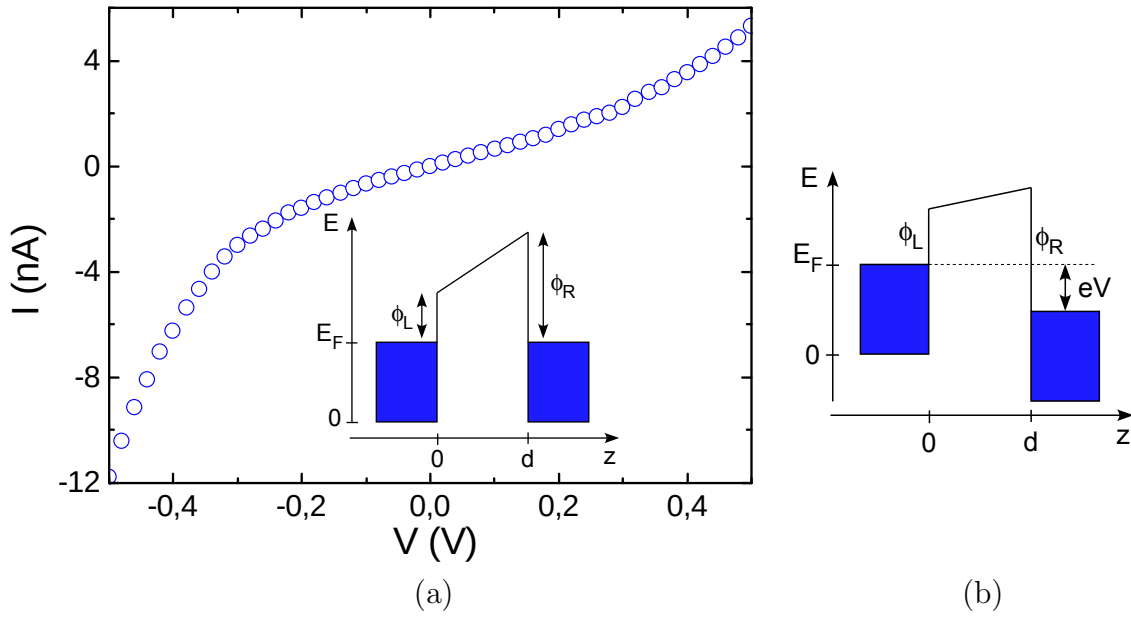
Sous l'effet d'un potentiel V appliqué entre l'électrode de gauche et celle de droite, la barrière tunnel est déformée (figure 5.2 (b)). Elle est alors décrite par la fonction $U(z, V)$ suivante :

$$U(z, V) = E_F + \phi_L - (\phi_L - \phi_R + eV) \frac{z}{d} \quad (5.6)$$

La transmission de la fonction d'onde d'un électron d'énergie E_z s'exprime comme :

$$T(E_z, V) = \exp \left[-\sqrt{\frac{8m}{\hbar^2}} \int_{s_1}^{s_2} dz \sqrt{E_F + \phi_L - (\phi_L - \phi_R + eV) \frac{z}{d} - E_z} \right] \quad (5.7)$$

Il faut noter que cette expression est obtenue à partir de la fonction d'onde valable dans la cadre de l'approximation WKB (équation (5.2)). Or ce potentiel présente des variations brusques à l'échelle de la longueur d'onde de de Broglie. La limite de validité dépend des paramètres géométriques de la barrière tunnel. Gundlach et Simmons [2] ont montré que tant que $\Delta s \tilde{\phi} > 4$, avec $\Delta s = s_2 - s_1$ en Å et $\tilde{\phi} = (\phi_L + \phi_R)/2$ en eV, la différence entre le calcul de la transmission d'un électron dans le cadre de l'approximation WKB et le calcul exact se traduit par un pré-facteur à l'exponentiel. Ce pré-facteur influence peu la valeur de la

FIGURE 5.2 – Caractéristique $I(V)$ du nanogap Nano1

(a) Caractéristique $I(V)$ de l'échantillon Nano1 mesurée à 4 K. En inset : forme de la barrière tunnel trapézoïdale considérée à l'équilibre. Les grandeurs ϕ_L et ϕ_R sont les énergies d'extraction des électrodes de gauche et de droite vers l'isolant. d est la largeur de la barrière tunnel. (b) Déformation de la barrière tunnel sous l'effet d'une tension appliquée V positive entre l'électrode de droite et celle de gauche.

transmission [3].

L'expression du courant à travers une barrière tunnel dépend à la fois de la forme de la barrière et de la densité d'état des électrons dans les électrodes. Ce dernier paramètre est relié au matériau lui-même, mais aussi à la géométrie des électrodes. Dans la suite, je vais envisager deux géométries possibles, une géométrie à trois dimensions de type jonction planaire et une géométrie unidimensionnelle.

5.1.2 Modèle de la jonction tunnel planaire

De nombreuses références traitent le problème du transport électronique à travers une jonction tunnel planaire [4–9]. Le modèle développé par Simmons [8] est le plus utilisé pour décrire le comportement des jonctions métal-isolant-métal. Il a récemment aussi été utilisé pour des jonctions métal-molécule-métal [10]. Dans cette section, je résumerai les grandes idées utilisées par Hartman [7] et détaillerai la conduction pour deux régimes limites : le régime de faible polarisation ($eV \ll \phi_R, \phi_L$) et le régime de forte polarisation ($eV > \phi_R, \phi_L$).

La figure 5.3 donne la géométrie de la jonction tunnel planaire considérée. Deux électrodes planes, décrites dans le plan $\{x, y\}$, sont distantes de d . La surface des électrodes est notée A . Les électrons se propageant selon l'axe z traversent cette structure avec une probabilité $T(E_z, V)$. On note $dn_1(v_z)$ le nombre d'électrons de

vitesse v_z atteignant une surface dS de l'électrode 1 pendant un temps dt :

$$dn_1(v_z) = n(v_z)v_z dt dS$$

où $n(v_z)$ est la densité volumique d'électrons de vitesse v_z . On en déduit N_1 , le nombre d'électrons passant de l'électrode 1 vers l'électrode 2 par unité de temps et par unité de surface :

$$N_1 = \int_0^{v_m} v_z n(v_z) T(E_z, V) dv_z$$

v_m est la vitesse maximale selon z des électrons. On passe d'une intégrale sur la vitesse à une intégrale sur l'énergie en utilisant le fait que E_z est une énergie purement cinétique dans les électrodes.

$$E_z = \frac{mv_z^2}{2} \quad dE_z = mv_z dv_z$$

$$N_1 = \frac{1}{m} \int_0^{E_m} n(v_z) T(E_z, V) dE_z \quad (5.8)$$

où E_m est l'énergie maximale associée à la direction de propagation z des électrons dans l'électrode.

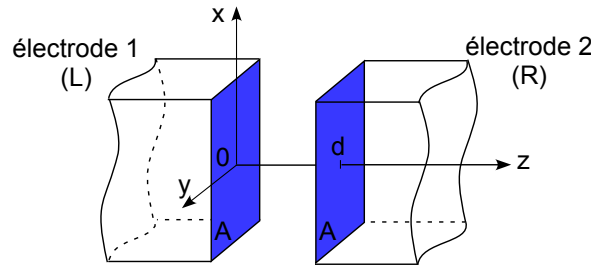


FIGURE 5.3 – Schéma du modèle de jonction tunnel planaire

Géométrie de la jonction planaire. Deux électrodes planes de même surface A , définies par le plan $\{x, y\}$, sont séparées par une distance d . La propagation des électrons circulant à travers la jonction tunnel se fait selon l'axe z .

On calcule maintenant $n(v_z)$. Considérons un petit volume $d\vec{k}$ autour du vecteur d'onde $\vec{k}$. En prenant en compte la dégénérescence de spin et en se plaçant dans les conditions aux limites périodiques, le nombre de niveaux à un électron dans ce volume est :

$$dN(\vec{k}) = \frac{\Omega}{4\pi^3} d\vec{k}$$

où Ω désigne le volume réel du système. La probabilité que chaque état soit occupé est $f(E_k)$, la distribution de Fermi-Dirac. Ainsi, le nombre d'électrons par unité de volume Ω dans le volume $d\vec{k}$ autour de $\vec{k}$ est :

$$dn(\vec{k}) = \frac{1}{4\pi^3} f(E_k) d\vec{k} \quad E_k = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$$

Dans le cas d'un électron libre, $\vec{v} = \frac{\hbar \vec{k}}{m}$. Le nombre d'électrons dans un volume $d\vec{v}$ autour de $\vec{v}$ est le même que celui dans un volume $d\vec{k} = \left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 d\vec{v}$ autour de $\vec{k}$. Le nombre d'électrons par unité de volume Ω dans le volume $d\vec{v}$ de l'espace des vitesses autour de $\vec{v}$ est :

$$dn(\vec{v}) = \frac{2m^3}{h^3} f(E) d\vec{v}, \quad E = \frac{m \vec{v}^2}{2} \quad (5.9)$$

$n(v_z)$ s'obtient en intégrant l'équation (5.9) sur les composantes x et y , perpendiculaire à la direction de propagation des électrons.

$$n(v_z) = \frac{2m^3}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x dv_y f(E) \quad (5.10)$$

En utilisant des coordonnées polaires définies par :

$$\begin{cases} v_{\perp}^2 = v_x^2 + v_y^2 \\ E_{\perp} = \frac{mv_{\perp}^2}{2} \end{cases}$$

et comme $E = E_{\perp} + E_z$, l'intégrale de l'équation (5.10) s'écrit :

$$\begin{aligned} n(v_z) &= \frac{2m^3}{h^3} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{+\infty} v_{\perp} dv_{\perp} f(E) \\ &= \frac{4\pi m^2}{h^3} \int_0^{+\infty} dE_{\perp} f(E_{\perp} + E_z) \end{aligned} \quad (5.11)$$

En introduisant le résultat de l'équation (5.12) dans l'expression de N_1 , le nombre d'électrons passant de l'électrode 1 vers l'électrode 2 par unité de temps et de surface (équation (5.8)), on obtient :

$$N_1 = \frac{4\pi m}{h^3} \int_0^{E_m} dE_z T(E_z, V) \int_0^{+\infty} dE_{\perp} f(E_{\perp} + E_z)$$

L'expression du nombre d'électrons N_2 passant par effet tunnel de l'électrode 2 vers l'électrode 1 par unité de temps et de surface est obtenu de la même manière. La seule différence est l'écriture de la fonction de Fermi-Dirac sous l'effet d'un potentiel V positif appliqué sur l'électrode 2 par rapport à l'électrode 1. N_2 s'écrit :

$$N_2 = \frac{4\pi m}{h^3} \int_0^{E_m} dE_z T(E_z, V) \int_0^{+\infty} dE_{\perp} f(E_{\perp} + E_z + eV)$$

Le courant circulant à travers cette jonction tunnel planaire de surface A s'écrit :

$$\begin{aligned} I &= eA(N_1 - N_2) \\ &= \frac{4\pi mAe}{h^3} \int_0^{E_m} dE_z T(E_z, V) \int_0^{+\infty} dE_{\perp} \left(f(E_{\perp} + E_z) - f(E_{\perp} + E_z + eV) \right) \end{aligned}$$

On effectue un changement de variable pour transformer l'intégrale sur $E_\perp$ en une intégrale sur l'énergie totale E entre $[E_z, +\infty]$ ($E = E_\perp + E_z$).

$$I = \frac{4\pi m A e}{h^3} \int_0^{E_m} dE_z T(E_z, V) \underbrace{\int_{E_z}^{+\infty} dE \left(f(E) - f(E + eV) \right)}_{F(E_z)} \quad (5.12)$$

De plus, les énergies du système ϕ_L , ϕ_R et la tension appliquée V étant de l'ordre du volt, l'effet de la température à 4 K (soit 400 μeV) est négligeable. Les fonctions de Fermi-Dirac peuvent être remplacées par des fonctions Heavyside $\Theta(E)$.

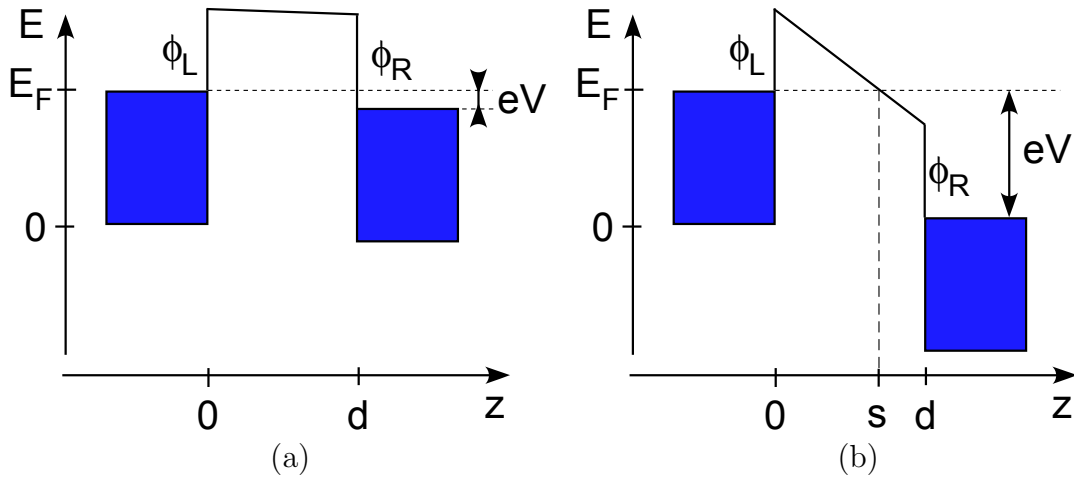


FIGURE 5.4 – Barrière trapézoïdale dans le cas de faible et de forte polarisation. (a) Barrière tunnel dans le cas d'une tension appliquée positive sur l'électrode de droite avec $eV \ll \phi_L, \phi_R$. (b) Barrière tunnel dans le cas d'une tension appliquée positive sur l'électrode de droite, avec $eV > \phi_R$. Un électron ayant une énergie E_z égale à l'énergie de Fermi E_F voit une barrière tunnel de largeur réduite, égale à s .

A partir de cette expression générale du courant, considérons maintenant les cas limites de faible et de forte polarisation.

- **Régime tunnel : $eV \ll \phi_L, \phi_R$**

Dans le cas de faible polarisation, la barrière tunnel est faiblement déformée (figure 5.4 (a)). Les électrons voient une barrière tunnel trapézoïdale de largeur d . En intégrant entre 0 et d dans l'expression de la transmission donnée par l'équation (5.7), celle-ci s'écrit :

$$T(E_z, V) = \exp \left[\sqrt{\frac{8m}{\hbar^2}} \frac{2d}{3(\Delta\phi + eV)} \left\{ (E_F - E_z + \tilde{\phi} - \Delta\phi/2 - eV)^{3/2} - (E_F - E_z + \tilde{\phi} + \Delta\phi/2)^{3/2} \right\} \right]$$

avec $\tilde{\phi} = \frac{\phi_L + \phi_R}{2}$ la valeur moyenne des énergies d'extraction et $\Delta\phi = \phi_L - \phi_R$ leur différence. Dans le cas où $\Delta\phi$ et eV sont petits devant $(E_F - E_z + \tilde{\phi})$, un développement limité au premier ordre de l'équation précédente donne :

$$T(E_z, V) = \exp \left[-d\sqrt{\frac{8m}{\hbar^2}} \sqrt{E_F - E_z + \tilde{\phi}} \right]$$

Pour de faibles tensions et à température nulle, l'intégrale $F(E_z)$ sur E vaut :

$$\begin{cases} F(E_z) = eV & \text{si } E_z \leq E_F - eV \\ F(E_z) = 0 & \text{si } E_z > E_F - eV \end{cases}$$

L'énergie maximale de la composante selon z est alors $E_m = E_F - eV$ dans la première intégrale de l'équation (5.12). Ainsi en utilisant ces considérations et le calcul de la transmission de l'équation (5.7), l'équation (5.12) devient :

$$\begin{aligned} I(V) &= eV \frac{4\pi m A e}{h^3} \int_0^{E_F - eV} dE_z \exp \left[-d\sqrt{\frac{8m}{\hbar^2}} \sqrt{E_F - E_z + \tilde{\phi}} \right] \\ I(V) &= \frac{A V e^2}{h^2} \frac{\sqrt{2m}}{d} \left[\left(\frac{\hbar}{2d\sqrt{2m}} + \sqrt{\tilde{\phi} + eV} \right) e^{-\frac{2d\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\tilde{\phi} + eV}} \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{\hbar}{2d\sqrt{2m}} + \sqrt{\tilde{\phi} + E_F} \right) e^{-\frac{2d\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\tilde{\phi} + E_F}} \right] \end{aligned}$$

Le second terme entre les crochets est négligeable devant le premier car $E_F \gg eV, \tilde{\phi}$. Dans le premier terme, $\frac{\hbar}{2d\sqrt{2m}} \ll \sqrt{\tilde{\phi} + eV}$ et $eV \ll \tilde{\phi}$. L'expression du courant se simplifie et devient :

$$I(eV \ll \tilde{\phi}) = \frac{A V e^2}{h^2} \frac{\sqrt{2m\tilde{\phi}}}{d} \exp \left[-\frac{2d\sqrt{2m\tilde{\phi}}}{\hbar} \right] \quad (5.13)$$

On retrouve ici la même expression que dans l'approximation de Simmons [8]. Pour des tensions très faibles devant les énergies d'extraction des électrodes, l'évolution du courant est linéaire en fonction de V . C'est le régime tunnel. On définit alors la conductance tunnel à tension nulle :

$$G_T(eV \ll \tilde{\phi}) = \frac{A e^2}{h^2} \frac{\sqrt{2m\tilde{\phi}}}{d} \exp \left[-\frac{2d\sqrt{2m\tilde{\phi}}}{\hbar} \right] \quad (5.14)$$

- **Régime d'émission de champ : $eV > \phi_L, \phi_R$**

Dans le cas d'une polarisation élevée par rapport aux énergies d'extraction

ϕ_L, ϕ_R , la barrière tunnel est fortement déformée (figure 5.4 (b)). Les électrons participant à la conduction ne voient plus une barrière trapézoïdale mais une barrière trigonale, de largeur réduite s qui dépend de l'énergie E_z . En écrivant $U(z, V) = E_z$, on obtient avec l'équation (5.6) :

$$s = d \cdot \frac{E_F + \phi_L - E_z}{\phi_L - \phi_R + eV}$$

Je me place dans le cas d'une tension V positive et $eV > \phi_R$. L'intégrale de l'équation (5.7) entre 0 et s donne :

$$T(E_z, V) = \exp \left[-\sqrt{\frac{8m}{\hbar^2}} \frac{2d}{3(\phi_L - \phi_R + eV)} (E_F + \phi_L - E_z)^{3/2} \right]$$

La largeur de la barrière tunnel vue par les électrons diminue lorsque l'énergie des électrons E_z se rapproche de l'énergie de Fermi (figure 5.4 (b)). La dépendance de la transmission en fonction de la largeur de la barrière étant exponentiellement décroissante, il est raisonnable de ne considérer que les électrons d'énergie proche de E_F , pour lesquels la largeur de la barrière tunnel est minimale. Ce sont eux qui participent majoritairement à la conduction. De ce fait, on peut faire l'hypothèse que $(E_F - E_z) \ll \phi_L$. Alors l'équation précédente devient :

$$T(E_z, V) = \exp \left[-\sqrt{\frac{8m}{\hbar^2}} \frac{2d\phi_L^{3/2}}{3(\phi_L - \phi_R + eV)} \right] \exp \left[-\sqrt{\frac{8m}{\hbar^2}} \frac{d}{\phi_L - \phi_R + eV} (E_F - E_z) \sqrt{\phi_L} \right]$$

Du fait de la forte asymétrie de la barrière, on peut négliger le courant de la gauche vers la droite (électrode 2 vers 1). Dans ce cas :

$$F(E_z) = \int_{E_z}^{+\infty} dE f(E)$$

$$\begin{cases} F(E_z) = E_F - E_z & \text{si } E_z \leq E_F \\ F(E_z) = 0 & \text{si } E_z > E_F \end{cases}$$

Le courant s'exprime alors :

$$I = \frac{4\pi m A e}{h^3} \exp \left[-\sqrt{\frac{8m}{\hbar^2}} \frac{2d\phi_L^{3/2}}{3(\phi_L - \phi_R + eV)} \right] \int_0^{E_F} dE_z (E_F - E_z) \exp \left[-\sqrt{\frac{8m}{\hbar^2}} \frac{d\sqrt{\phi_L}}{\phi_L - \phi_R + eV} (E_F - E_z) \right]$$

En intégrant entre $[-\infty, E_F]$ et en supposant que $eV \gg \phi_L - \phi_R$, le courant se simplifie :

$$I = \frac{A e^3 V^2}{8\pi \hbar d^2 \phi_L} \exp \left[-\sqrt{\frac{8m}{\hbar^2}} \frac{2d\phi_L^{3/2}}{3eV} \right] \quad (5.15)$$

Cette expression montre que, pour des fortes polarisations appliquées entre les électrodes, le logarithme du rapport entre le courant et la tension au carré est proportionnel à l'inverse de la tension :

$$\ln[I/V^2] \propto 1/V \quad eV \gg \phi \quad (5.16)$$

Ce régime est couramment appelé le régime d'émission de champ ou régime Fowler-Nordheim. Dans une représentation du même nom, ayant pour ordonnée $\ln[I/V^2]$ et pour abscisse $1/V$, ce régime est caractérisé par une évolution linéaire.

5.1.3 Transport à travers un seul canal de conduction

Dans le paragraphe précédent, j'ai considéré les électrodes comme étant des plans "infinis" de surface A en vis-à-vis. La distance caractéristique des électrodes selon les axes x et y est notée L (figure 5.5 (a)). Si $L \gg \lambda_F$, où λ_F est la longueur d'onde des électrons à l'énergie de Fermi, alors l'énergie $E_\perp = E_x + E_y$ est un continuum. Le schéma de la figure 5.5 (a) montre les états occupés en bleu en fonction de l'énergie E et de leur vecteur d'onde k_z (z étant la direction de propagation des électrons). Un potentiel eV est appliqué sur l'électrode de droite. Les électrons pouvant participer à la conduction tunnel à température nulle ont une énergie comprise entre E_F et $E_F - eV$ dépendant continuellement du vecteur d'onde k_z . Si maintenant on considère des électrodes dont l'extrémité présente une taille réduite W de l'ordre de la longueur d'onde de Fermi (figure 5.5 (b)), alors les électrons sont confinés dans ces directions. En prenant des conditions aux limites périodiques, k_x et k_y sont quantifiés :

$$k_x = \frac{n\pi}{W} \quad n \in \mathbb{N}$$

$$k_y = \frac{m\pi}{W} \quad m \in \mathbb{N}$$

L'énergie E est aussi quantifiée :

$$E = E_z + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mW^2}(n^2 + m^2) = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mW^2} N^2 \quad N^2 = n^2 + m^2$$

La figure 5.5 (b) est le schéma énergétique des électrodes et de la barrière tunnel selon la direction z . Les niveaux électroniques occupés correspondent à des énergies décrites par des suites de paraboles en fonction de k_z . L'énergie de Fermi fixe le nombre de paraboles N caractérisant ces états occupés. Ce nombre représente le nombre de modes propagatifs du système. On peut l'estimer en stipulant que l'énergie de Fermi est comprise entre l'énergie du mode N et celle du mode $N + 1$ à $k_z = 0$:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{W} N \right)^2 < \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} < \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{W} (N+1) \right)^2$$

$$N \sim \left(\frac{2W}{\lambda_F} \right)^2 \quad (5.17)$$

Les électrodes peuvent alors être vues comme des guides d'onde propageant N

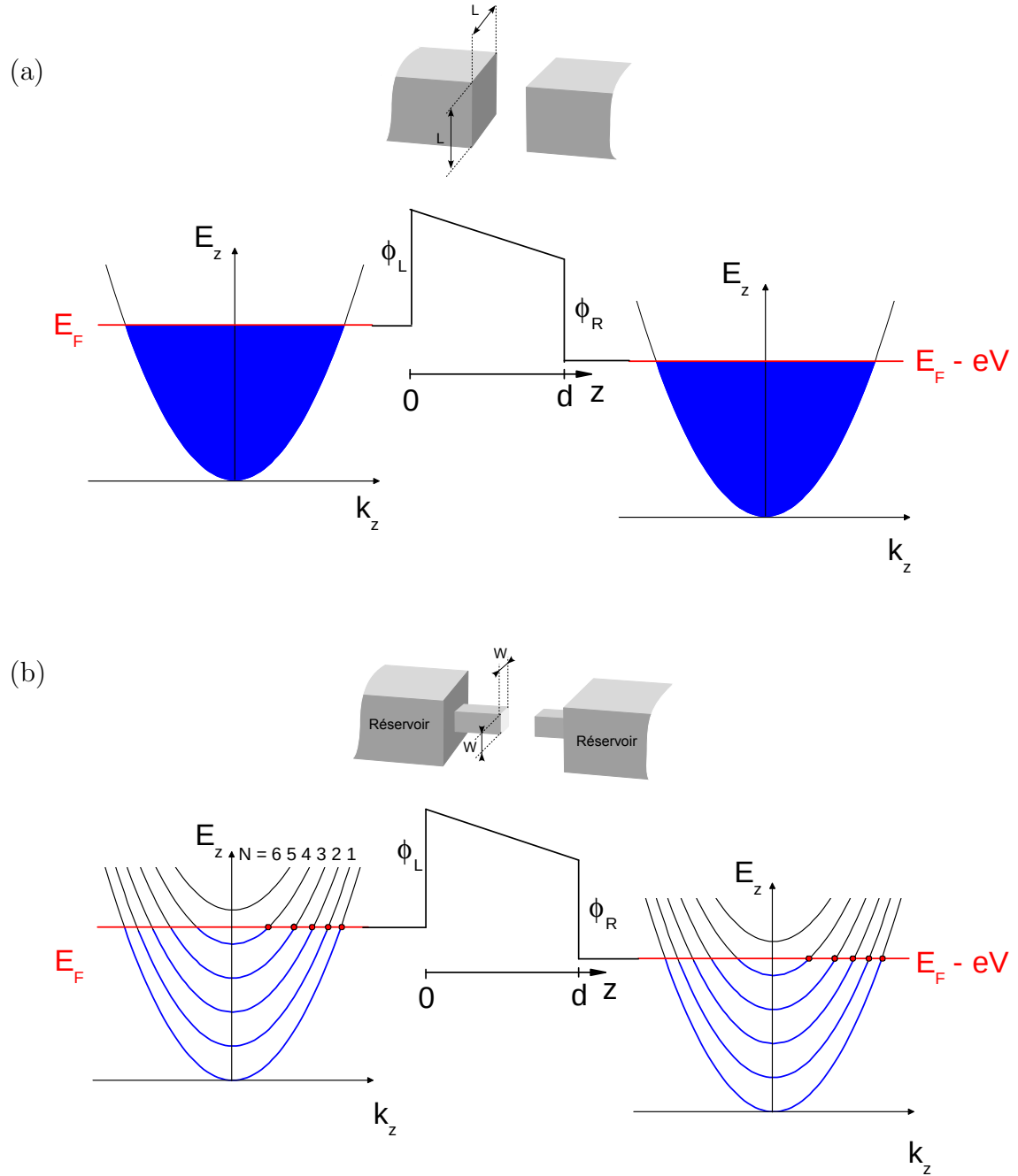


FIGURE 5.5 – Diagramme énergétique du modèle de jonction planaire et unidimensionnel

Représentation des états occupés en bleu et des états libres dans le cas d'un modèle de jonction planaire et d'un modèle à une dimension. (a) Les électrodes ont une taille caractéristique L , grande devant la longueur d'onde de Fermi λ_F . Les états occupés forment un continuum dans la représentation $\{E, k_z\}$. (b) Les électrodes ont une taille caractéristique W , de l'ordre de λ_F . Du fait du confinement de la fonction d'onde dans les directions x et y , les états occupés forment une suite de paraboles dans la représentation $\{E, k_z\}$.

modes. Pour décrire le transport électronique dans ce régime, on utilise le formalisme de Landauet-Büttiker [11]. L'expression de la caractéristique courant/tension est :

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_0^\infty dE \left(f_L(E) - f_R(E) \right) \times \sum_{i=1}^N T_i(E, V) \quad (5.18)$$

Cette expression est valable pour des électrons libres ne faisant intervenir que des processus élastiques. Les électrodes sont modélisées par une somme sur les modes i transmis à travers la barrière avec une probabilité $T_i(E, V)$. Ces électrodes se comportent comme des injecteurs parfaits d'électrons et des absorbeurs parfaits d'électrons. Si la largeur des électrodes est réduite, il ne subsiste qu'un seul canal de conduction. L'expression 5.18 se simplifie et devient :

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_0^\infty dE \left(f(E) - f(E + eV) \right) T(E, V) \quad (5.19)$$

Dans notre cas, la probabilité de transmission $T(E, V)$ est donnée par la probabilité de passage à travers la barrière de potentiel (équation (5.7)). De plus, en remplaçant la somme sur i de l'expression 5.18 par une somme sur la composante du vecteur d'onde $k_\perp$ perpendiculaire à la direction de propagation z dans le cas d'électrons libres ($A = W^2$, avec $W \gg \lambda_F$), on retrouve l'équation (5.12). Bien évidemment, les limites de faible tension et de forte tension appliquée à une barrière tunnel trapézoïdale donne les mêmes comportements que dans le cas du modèle de jonction planaire.

5.2 Résultats expérimentaux

5.2.1 Caractérisation des nanogaps

Les résultats et discussions de cette section ont été soumis à PRB [12]. Les nanogaps sont réalisés par électromigration à partir d'un nanofil continu d'or à 300 K (cf. section 2.2.2). La caractérisation du nanogap formé est réalisée à 4 K. Une première analyse des asymptotes de la courbe $I(V)$ permet de vérifier sa compatibilité avec un transport tunnel. Nous avons vu qu'un transport d'électrons à travers une barrière tunnel présente un régime linéaire à basse tension et un régime exponentiel à forte tension. Dans une représentation de $\ln(I/V^2)$ en fonction de $1/V$, représentation dite de Fowler-Nordheim, la séparation de ces deux régimes est marquée par la présence d'un minimum. La figure 5.6 présente les mesures obtenues sur l'échantillon Nano1 dans cette représentation. Pour des tensions appliquées négatives, on distingue deux comportements : un comportement linéaire à forte tension (faible valeur de $1/V$) et un comportement logarithmique à faible tension (forte valeur de $1/V$). Le régime linéaire correspond au régime d'émission de champ, quand $|eV| > \phi_L$. La pente ne dépend que de deux paramètres : d et ϕ_L (équation (5.15)). Le régime non linéaire dans cette représentation correspond au régime tunnel, où $|eV| \ll \phi_L$. Il est caractérisé par une résistance tunnel mesurée à $R_T = 125 \text{ M}\Omega$. Pour les tensions positives, on ne distingue pas le régime d'émission de champ. Ceci indique que la tension

maximale explorée est inférieure à l'énergie d'extraction de l'électrode de droite ϕ_R . Ainsi une première analyse de nos données nous indique que l'allure globale de la caractéristique courant-tension est compatible avec un transport tunnel à travers une barrière trapézoïdale de hauteur ϕ_R à droite supérieure à la hauteur à gauche ϕ_L .

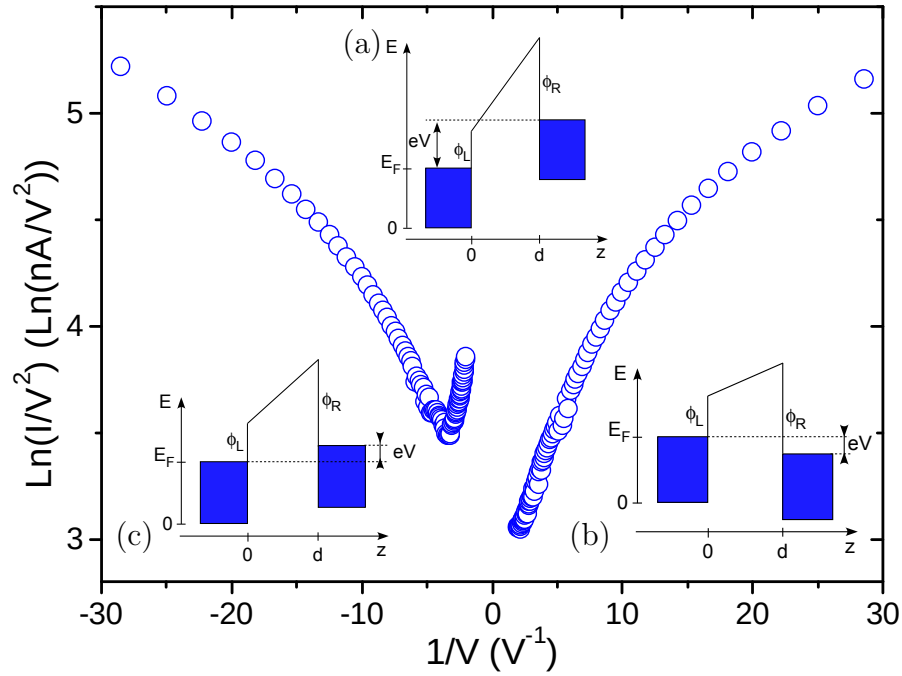


FIGURE 5.6 – Représentation Fowler-Nordheim de la caractéristique courant-tension d'un nanogap.

Les points correspondent au nanogap Nano1 présenté sur la figure 5.2. Dans cette représentation, on trace le logarithme népérien du courant sur la tension au carré en fonction de l'inverse de la tension. En inset : forme de la barrière tunnel pour différentes tensions V . (a) Barrière trapézoïdale pour une polarisation $V < 0$ avec $|eV| > \phi_L$. (b) Barrière trapézoïdale pour une polarisation $V > 0$ avec $eV < \phi_R$. (c) Barrière trapézoïdale pour une polarisation $V < 0$ avec $|eV| < \phi_L$.

Ne connaissant pas la géométrie locale des électrodes, on va envisager les deux modèles présentés précédemment : un modèle tunnel à travers un seul canal de conduction et un modèle de conduction tunnel à travers un grands nombres de canaux moyennés sur une surface A . Pour différencier ces deux modèles, il faudrait connaître la forme locale des électrodes au niveau du nanogap et comparer leur taille caractéristique à la longueur d'onde de Fermi de l'or². Une observation au microscope électronique en transmission du nanogap n'est pas possible à cause de la présence du substrat en silicium. Il faut alors se référer aux mesures électriques. J'ai montré que lors du processus d'électromigration contrôlé (section 2.2.2), la conductance du nanofil évolue par saut juste avant sa cassure. Ceci indique que la conduction se fait à travers quelques canaux de conduction, donc que la taille du nanofil d'or est de l'ordre de λ_F juste avant la formation du nanogap. Il est raisonnable

2. λ_F est de l'ordre de l'angström dans les métaux.

de penser que, lors du refroidissement de 300 K (température à laquelle est réalisée l'électromigration) à 4 K (température des mesures électriques), la structure du nanogap change peu. Cet argument irait dans le sens d'un modèle de conduction tunnel à travers un faible nombre de canaux de conduction. Cependant des mesures de la conductance tunnel à tension nulle au cours du refroidissement ont montré une diminution de celle-ci. Cette observation indique un réarrangement atomique au niveau du nanogap. Dans ce cas, on ne peut pas négliger l'hypothèse de transport à travers de nombreux canaux de conduction.

L'avantage du modèle $1D$ est qu'il ne fait intervenir que trois paramètres, les paramètres géométriques de la barrière tunnel d , ϕ_L et ϕ_R . Chacun d'entre eux influence de manière différente l'allure de la courbe $I(V)$ du nanogap. Les énergies d'extraction jouent sur la tension à appliquer pour entrer dans le régime d'émission de champ. L'ensemble des trois paramètres détermine la résistance tunnel du nanogap à tension nulle. Ainsi, on ne trouve qu'un seul jeu de paramètres permettant d'ajuster l'ensemble des données. Le modèle de jonction planaire fait intervenir un quatrième paramètre A , l'aire effective de la surface de la jonction planaire traversée par les électrons participant au courant tunnel. Ce paramètre intervient dans l'expression du courant comme un pré-facteur de l'exponentielle. Il a peu d'impact sur la forme générale de la courbe $I(V)$. Il est possible de trouver plusieurs jeux de paramètres $\{\phi_L, \phi_R, d, A\}$ qui semblent ajuster de la même manière la caractéristique $I(V)$, pour lesquels $\{\phi_L, \phi_R, d\}$ varient peu tandis que A varie de plusieurs ordres de grandeur en raison de la dépendance linéaire en A et exponentielle en $\{\phi_L, \phi_R, d\}$. En réalité, un autre paramètre est caché dans l'expression de la probabilité de transmission $T(E, V)$: la masse effective de l'électron dans l'isolant. Dans nos échantillons, les caractéristiques $I(V)$ mesurées ne dépendant pas du substrat isolant utilisé, il semble que l'électron tunnelle dans le vide et non dans l'isolant. Une preuve expérimentale supplémentaire allant dans ce sens sera donnée dans la section 5.2.2.

L'analyse quantitative du transport tunnel à travers le nanogap se fait par résolution numérique de l'équation du courant en fonction de la tension présentée dans la section précédente (équation (5.12) pour le modèle de jonction planaire et équation (5.19) pour le modèle $1D$). L'ajustement de la caractéristique $I(V)$ se fait par une méthode itérative de minimisation de l'écart quadratique moyen χ^2 de l'ajustement obtenu par rapport aux données expérimentales. Afin de prendre en compte tout les points de la même manière, deux options ont été envisagées. La première approche est de faire l'ajustement sur les données $I(V)$. Dans cette représentation, l'ordonnée varie sur plusieurs ordres de grandeur. Pour ne pas favoriser les points à fort courant, une erreur relative de 10% a été ajoutée sur chaque point. La seconde approche est de faire la procédure de minimisation du χ^2 en représentation Fowler-Nordheim. Dans ce cas, les valeurs d'ordonnée ne varient que de quelques unités. Ces deux procédures donnent le même ajustement illustré sur la figure 5.7, pour les données de Nano1. L'ajustement avec le modèle $1D$ est représenté par la ligne continue rouge et celui avec le modèle de jonction planaire par la ligne continue noire. Les paramètres d'ajustement sont :

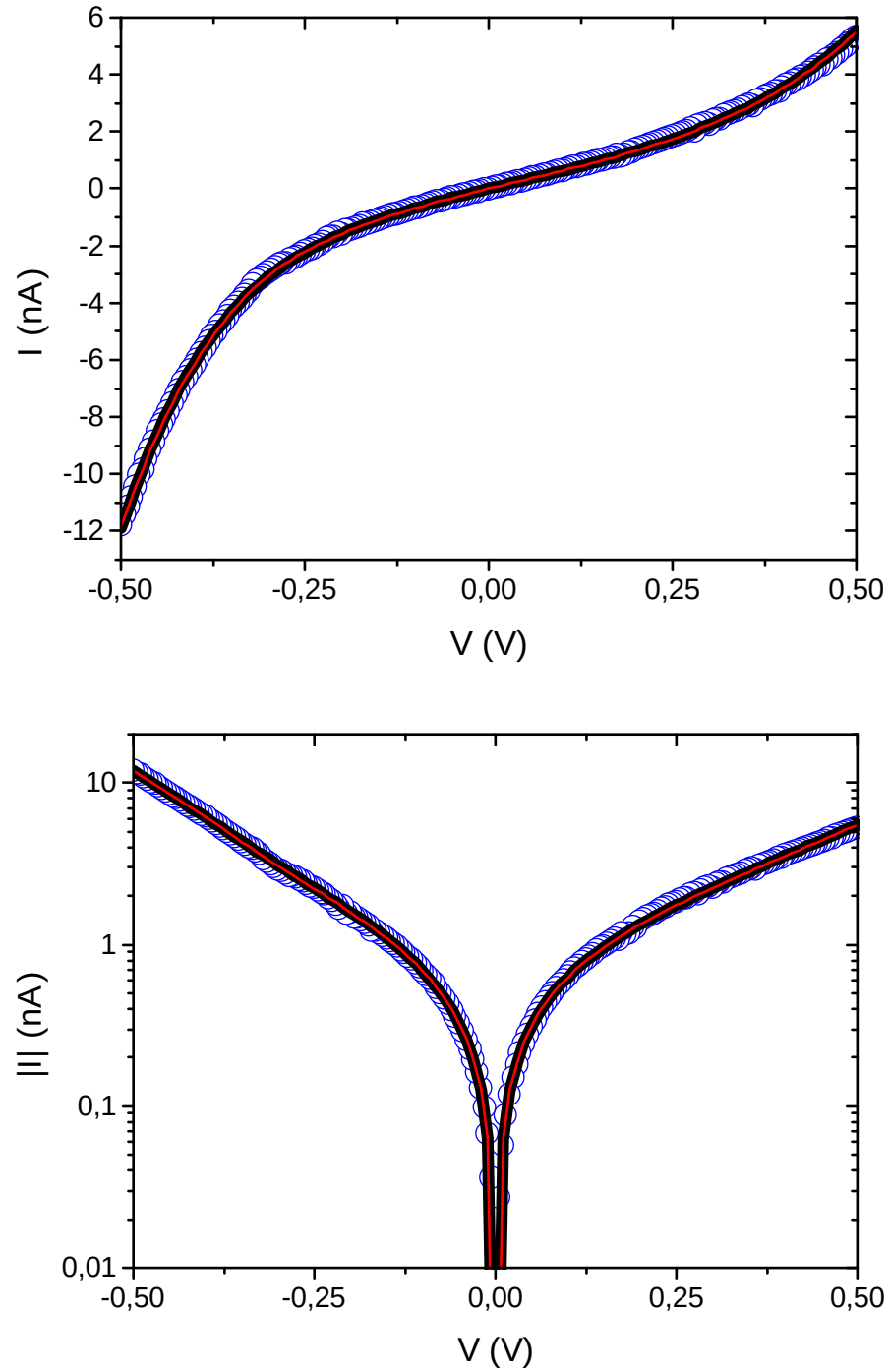


FIGURE 5.7 – Ajustement des données expérimentales de Nano1 par un modèle $1D$ et de jonction planaire

Représentation en échelle linéaire (en haut) et en échelle Log (en bas) du courant en fonction de la tension de Nano1 (cercles ouverts bleus), de l'ajustement par le modèle de jonction planaire (ligne continue noire) et de l'ajustement par le modèle $1D$ (ligne continue rouge). Les paramètres d'ajustement sont pour le modèle $1D$: $d = 1,18$ nm, $\phi_L = 0,29$ eV, $\phi_R = 0,95$ eV et pour le modèle de jonction planaire : $d = 1,31$ nm, $\phi_L = 0,23$ eV, $\phi_R = 1,00$ eV, $A = 10$ nm².

$$\text{Modèle 1D} \left\{ \begin{array}{l} d = (1,18 \pm 0,01) \text{ nm} \\ \phi_L = (0,29 \pm 0,01) \text{ eV} \\ \phi_R = (0,95 \pm 0,01) \text{ eV} \\ \chi^2 = 6,2 \cdot 10^{-4} \end{array} \right. \quad \text{Modèle planaire} \left\{ \begin{array}{l} d = (1,31 \pm 0,01) \text{ nm} \\ \phi_L = (0,23 \pm 0,01) \text{ eV} \\ \phi_R = (1,00 \pm 0,01) \text{ eV} \\ A = 10 \text{ nm}^2 \\ \chi^2 = 6,0 \cdot 10^{-4} \end{array} \right.$$

On constate que les deux modèles ajustent parfaitement les données expérimentales sur trois ordres de grandeur du courant. Les valeurs de χ^2 sont quasiment identiques. Les paramètres de la barrière tunnel sont sensiblement équivalents pour les deux modèles. La largeur de la barrière tunnel est légèrement supérieure au nanomètre. Les énergies d'extraction sont différentes pour l'électrode de droite et pour l'électrode de gauche et sont très inférieures à l'énergie d'extraction de l'or massif égale à 5 eV. Ces faibles valeurs indiquent que les propriétés de conduction locales ne sont pas reliées aux propriétés de l'or massif mais caractérisent les propriétés de surface des électrodes. Les énergies d'extraction estimées dépendent de la forme des électrodes, donc de l'échantillon. La plus faible valeur de ϕ correspond à l'électrode la plus fine³, là où le champ électrique est le plus fort à cause de l'effet de pointe, facilitant l'extraction des électrons. De plus, Bagus et al [13] ont montré que l'énergie d'extraction d'une électrode métallique peut être réduite de manière importante par l'adsorption d'impuretés sur la surface du métal. Dans la même idée, des études effectuées sur le tungstène ont montrées que la présence de dipôles électriques à la surface du matériau peut réduire d'un facteur 2 l'énergie d'extraction des électrons. Dans la référence [14], un dépôt de yttrium sur du tungstène permet de diminuer l'énergie d'extraction du tungstène de 4,6 eV à 2 eV. Ceci va dans le sens d'une forte dépendance de l'énergie d'extraction avec l'état de surface de l'électrode métallique. Ce paramètre doit être considéré comme un paramètre phénoménologique, dépendant de l'échantillon, qui ne peut être comparé à la valeur de l'énergie d'extraction de l'or massif. Cette hypothèse est renforcée par le fait que tous les échantillons que nous avons mesurés ont montré une valeur moyenne de $\phi < 1$ eV (chapitre 7).

Les incertitudes sur d et ϕ sont respectivement 0,01 nm et 0,01 eV. Ces valeurs peuvent paraître très faibles mais, de par la dépendance exponentielle du courant par rapport à ces paramètres, un changement de 0,01 nm, ou de 0,01 eV, sur d ou ϕ , implique une modification visible sur la courbe obtenue. Par contre, l'incertitude sur l'aire est nettement plus importante. Il est possible d'obtenir des courbes d'ajustement non distinguables de celles présentées sur la figure 5.7 avec des aires A comprises entre 1 nm² et 10⁶ nm²⁴. Cependant le χ^2 est plus important quand l'aire augmente. Pour estimer l'aire A , on peut le restreindre à des valeurs raisonnables. Ce paramètre doit être compatible avec un modèle tunnel à travers de nombreux canaux de conduction. En fixant comme limite inférieure un seul canal de conduction,

3. Dans la section 2.2.2, j'ai montré que le processus d'électromigration contrôlé aboutit à une asymétrie des électrodes. Le sens d'injection des électrons lors de ce processus donne le sens de migration des atomes d'or. Ces atomes partent de l'électrode la plus fine pour aller vers l'autre.

4. Les autres paramètres correspondant aux caractéristiques de la barrière tunnel (s , ϕ_L et ϕ_R) sont changés pour minimiser le χ^2 .

$N = 1$, on trouve une aire minimale de :

$$A_{min} = \frac{N\lambda_F^2}{4} \sim 0,1 \text{ nm}^2$$

Une valeur maximale est donnée par l'image du nanogap prise au microscope électronique à balayage (MEB) après son réchauffement de 4 K à 300 K. En mesurant sa largeur maximale W_{max} et en prenant l'épaisseur d'or déposé lors de la fabrication du nanofil $H = 20 \text{ nm}$, on obtient une aire maximale :

$$A_{max} = W_{max} \times H \sim 100 - 2000 \text{ nm}^2 \quad \text{selon les échantillons}$$

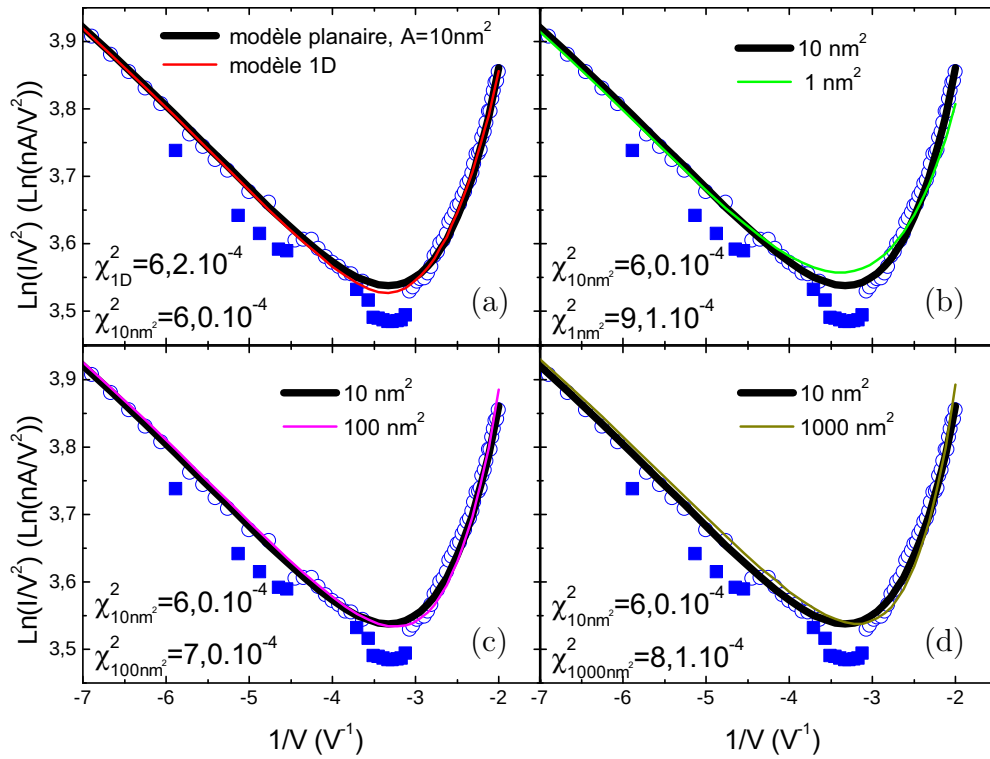


FIGURE 5.8 – Influence de l'aire A sur la qualité de l'ajustement des données en représentation Fowler-Nordheim

Les données expérimentales de Nano1 sont représentées par des marques bleues en représentation Fowler-Nordheim, autour du minimum pour des tensions négatives. Deux états, correspondant à deux configurations du nanogap, sont distingués par des cercles pleins et des carrés pleins bleus. (a) Meilleurs ajustements obtenus avec le modèle 1D (ligne continue rouge) et avec le modèle de jonction planaire (ligne continue noire) (pour les paramètres d'ajustement, voir la figure 5.7). Les autres graphiques comparent le meilleur ajustement planaire obtenu avec une aire $A = 10 \text{ nm}^2$ à d'autres ajustements obtenus pour des aires comprises entre $[1 \text{ nm}^2; 1000 \text{ nm}^2]$. (b) $A = 1 \text{ nm}^2$, (c) $A = 100 \text{ nm}^2$, (d) $A = 1000 \text{ nm}^2$.

Pour distinguer les meilleurs ajustements obtenus avec des aires A comprises dans cet intervalle $[A_{min}; A_{max}]$, on utilise les données en représentation Fowler-Nordheim

autour du minimum. Cette région est la plus sensible à la forme de la barrière tunnel et donc la plus sensible aux paramètres d'ajustement. La figure 5.8 montre les différents ajustements obtenus, en se focalisant sur de cette région. Les données expérimentales de Nano1, représentées par des marques bleues, présentent deux tendances différentes correspondant à deux configurations du nanogap (atome oscillant entre deux positions de stabilité). Les carrés bleus, ne suivant pas l'allure générale décrite par les cercles bleus, ne sont pas pris en compte dans la procédure d'ajustement. Seuls les cercles bleus, correspondant à la même configuration du nanogap, sont utilisés. La figure 5.8 (a) présente les meilleurs ajustement trouvés dans le cas d'un modèle 1D (ligne continue rouge) et dans le cas du modèle de jonction planaire (ligne épaisse noire). Ce sont les mêmes ajustements que ceux de la figure 5.7. Les autres graphiques de la figure 5.8 comparent le meilleur ajustement obtenu avec une aire de 10 nm² et ceux obtenus avec une aire de 1 nm² (graphique (b)), de 100 nm² (graphique (c)) et de 1000 nm² (graphique (d)). On voit clairement une différence entre l'ajustement à 1 nm² et le meilleur ajustement à 10 nm² au niveau du minimum. La comparaison avec les aires de 100 nm² et 1000 nm² est moins évidente. Cependant, on constate que plus on augmente l'aire, plus la position du minimum se décale vers des valeurs de $1/V$ proche de 0, ne correspondant plus au minimum des données expérimentales. De plus, les valeurs de χ^2 liées à ces ajustements sont différentes (figure 5.8). La comparaison entre l'ajustement 1D et l'ajustement planaire se fait avec des jeux de paramètres donnant une valeur de χ^2 comparable, indiquant que les deux ajustements passent de la même manière par les points expérimentaux. La même analyse détaillée a été effectuée sur 5 autres nanogaps formés par électromigration contrôlée, ayant présenté des sauts de conductance lors de la dernière rampe de tension appliquée. La figure 5.9 compare le meilleur ajustement obtenu avec le modèle 1D et celui obtenu avec le modèle de jonction planaire pour ces 5 échantillons. Aucune distinction n'est possible entre ces deux modèles.

Le tableau 5.1 résume les paramètres d'ajustement du meilleur ajustement 1D et du meilleur ajustement planaire pour les six échantillons présentés. Ces nanogaps ont été choisis pour montrer la validité de mon approche de caractérisation sur une gamme de résistance tunnel variant sur trois ordres de grandeur, de 125 M Ω à 185 G Ω . Les paramètres obtenus pour un même nanogap avec ces deux modèles sont similaires à 10% près. Il est remarquable que, pour la majorité des échantillons, le meilleur ajustement avec le modèle de jonction planaire corresponde à une aire de 10 nm². Ceci traduit la reproductibilité de la fabrication des nanogaps par le processus d'électromigration contrôlé développé lors de ma thèse. Bien qu'on ne puisse pas distinguer clairement si la géométrie des nanogaps formés se rapproche plus d'un système régi par un transport à travers un seul canal de conduction ou à travers de nombreux canaux, la largeur de la barrière tunnel est déterminée à 10% près. Cette caractérisation donne une idée précise de l'espace libre pour la molécule à déposer. Il faut bien remarquer que l'analyse aussi poussée de la qualité de l'ajustement nécessite une large échelle en tension de la caractéristique $I(V)$. Seule l'étude du régime tunnel et du régime d'émission de champ aboutit sans ambiguïté à un jeu de paramètres ϕ_L , ϕ_R et d . L'étude d'un seul de ces deux régimes donne uniquement une relation entre ces paramètres [15].

La comparaison entre les deux modèles présentés est faite en considérant la

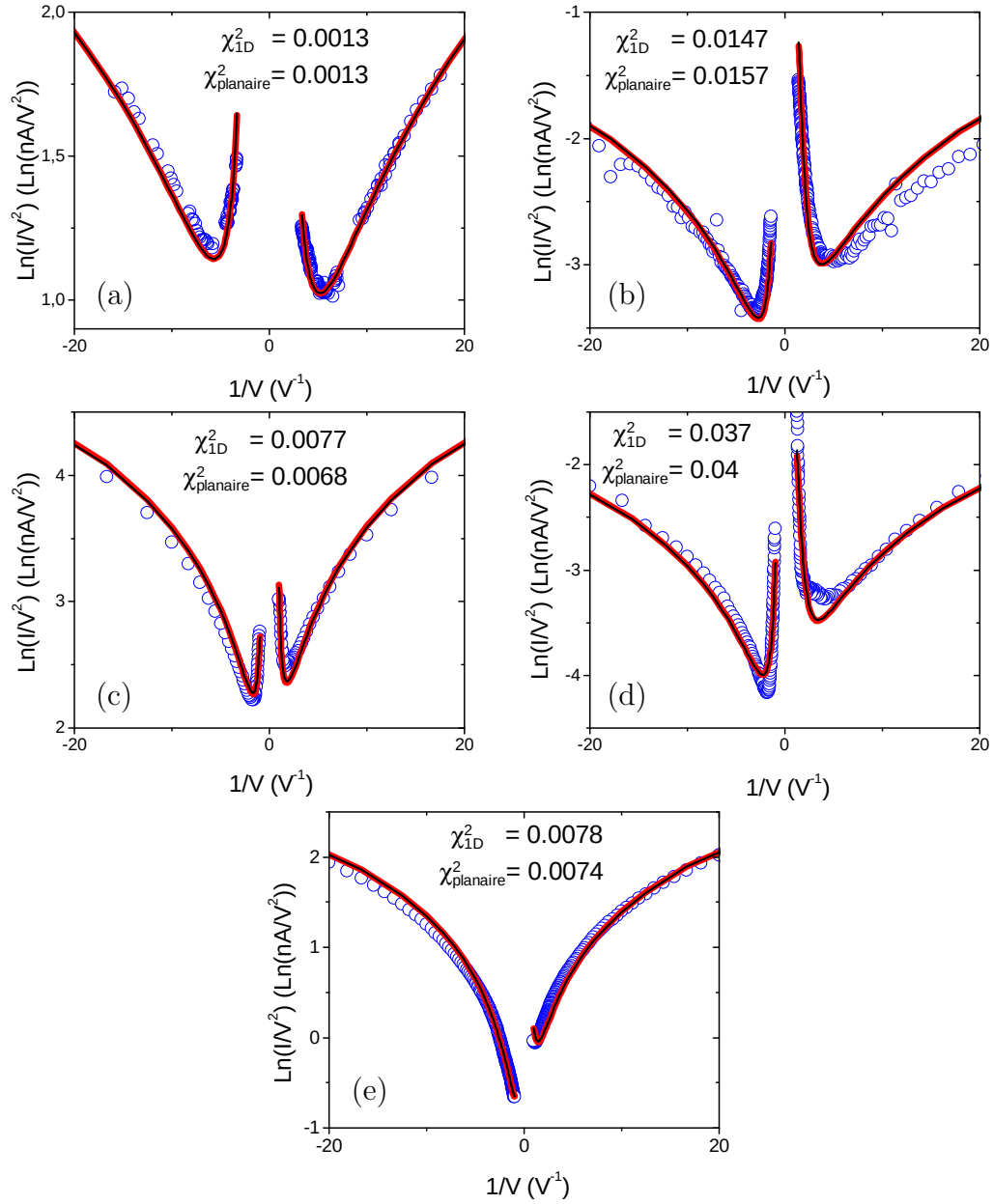


FIGURE 5.9 – Comparaison entre l'ajustement avec le modèle 1D et le modèle de jonction planaire pour 5 échantillons

Tracé du meilleur ajustement 1D et de l'ajustement planaire donnant le même χ^2 pour les échantillons Nano2 (figure (a)), Nano3 (figure (b)), Nano4 (figure (c)), Nano5 (figure (d)), Nano6 (figure (e)). Pour les paramètres d'ajustement, se référer au tableau 5.1.

Échantillon	R_T ($G\Omega$)	modèle	ϕ_L (eV)	ϕ_R (eV)	d (nm)	A (nm^2)
Nano1	0.125	1D	0.29	0.95	1.18	10
		planaire	0.23	1.00	1.31	
Nano2	0.3	1D	1.06	0.79	1.01	10
		planaire	1.07	0.78	1.15	
Nano3	2	1D	3.71	0.51	0.84	10
		planaire	3.97	0.40	0.95	
Nano4	3	1D	0.29	0.41	2.04	10
		planaire	0.27	0.39	2.14	
Nano5	140	1D	1.24	0.35	1.79	10
		planaire	1.25	0.31	1.88	
Nano6	185	1D	1.56	0.36	1.67	10
		planaire	1.42	0.24	1.65	

TABLE 5.1 – Récapitulatif des ajustements obtenus avec le modèle tunnel 1D et avec le modèle de jonction planaire pour 6 nanogaps

Chaque nanogap est caractérisé par sa résistance tunnel R_T exprimée en $G\Omega$. Les échantillons présentés ont une résistance tunnel variant sur 3 ordres de grandeur. Ce tableau donne les valeurs de paramètres correspondant au meilleur ajustement dans le cas d'un modèle tunnel 1D et dans le cas d'un modèle tunnel planaire.

barrière tunnel la plus simple possible, la barrière trapézoïdale. Un raffinement possible est d'observer l'influence de la force image sur ces résultats. Le problème de la force image est un problème d'électrodynamique classique qui considère le potentiel développé par une charge ponctuelle, ou une distribution de charge, à l'interface d'une surface métallique. Cet effet est d'autant plus fort que la particule chargée est proche de l'électrode. Le calcul du potentiel image associé à un électron face à un plan infini est facile grâce à des considérations de symétrie. On peut montrer que ce problème est équivalent à l'interaction électrostatique entre l'électron et une particule fictive de charge opposée symétrique par rapport au plan conducteur. Dans le cas d'une géométrie de jonction tunnel planaire, l'expression du potentiel de la barrière tunnel est modifiée par ce potentiel image et vaut [8] :

$$U(z, V) = E_F + \phi_L - (\phi_L - \phi_R + eV) \frac{z}{d} - \frac{e}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left[\frac{1}{2z} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{nd}{(nd)^2 - z^2} - \frac{1}{nd} \right) \right] \quad (5.20)$$

ϵ_r est la permittivité relative du milieu séparant les deux électrodes. La force image modifie considérablement la forme de la barrière tunnel. A paramètres ϕ_L , ϕ_R et d identiques, la hauteur et la largeur de la barrière de potentiel sont réduites par rapport à la barrière trapézoïdale (figure 5.10).

Dans les nanogaps réalisés, deux arguments appuient la prise en compte de la force image. Premièrement, les électrodes sont séparées de 1 – 2 nm, rendant l'interaction entre l'électron tunnelant à travers la barrière et les électrodes important. Deuxièmement, la potentiel image est inversement proportionnel à la permittivité diélectrique relative du matériau isolant séparant les électrodes. L'influence d'un

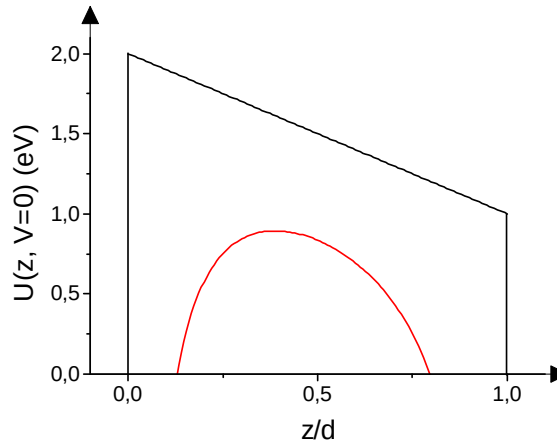


FIGURE 5.10 – Effet de la force image sur la forme de la barrière tunnel

Comparaison entre une barrière tunnel trapézoïdale décrite par l'équation (5.6), avec $\phi_L = 2$ eV, $\phi_R = 1$ eV et $d = 1,5$ nm, et la barrière tunnel obtenue à partir de la première, mais prenant en compte la force image décrite par l'équation (5.20).

matériau diélectrique est d'écranter la charge de l'électron, diminuant son interaction avec les électrodes. Travaillant dans le vide, l'absence d'écrantage de la charge favorise la force image. Le potentiel image dépend aussi crucialement de la forme des électrodes. La correction la plus forte attendue pour la force image est celle donnée pour une géométrie de jonction tunnel planaire. Dans le cas d'électrodes en forme de pointe, on s'attend à un effet moins important. Le calcul du potentiel image pour cette géométrie n'est pas trivial, et à ma connaissance n'a jamais été fait. L'utilisation du potentiel image calculé pour des électrodes planes infinies n'est donc pas physiquement acceptable. Dans l'attente d'un développement théorique pour des géométries d'électrodes pointues, il faut être conscient que les paramètres de la barrière tunnel déterminés sont sous-estimés par l'absence de la prise en compte de la force image. De ce fait, ces paramètres ne sont pas exactement les paramètres physiques et géométriques du nanogap, mais des valeurs moyennes liées à la barrière, prenant en compte les effets de surface et de polarisation des électrodes.

5.2.2 Couplage à la grille

Pour estimer le couplage entre la grille en aluminium recouverte d'oxyde natif et le nanogap situé au-dessus (chapitre 2.3), il faut connaître l'épaisseur de l'oxyde d'aluminium. L'épaisseur de cet oxyde est obtenue à partir du courant tunnel traversant la jonction Al/Al₂O₃/Au mesuré à 4 K (figure 5.11 (a)). Cette jonction, réalisée lors de la fabrication des échantillons (section 3.4), a une surface A bien définie, égale à $6 \mu\text{m}^2$ (figure 5.11 (a)). Le meilleur ajustement de la caractéristique $I(V)$ de la jonction obtenue avec cette surface est présenté sur la figure 5.11 (b). Les paramètres d'ajustement sont $\phi_L = 3,5$ eV, $\phi_R = 2,4$ eV, $t = 1,9$ nm. De manière reproductible, l'épaisseur d'oxyde est de l'ordre de 2 nm.

L'application d'une tension sur la grille en aluminium crée un champ électrique local au niveau du nanogap, modifiant la forme de la barrière tunnel [18]. Le courant

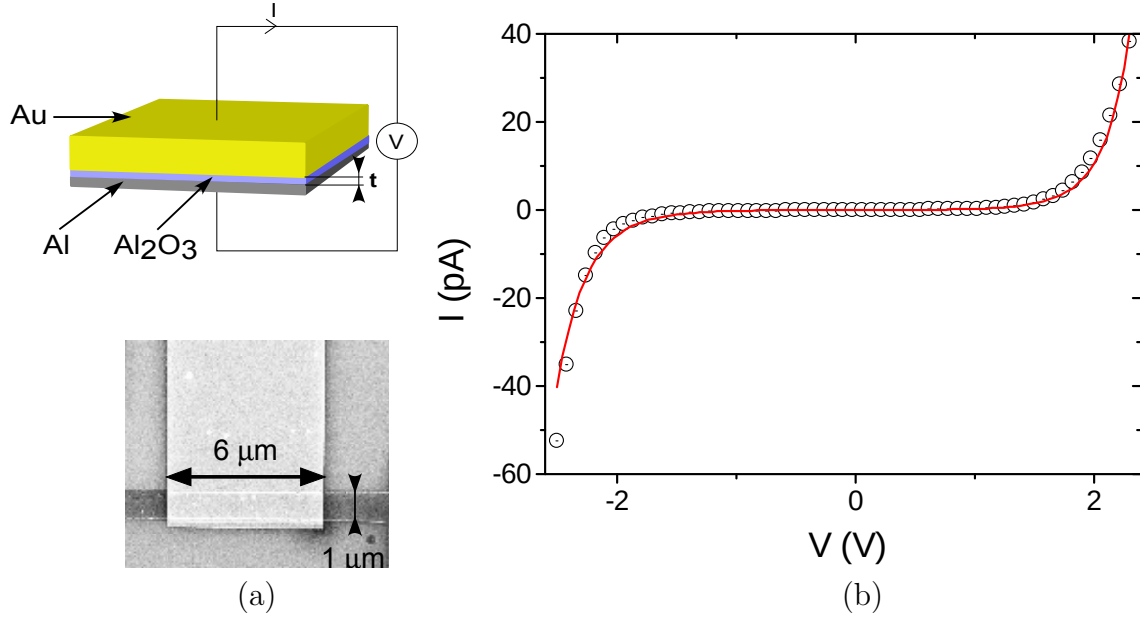


FIGURE 5.11 – Caractérisation de l’oxyde d’aluminium recouvrant la grille arrière en aluminium

(a) En bas, image prise au MEB de la jonction tunnel. Cette jonction Al/Al₂O₃/Au a une surface $A = 6 \mu\text{m}^2$. En haut, schéma électrique de la caractérisation de la jonction tunnel. L’épaisseur de l’oxyde d’aluminium est notée t . Une tension V est appliquée entre l’électrode en aluminium et celle en or. Le courant tunnel circulant à travers la jonction est mesuré. (b) Les données, représentées par des cercles, sont prises à $T = 4 \text{ K}$. L’ajustement de ces données correspond à la courbe rouge. Les paramètres utilisés sont $\phi_L = 3,5 \text{ eV}$, $\phi_R = 2.4 \text{ eV}$, $t = 1,9 \text{ nm}$, $A = 6 \mu\text{m}^2$, $m_{eff} = 0.4 m_e$ [16,17] où m_e est la masse de l’électron libre et m_{eff} est la masse effective de l’électron dans l’alumine.

tunnel circulant à travers le nanogap dépend alors de la tension de la grille. Il est possible d’estimer l’effet attendu, connaissant la géométrie du dispositif. L’influence de la tension de grille sur la barrière tunnel est calculée numériquement avec les logiciels getdp et gmesh (cf section 2.3.2) à partir des caractéristiques de l’échantillon Nano1. Les électrodes source et drain ont une géométrie en pointe identique à celle utilisée dans la section 2.3.2. Elles sont distantes de $d = 1.2 \text{ nm}$. La grille en aluminium est située $t = 2 \text{ nm}$ en dessous du nanogap. La figure 5.12 (a) montre l’effet calculé sur la forme de la barrière tunnel pour une tension de grille comprise entre $-0,5 \text{ V}$ et $0,5 \text{ V}$ à tension source/drain nulle. Cet effet est calculé à l’interface alumine/vide. Les énergies d’extraction des électrodes sont celles déterminées pour Nano1 (table 5.1). Une tension $V_g > 0$ augmente la probabilité de transmission d’un électron, une tension $V_g < 0$ la diminue. La répercussion de cette déformation de la barrière tunnel par un potentiel de grille sur la caractéristique courant/tension est présentée sur la figure 5.12 (b). Le modèle utilisé est le modèle de conduction tunnel à travers un canal de conduction de transmission calculée à partir de la barrière tunnel modifiée par la grille. En faisant varier la tension de grille de $-0,5 \text{ V}$ à $0,5 \text{ V}$, on s’attend à des variations du courant d’un facteur 4000%. Expérimentalement, aucun échantillon n’a présenté des variations de courant tunnel sous l’effet d’une tension de grille, même avec une tension V_g appliquée de 3 V . Cette constatation implique

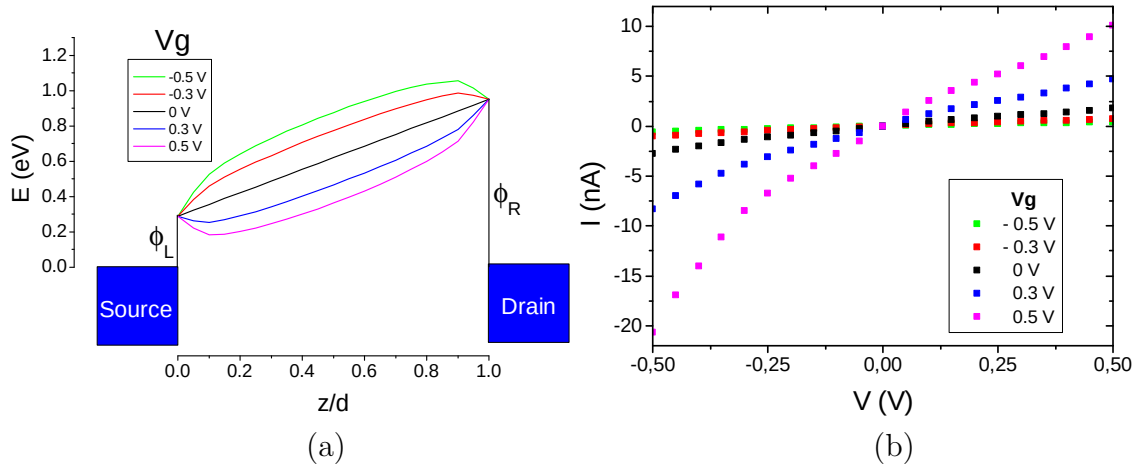


FIGURE 5.12 – Influence d'une tension de grille sur le courant tunnel

(a) Déformation de la barrière tunnel pour différentes tensions de grille V_g , à tension source/drain nulle, attendue pour Nano1. Ce résultat est obtenu à partir de calculs de potentiel électrostatique analogue à ceux présentés dans la section 2.3.2. La géométrie considérée est relative à Nano1 : $d = 1.2$ nm, $\phi_L = 0,29$ eV et $\phi_R = 0,95$ eV. La grille est située 2 nm en dessous du nanogap. (b) Caractéristique courant/tension obtenue avec un modèle tunnel 1D en considérant l'effet d'un potentiel de grille sur la forme de la barrière tunnel présentée sur la figure (a).

que le champ électrique dû au potentiel de grille ne modifie pas le potentiel local au niveau du canal de conduction. Comme je l'ai montré dans la section 2.3.2, l'effet de la grille peut être écranté par les électrodes source et drain. Dans ce cas, seul un canal de conduction proche de la surface d'alumine verrait sa transmission modifiée par l'application d'une tension de grille. L'absence d'effet est le signe que l'endroit où les électrons passent par effet tunnel est localisé au niveau de la partie supérieure des électrodes (figure 5.13). Ceci va dans le sens d'une conduction localisée à travers peu de canaux de conduction. En effet, si la conduction se fait à travers de nombreux canaux caractérisés par une surface A , on peut penser qu'au moins quelques canaux vont être affectés par le potentiel de grille. En appliquant une tension $V_g > 0$, la probabilité de transmission des électrons à travers ces canaux va augmenter. Les propriétés de conduction du nanogap devraient alors être dominées par leur transmission. Des calculs similaires ont été faits en considérant un modèle de conduction à travers une jonction planaire et ont fait l'objet de la publication [18].

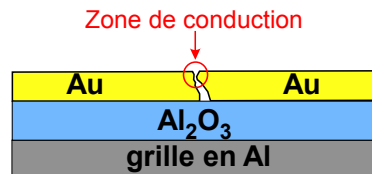


FIGURE 5.13 – Hypothèse de localisation du canal de conduction

Chapitre 6

Nanogap contenant des agrégats

Lors de l'étape d'électromigration, si le nanofil se coupe en deux points et non en un seul, un agrégat d'or peut être piégé entre les électrodes source et drain. Cet agrégat, dont la taille varie entre quelques nm et quelques dizaines de nm, se trouve couplé par des jonctions tunnel aux électrodes source et drain, et couplé capacitivement à l'électrode de grille. Cette structure est analogue à celle d'un transistor à un électron avec un "quantum dot" semiconducteur. La différence principale est la taille de l'îlot, jouant un rôle majeur sur le confinement de la fonction d'onde électronique et donc sur l'espacement entre les niveaux énergétiques discrets du système. Selon le couplage entre l'îlot et les électrodes, plusieurs phénomènes sont observables. Dans le cas d'un couplage faible, le transport à travers le système peut être décrit par un processus tunnel séquentiel. Les interactions électrostatiques au niveau de l'îlot jouent un rôle primordial dans le transport électrique. Ajouter un électron sur celui-ci coûte une énergie électrostatique, appelée énergie de charge. Tant que l'énergie apportée au système est inférieure à cette énergie de charge, aucun électron ne peut circuler : c'est le blocage de Coulomb. Si l'îlot est fortement couplé aux électrodes, le recouvrement entre la fonction d'onde électronique et les niveaux discrets de l'îlot implique des fluctuations de charge, détruisant le blocage de Coulomb. Je ne traiterai pas ce cas, non visible pour les échantillons réalisés. Il existe un régime intermédiaire pour lequel le blocage de Coulomb est toujours observable, tandis que d'autres processus tunnel d'ordre supérieur comme du cotunneling élastique ou inélastique ou encore des interactions entre le spin porté par l'îlot et les électrons de conduction interviennent aussi. Ce dernier cas correspond à l'effet Kondo. Dans ce chapitre, je développerai tout d'abord le blocage de Coulomb. Après avoir discuté des énergies mises en jeu et de leur influence par un simple modèle électrostatique, je traiterai quantiquement ce problème à N corps hors équilibre dans le cadre des équations maîtresses. Ensuite, je présenterai l'effet Kondo dans le cas d'une impureté magnétique diluée dans un conducteur. J'expliquerai pourquoi ce système peut être décrit par un couplage antiferromagnétique entre spins, impliquant un processus de "spin flip" au niveau de l'îlot. Je me placerai dans le cas d'un spin $1/2$ porté par l'îlot métallique et détaillerai les différents paramètres influençant les propriétés de transport. Dans une seconde partie, je présenterai des résultats obtenus sur des nanofils ayant subi un processus d'électromigration. Ces résultats montrent la présence d'un, ou plusieurs agrégats d'or restés entre les électrodes source et drain. Je présenterai 3 échantillons

significatifs. Le premier, régi par un couplage faible, ne montre que des processus tunnel résonants. Je déduirai les caractéristiques géométriques de l'agrégat d'or et son couplage au système. Le deuxième échantillon présente des processus tunnel d'ordre supérieur, résultant d'un couplage intermédiaire entre l'îlot et les électrodes. Je présenterai l'analyse du graphique 3D de la conductance en fonction de la tension de grille et de la tension de source. Enfin, le troisième échantillon montre une résonance Kondo, étudiée en fonction de la température.

6.1 Blocage de Coulomb

Le blocage de Coulomb est un problème à N corps, hors-équilibre, directement relié à la quantification de la charge au niveau de l'îlot métallique. Cet effet est visible dans des structures de type "quantum dot". De nombreux articles détaillent son fonctionnement [19–23]. Dans cette partie, je vais d'abord examiner les conditions nécessaires pour que l'effet de charge soit important en discutant des différentes énergies caractéristiques du système. Je donnerai alors des ordres de grandeur de taille de l'îlot et de température afin que les effets à un électron soient visibles. Puis, je construirai le diagramme de stabilité de charge à partir de considérations énergétiques d'un circuit électronique équivalent. Enfin, je présenterai l'analyse du problème dans le cadre des équations maitresses, qui permettent l'évaluation du courant en fonction des tensions source et grille.

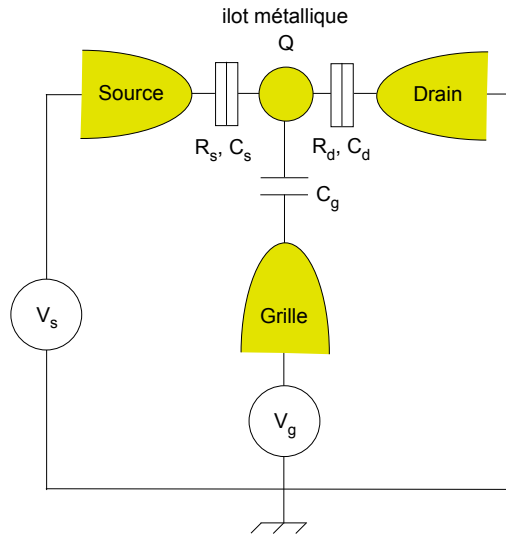


FIGURE 6.1 – Schéma d'un transistor à un électron

Un îlot métallique, portant une charge Q , est couplé par des jonctions tunnel à deux électrodes source (R_s , C_s) et drain (R_d , C_d). Une troisième électrode, l'électrode de grille, est couplée capacitivement à l'îlot.

6.1.1 Énergies caractéristiques

On considère un dispositif de type transistor à un électron, schématisé sur la figure 6.1. Un conducteur de taille réduite est couplé faiblement, via des barrières tunnel, à deux électrodes source et drain. La troisième électrode, l'électrode de grille, couplée capacitivement, permet de changer le potentiel électrostatique du conducteur central. Si on suppose qu'il n'y a pas de couplage tunnel entre le conducteur central et les électrodes source et drain, alors ce conducteur de taille réduite est vu comme un îlot par ses électrons. Si maintenant, on autorise le couplage tunnel entre l'îlot et les électrodes source et drain, alors la charge portée par l'îlot va s'ajuster afin de minimiser l'énergie du système. Quand un événement tunnel se produit, la charge de l'îlot augmente d'une unité élémentaire e . Si toutes les tensions appliquées sont nulles, ajouter un électron coûte une énergie électrostatique :

$$E_C = \frac{e^2}{2C_\Sigma} \quad (6.1)$$

où C_Σ est la capacitance totale de l'îlot C_Σ ¹. L'énergie E_C est couramment appelée énergie de charge de l'îlot. Si la tension source V_s est inférieure à E_C/e , alors l'ajout d'un électron sur l'îlot n'est pas favorable énergétiquement. Le courant est bloqué : c'est la blocage de Coulomb. Cependant, si l'énergie caractéristique des fluctuations thermiques $k_B T$ est supérieure à l'énergie de charge, alors le phénomène de blocage de Coulomb est supprimé. De plus, pour que la charge soit quantifiée, il faut que les barrières tunnel soient suffisamment opaques pour que l'électron soit localisé, soit sur la source, soit sur le drain ou soit sur l'îlot. Ceci implique que les fluctuations quantiques de la charge, dues au transport tunnel, doivent être faible. Prenons comme temps typique de charge ou de décharge de l'îlot $\Delta t = R_T C_\Sigma$, où R_T est la résistance tunnel des deux jonctions supposées symétriques. La relation d'incertitude énergie-temps d'Heisenberg donne une limite inférieure de la résistance tunnel :

$$\Delta E \Delta t = \frac{e^2}{2C_\Sigma} R_T C_\Sigma \gg h$$

$$R_T \gg \frac{2h}{e^2}$$

h/e^2 est le quantum de résistance, égal à 28,813 k Ω . Ainsi, l'observation des effets de la quantification de la charge au niveau d'un quantum dot nécessite :

- pour que les fluctuations quantiques soient négligeables :

$$R_T \gg \frac{2h}{e^2} \quad (6.2)$$

- pour que les fluctuations thermiques soient négligeables :

$$\frac{e^2}{2C_\Sigma} \gg k_B T \quad (6.3)$$

1. On verra que cette capacitance s'écrit comme la somme des capacités reliées à l'îlot.

Cette dernière condition peut se retranscrire en terme de taille d'îlot. On considère un îlot sphérique, de rayon R , entouré d'un matériau diélectrique de permittivité relative ϵ_r . Sa capacité s'exprime comme $C = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r R$. Dans le vide et à une température de 1 K, les effets de charge sont visibles lorsque l'îlot a un rayon inférieur au μm . Dans cette thèse, les îlots métalliques sont obtenus après électromigration d'un nanofil de 20 nm de hauteur, 50 nm de largeur et 100 nm de longueur. De ce fait, les îlots obtenus ont une taille de l'ordre du nanomètre ou de la dizaine de nanomètres. Cette taille réduite permet de voir des effets de charge à des températures bien plus élevées que dans le cas des quantum dots semiconducteurs.

Dans une représentation énergétique du système, les électrodes source et drain sont modélisées par des réservoirs d'électrons libres, caractérisés par leur potentiel électrochimique μ_s et μ_d . Par convention, on fixe le drain à la masse. Un potentiel V_s peut être appliqué sur la source. La description de l'îlot portant N particules est plus complexe. Si $V_g = 0$ et V_s faible, l'énergie totale de ce système à N électrons s'écrit comme la somme des énergies quantiques à une particule ϵ_α et de l'énergie électrostatique due à l'interaction électrostatique entre les N électrons de l'îlot :

$$U(N) = \sum_{\alpha=1}^N \epsilon_\alpha + \frac{(Ne)^2}{2C_\Sigma}$$

Dans le cas d'un système dont le nombre de particules varie, on définit le potentiel électrochimique décrivant la N^{ieme} particule :

$$\mu(N) = U(N) - U(N-1) = \epsilon_N + \frac{e^2}{C_\Sigma}(N-1/2)$$

L'îlot est alors décrit par des niveaux discrets occupés par au plus un électron. L'énergie du niveau relatif au N^{ieme} électron est donnée par le potentiel électrochimique μ_N . L'énergie à fournir pour ajouter un électron à partir d'une configuration à N électrons est la différence entre les potentiels électrochimiques μ_{N+1} et μ_N :

$$\Delta E_N = \mu_{N+1} - \mu_N = \delta E_N + e^2/C_\Sigma$$

avec $\delta E_N = \epsilon_{N+1} - \epsilon_N$, la différence des énergies à une particule. Dans ces conditions, l'îlot peut être vu, d'un point de vue énergétique, comme un ensemble de niveaux discrets séparés par e^2/C_Σ (deux fois l'énergie de charge), plus l'écart énergétique des niveaux consécutifs à 1 particule δE_N (figure 6.2). A partir de cette description, on peut prévoir la circulation ou non d'un électron à travers le système. Partons de l'état initial du dispositif décrit par la figure 6.2 (a). Une faible tension est appliquée sur la source. Aucun niveau énergétique inoccupé de l'îlot se situe dans la fenêtre de transport définie par $[\mu_d, \mu_s]$. Un électron provenant de la source ne peut pas circuler à travers la structure. Le nombre d'électrons portés par l'îlot est fixe, égal à N . Pour sortir de cet état bloqué, deux solutions sont envisageables. La première est d'appliquer une tension de source tel que μ_s coïncide avec μ_{N+1} , premier niveau libre de l'îlot (figure 6.2 (b)). Un électron peut alors passer de la source vers le drain par l'intermédiaire du niveau μ_{N+1} . Le courant n'est plus bloqué. Le nombre d'électrons portés par l'îlot fluctue entre N et $N+1$. La même situation peut être obtenue en agissant sur l'électrode de grille à partir de la situation initiale. On peut

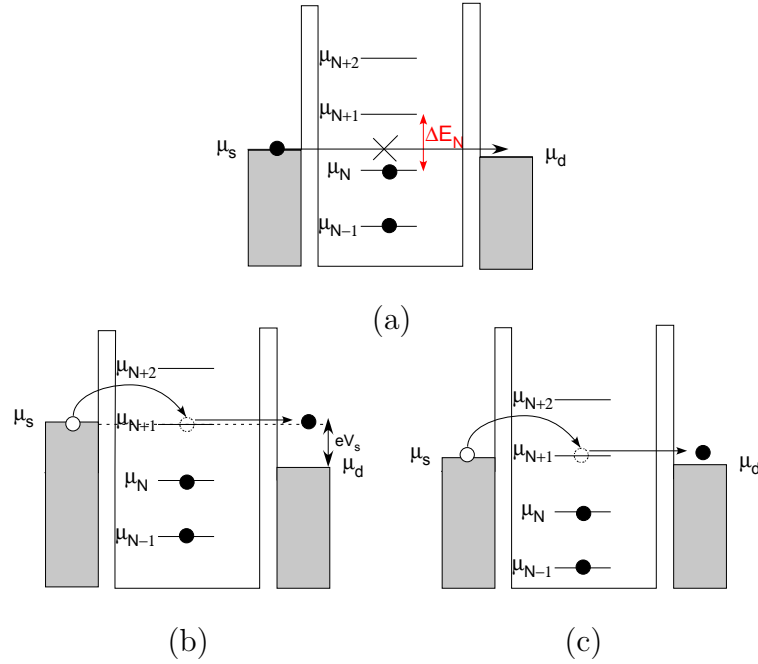


FIGURE 6.2 – Représentation énergétique d'un transistor à un électron

Les électrodes source et drain sont caractérisées par leur potentiel électrochimique μ_s et μ_d . L'îlot est décrit par des niveaux discrets de potentiel électrochimique μ_N , pour le niveau correspond au $N^{ième}$ électron. La différence énergétique entre deux niveaux successifs vaut $\Delta E_N = \delta E_N + e^2/C_\Sigma$. (a) Situation initiale. Une faible tension V_s est appliquée entre la source et le drain. Aucun niveau énergétique de l'îlot n'est dans la fenêtre de conduction $[\mu_d, \mu_s]$. Le courant est bloqué. (b) Une tension de source est appliquée, tel que μ_s coïncide avec le premier niveau libre de l'îlot μ_{N+1} . Un électron peut circuler par effet tunnel résonnant. (c) Une tension de grille est appliquée afin de faire coïncider le premier niveau libre de l'îlot μ_{N+1} avec le potentiel électrochimique de la source μ_s . Un électron peut circuler.

montrer que μ_N dépend linéairement de V_g . Appliquer une tension de grille revient à décaler l'ensemble des niveaux de l'îlot. On peut alors amener μ_{N+1} au niveau de μ_s (figure 6.2 (c)).

Dans la représentation énergétique de l'îlot, j'ai considéré l'énergie électrostatique et la discrétisation des niveaux énergétiques, due au confinement de la fonction d'onde sur l'îlot. Selon la température de mesure, l'écart des énergies à une particule δE_N peut ne pas être résolu énergétiquement à cause des fluctuations thermiques. L'écart entre niveaux, à l'énergie de Fermi E_F , pour une boîte de taille caractéristique L s'exprime :

$$\begin{aligned}
 \delta E_N &= \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{E_F} \\
 &= \left. \frac{\partial E}{\partial k} \right|_{E_F} \left. \frac{\partial k}{\partial N} \right|_{E_F} \\
 &= \frac{\hbar k_F}{m} \left. \frac{\partial k}{\partial N} \right|_{E_F}
 \end{aligned}$$

Cette expression dépend de la dimensionnalité du problème. En prenant en compte la dégénérescence de spin, on trouve :

$$\begin{aligned} 1D : \quad \delta E_N &= N \frac{\hbar^2 \pi^2}{m L^2} \\ 2D : \quad \delta E_N &= \frac{1}{\pi} \frac{\hbar^2 \pi^2}{m L^2} \\ 3D : \quad \delta E_N &= \left(\frac{1}{3\pi^2 N} \right)^{1/3} \frac{\hbar^2 \pi^2}{m L^2} \end{aligned}$$

L'énergie caractéristique est $\frac{\hbar^2 \pi^2}{m L^2}$, avec m la masse de l'électron. Pour une boîte $1D$, l'écart entre niveaux augmente avec N , le nombre d'électrons dans la boîte. Dans le cas $2D$, l'écart est constant, quelque soit N . Dans le cas d'une boîte $3D$, l'écart entre niveaux diminue quand N augmente. Estimons cet écart dans le cas d'un agrégat d'or. En prenant le modèle $3D$, avec une densité d'électrons pour l'or égale à $n_v = N/V = 5,9 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, on trouve la relation entre δE_N et L :

$$\delta E_N = \frac{57}{L^3}$$

Cette relation donne l'énergie en meV avec L en nm. La taille typique d'un agrégat d'or formé par électromigration peut varier de 1 nm à 10 nm, impliquant un écart entre niveaux pouvant varier de 57 meV à 57 μeV . Cet écart est donc détectable à des températures de mesure allant de 600 K à 0,6 K, à condition que l'énergie de charge soit aussi grande devant $k_B T$

6.1.2 Diagramme de stabilité de charge

Dans la section précédente, nous avons vu que lorsque le courant est bloqué, alors le nombre d'électrons portés par l'îlot est fixe. Dans la suite, je distingue N , le nombre total d'électrons sur l'îlot et n , l'excès de charge de l'îlot par rapport à son état de charge neutre caractérisé par le nombre d'électrons à l'énergie de Fermi. Dans cette section, je propose de construire le diagramme de stabilité de charge n , zones du plan $\{V_s, V_g\}$ où le système est dans un état de charge stable. L'énergie du système {îlot, électrodes, grille} se décompose en une énergie électrostatique E_{elec} , une énergie de confinement quantique $E(N)$ et le travail des différentes source de tension W :

$$E(n) = E_{elec} + E(N) + W \quad (6.4)$$

L'énergie de confinement s'exprime comme la somme des N niveaux discrets occupés α de l'îlot :

$$E(N) = \sum_{\alpha=1}^N \epsilon_\alpha \quad (6.5)$$

L'expression des deux autres termes E_{elec} et W est obtenue par un calcul électrostatique à partir du circuit équivalent présenté sur la figure 6.3. L'îlot est représenté en rouge. Il est couplé par deux jonctions tunnel vers la source et le drain, et par une capacité vers la grille. L'excès de charge sur cet îlot est quantifiée

et vaut $Q = -ne$. Son potentiel V_{dot} est variable, s'ajustant pour que le système soit à l'équilibre. Chaque condensateur, C_s , C_d et C_g , porte sur ses armatures une charge, Q_s , Q_d et Q_g . La source est alimentée par un potentiel V_s , la grille par un potentiel V_g et le drain est à la masse. On note p , le nombre d'électrons ayant traversés la source. L'état de charge du système est caractérisé par le couple de variables $\{n, p\}$. Les potentiels V_s et V_g sont fixés et l'ensemble des capacités sont des données liées à la géométrie du dispositif.

La conservation de la charge s'écrit :

$$\begin{aligned} -ne &= Q_s + Q_d + Q_g \\ &= C_s(V_{dot} - V_s) + C_d V_{dot} + C_g(V_{dot} - V_g) \\ &= V_{dot} \underbrace{(C_s + C_d + C_g)}_{C_\Sigma} - C_s V_s - C_g V_g \end{aligned} \quad (6.6)$$

On en déduit le potentiel de l'îlot à partir de l'équation (6.6) :

$$V_{dot} = \frac{-ne}{C_\Sigma} + \frac{C_s}{C_\Sigma} V_s + \frac{C_g}{C_\Sigma} V_g \quad (6.7)$$

L'énergie électrostatique du système $\{n, p\}$ s'écrit comme la somme des énergies électrostatiques emmagasinées par chaque condensateur, plus le travail de la source :

$$\begin{aligned} E(n, p) &= -\frac{1}{2} ne V_{dot} + \frac{1}{2} Q_s V_s + \frac{1}{2} Q_g V_g - pe V_s \\ &= -\frac{1}{2} ne V_{dot} + \frac{1}{2} C_s V_s (V_{dot} - V_s) + \frac{1}{2} C_g V_g (V_{dot} - V_g) - pe V_s \end{aligned}$$

En remplaçant V_{dot} par son expression donnée par l'équation (6.7), on obtient :

$$E(n, p) = E_C \left[n - \frac{C_s}{e} V_s - \frac{C_g}{e} V_g \right]^2 - \frac{1}{2} C_s V_s^2 - \frac{1}{2} C_g V_g^2 - pe V_s \quad (6.8)$$

où $E_C = \frac{e^2}{2C_\Sigma}$ est l'énergie de charge. L'équation (6.8) peut être encore développée, en isolant les termes qui ne dépendent ni de n ni de p :

$$E(n, p) = E_C \left[n^2 - 2n \frac{C_g V_g}{e} \right] - 2E_C n \frac{C_s V_s}{e} - pe V_s + Cste(V_s, V_g)$$

A cette énergie électrostatique emmagasinée par le système, il faut ajouter l'énergie de confinement quantique. L'énergie totale s'exprime, à une constante près dépendant uniquement des tensions, en fonction du nombre d'électrons traversant la source p , de l'état de charge de l'îlot n et des niveaux énergétiques occupés de l'îlot α . Ces deux derniers points sont regroupés dans la notation $|n, \hat{n}\rangle$, donnant l'état de charge n et $\hat{n}$ l'ensemble des occupations des niveaux $|\alpha\rangle$ ($\hat{n} \equiv \{n_\alpha\}$).

$$E(|n, \hat{n}\rangle, p) = E_C \left[n^2 - 2n \frac{C_g V_g}{e} \right] - \frac{2n E_C C_s V_s}{e} - pe V_s + \sum_{\alpha=1}^N \epsilon_\alpha \quad (6.9)$$

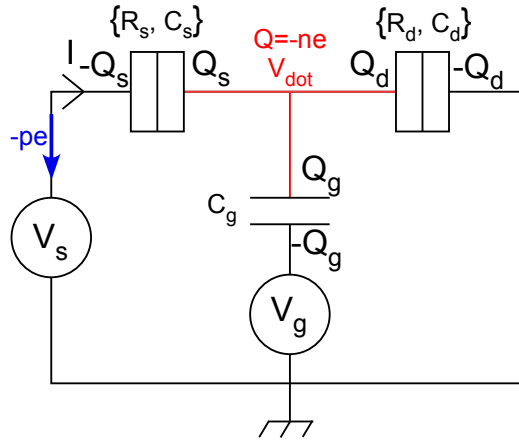


FIGURE 6.3 – Schéma électrique d'un transistor à un électron

L'îlot métallique est couplé par des jonctions tunnel à la source et au drain et par une capacité à la grille. Les jonctions tunnel sont caractérisées par leur résistance R_s et R_d et leur capacité C_s et C_d . Sur l'îlot, l'excès de charge est quantifié, égale à $-ne$ (partie en ligne rouge). Le nombre d'électrons traversant la source est noté p . On note Q_s la charge accumulée aux bornes du condensateur C_s , Q_d celle aux bornes de C_d et Q_g celle relative à C_g .

Pour ajouter un électron à l'îlot, il faut que cette transformation soit énergétiquement favorable. Pour cela, on compare l'énergie du système $\{n, p\}$ à celle du système $\{n', p'\}$, avec n' et p' variant d'une unité par rapport à n et p . À partir de l'équation (6.9), on peut construire le diagramme de stabilité de l'état de charge n dans l'espace (V_g, V_s) . Quatre processus schématisés sur la figure 6.4 permettent de sortir de cet état de charge. Les transitions (a) et (b) aboutissent à un état de charge $n - 1$ et (c) et (d) à un état de charge $n + 1$ de l'îlot.

Les tableaux 6.1 et 6.2 donnent les variations d'énergies entre les différents états (a), (b), (c) et (d) représentés sur la figure 6.4 et l'état initial $\{n, p\}$. Ici, ϵ_n est l'énergie de l'électron enlevé de l'îlot pour atteindre l'état de charge $n - 1$ et ϵ_{n+1} est l'énergie de l'électron ajouté sur l'îlot pour atteindre l'état de charge $n + 1$. Le premier tableau correspond à une transition vers un état de charge $n - 1$ et le second vers un état de charge $n + 1$ de l'îlot. La dernière ligne de chaque tableau traduit le critère de stabilité de l'état de charge n , c'est-à-dire quand la transition vers un autre état de charge n'est pas énergétiquement favorable ($\Delta E > 0$). Dans une représentation de V_s en fonction de V_g , la limite de stabilité de l'état de charge n est caractérisée par les quatre droites exprimées dans ces tableaux. Ces quatre droites sont parallèles deux à deux et définissent des parallélogrammes appelés diamants de Coulomb (figure 6.5), délimitant les états de charge $n = 0$ et $n = 1$. En rouge sont tracées les droites de limite de stabilité de pente $-\frac{C_g}{C_s}$ et en bleu celles de pente $\frac{C_g}{C_d + C_g}$. Pour l'état de charge $n = 0$, les droites rouges correspondent aux transitions vers les états (b) et (d) (figure 6.4), et les droites bleues aux transitions vers les états (a) et (c). Les diamants hachurés définissent la zone de stabilité de l'état de charge $n = 0$, donnée par les quatre inégalités exprimées dans les tableaux précédents. En se plaçant sur l'axe horizontale $V_s = 0$, l'augmentation de la tension de grille

cas	(a)	(b)
ΔE	$E(n-1, \hat{n}\rangle, p+1) - E(n, \hat{n}\rangle, p)$	$E(n-1, \hat{n}\rangle, p) - E(n, \hat{n}\rangle, p)$
$\Delta E > 0$	$V_s < -\frac{e}{C_d + C_g}(n - 1/2) + V_g \frac{C_g}{C_d + C_g} - \frac{\epsilon_n}{e} \frac{C_\Sigma}{C_d + C_g}$	$V_s > \frac{e}{C_s}(n - 1/2) - V_g \frac{C_g}{C_s} + \frac{\epsilon_n}{e} \frac{C_\Sigma}{C_s}$

TABLE 6.1 – Conditions de stabilité de l'état de charge n par rapport à l'état de charge $n - 1$

cas	(c)	(d)
ΔE	$E(n+1, \hat{n}\rangle, p-1) - E(n, \hat{n}\rangle, p)$	$E(n+1, \hat{n}\rangle, p) - E(n, \hat{n}\rangle, p)$
$\Delta E > 0$	$V_s > -\frac{e}{C_d + C_g}(n + 1/2) + V_g \frac{C_g}{C_d + C_g} - \frac{\epsilon_{n+1}}{e} \frac{C_\Sigma}{C_d + C_g}$	$V_s < \frac{e}{C_s}(n + 1/2) - V_g \frac{C_g}{C_s} + \frac{\epsilon_{n+1}}{e} \frac{C_\Sigma}{C_s}$

TABLE 6.2 – Conditions de stabilité de l'état de charge n par rapport à l'état de charge $n + 1$

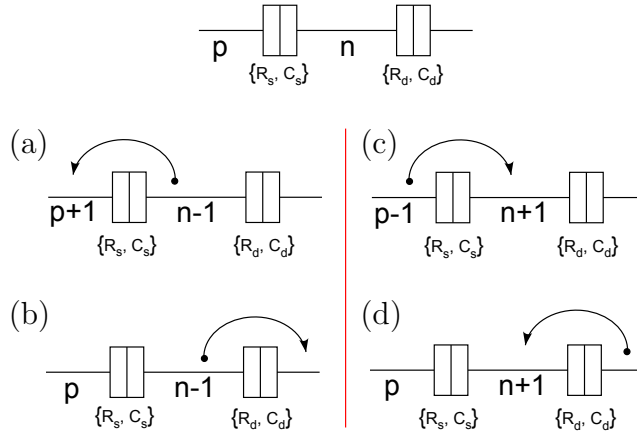


FIGURE 6.4 – Transitions possibles d'un électron à partir d'un état $\{n, p\}$

(a) et (b) représentent les deux transitions possibles vers un état de charge $n - 1$ sur l'îlot. (a) Sorti d'un électron de l'îlot vers la source. L'état final est $\{n - 1, p + 1\}$. (b) Sorti d'un électron de l'îlot vers le drain. L'état final est $\{n - 1, p\}$. (c) et (d) représentent les deux transitions possibles vers un état de charge $n + 1$ sur l'îlot. (c) Ajout d'un électron sur l'îlot à partir de la source. L'état final est $\{n + 1, p - 1\}$. (d) Ajout d'un électron sur l'îlot à partir du drain. L'état final est $\{n + 1, p\}$.

permet de changer de zone de stabilité de charge. Les points d'intersection E, F et G correspondent à une dégénérescence de l'état de charge. En ces points, la charge oscille entre les deux états stables, induisant un courant. Ce sont les oscillations de Coulomb schématisées sur la figure 6.6, dont la position des pics de conductance est données par les coordonnées de ces points :

$$\begin{aligned} V_g(E) &= -\frac{e}{2C_g} + \frac{\epsilon_0}{e} \frac{C_\Sigma}{C_g} \\ V_g(F) &= \frac{e}{2C_g} + \frac{\epsilon_1}{e} \frac{C_\Sigma}{C_g} \\ V_g(G) &= \frac{3e}{2C_g} + \frac{\epsilon_2}{e} \frac{C_\Sigma}{C_g} \end{aligned}$$

La largeur d'un diamant de Coulomb d'état de charge n vaut :

$$\Delta V_g = \frac{e}{C_g} + \frac{\delta E_N}{e} \frac{C_\Sigma}{C_g} \quad \text{avec} \quad \delta E_N = \epsilon_{n+1} - \epsilon_n$$

δE_N est l'écart énergétique entre le niveau dans lequel est ajouté la particule supplémentaire et le dernier niveau occupé avant l'ajout de cette particule.

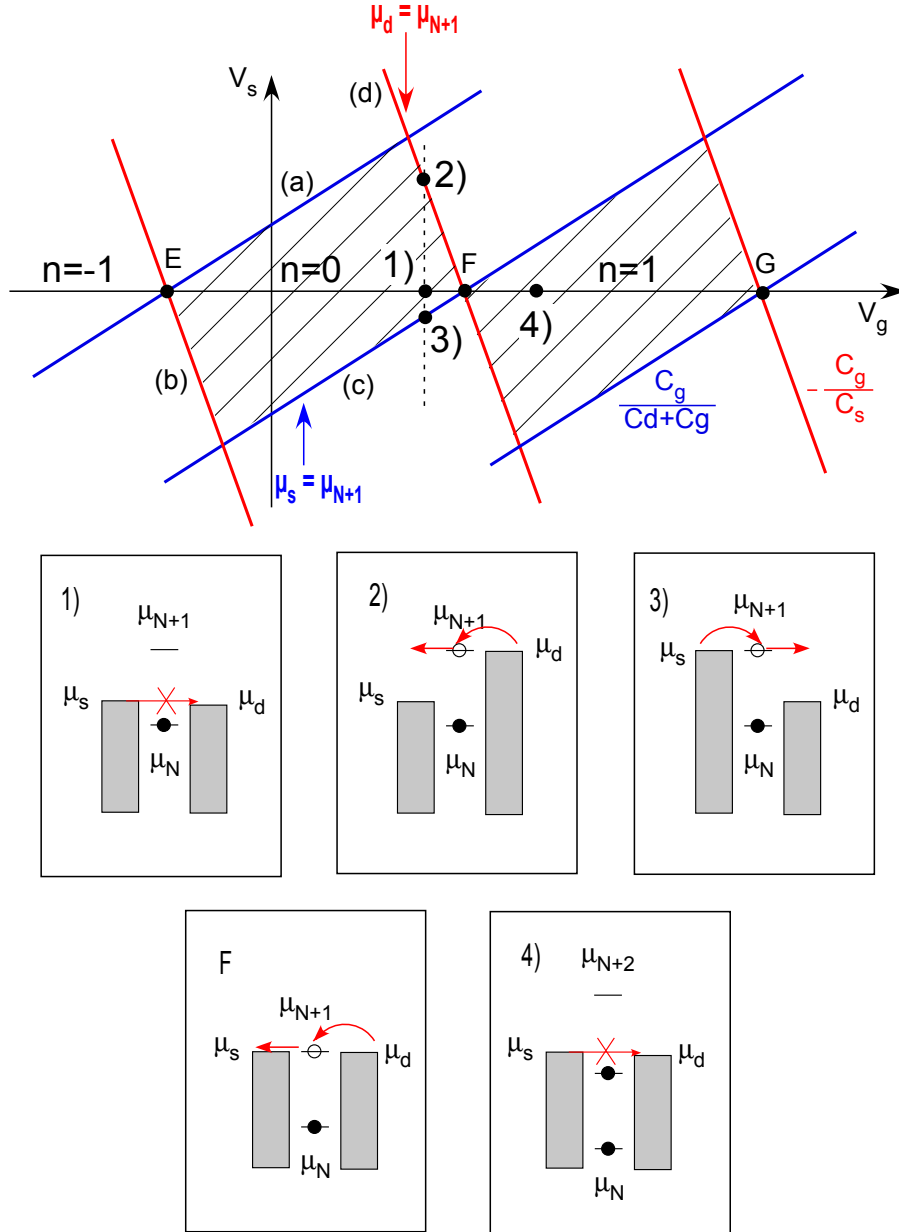


FIGURE 6.5 – Diagramme de stabilité : Diamants de Coulomb

Tracé des critères de stabilité des états de charge $n = 0$ et $n = 1$ exprimés dans les tableaux 6.1 et 6.2 dans l'espace $\{V_s, V_g\}$. Les zones hachurées correspondent au domaine de stabilité de la charge considérée. En rouge sont tracées les droites de limite de stabilité de pente $-\frac{C_g}{C_s}$ et en noir celles de pente $\frac{C_g}{C_d+C_g}$. Pour l'état de charge $n = 0$, les droites rouges correspondent aux transitions vers les états (b) et (d), représentées sur la figure 6.4, et les droites noires aux transitions vers les états (a) et (c). Les points E, F et G ont pour coordonnées selon V_g : $V_g(E) = -\frac{e}{2C_g} + \frac{\epsilon_0}{e} \frac{C_\Sigma}{C_g}$, $V_g(F) = \frac{e}{2C_g} + \frac{\epsilon_1}{e} \frac{C_\Sigma}{C_g}$ et $V_g(G) = \frac{3e}{2C_g} + \frac{\epsilon_2}{e} \frac{C_\Sigma}{C_g}$. Une représentation énergétique du système est donnée aux points 1), 2), 3), F et 4).

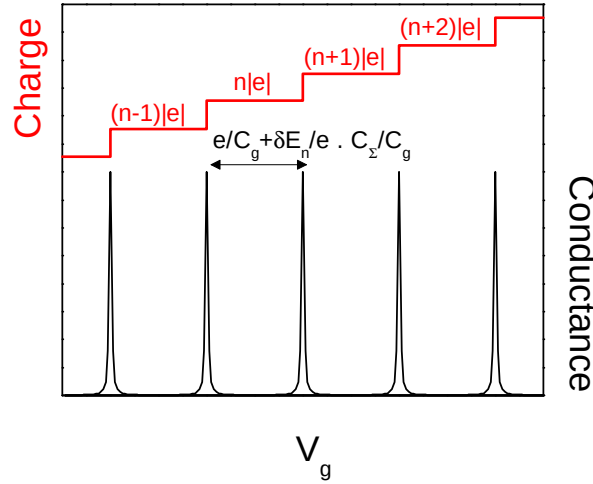


FIGURE 6.6 – Oscillations de Coulomb

En haut, en rouge : évolution en marches d'escalier de la charge portée par l'îlot métallique en fonction de la tension de grille V_g à $V_s = 0$. En bas, en noir : évolution de la conductance en fonction de V_g . A chaque ajout d'un électron sur l'îlot, on observe un pic de conductance, correspondant à une dégénérescence de charge.

Le diagramme de stabilité de charge peut être compris à partir de la représentation énergétique du système. Le point 1) de la figure 6.5 correspond à un îlot dont l'état neutre, caractérisé par N électrons (l'énergie de Fermi de l'îlot est compris entre μ_N et μ_{N+1}), avec aucun électron excédentaire ($n = 0$). En ce point, aucun électron ne peut circuler à travers cette structure. On est dans la zone de stabilité de charge $n = 0$. En appliquant une tension de source $V_s > 0$, on arrive au point 2) pour lequel $\mu_d = \mu_{N+1}$. Un électron peut circuler de par la dégénérescence de charge entre $n = 0$ et $n = 1$. De même, en appliquant une tension $V_s < 0$, on aboutit à la situation 3) pour laquelle $\mu_s = \mu_{N+1}$, impliquant une dégénérescence de charge. Si on repart de la situation à l'équilibre 1) et qu'une tension de grille positive est appliquée, on peut débloquent le système au point F . En ce point, on a $\mu_s = \mu_d = \mu_{N+1}$. En augmentant encore la tension de grille, on passe dans la zone de stabilité de l'état de charge $n = 1$. Le courant est bloqué.

6.1.3 Tunneling séquentiel, description par la méthode des équations maîtresses

Dans la section précédente, j'ai discuté de l'énergie minimale à fournir pour ajouter un électron à un îlot métallique faiblement couplé à deux électrodes. On a montré l'existence de domaine de stabilité de charge dans lesquels l'ajout d'un électron n'est pas énergétiquement favorable. Ce sont les diamants de Coulomb. Maintenant, nous traitons le problème du blocage de Coulomb de manière quantique afin d'aboutir à une expression du courant en fonction des tensions V_s et V_g . Pour cela, on considère le cas d'un îlot faiblement couplé aux électrodes source et drain où le transport est décrit par des processus tunnel séquentiels. Le système, présenté

sur la figure 6.1, est décrit par l'hamiltonien suivant [24] :

$$\hat{H} = \sum_{i=S,D} \hat{H}_i + \hat{H}_{dot} + \sum_{i=S,D} \hat{H}_{Ti}$$

Les électrodes source et drain, considérées comme des réservoirs d'électrons libres, sont décrites par $\hat{H}_S$ et $\hat{H}_D$:

$$\hat{H}_{i=\{S,D\}} = \sum_{k\sigma} \epsilon_{ik\sigma} c_{ik\sigma}^+ c_{ik\sigma}$$

Les opérateurs $c_{ik\sigma}^+$ et $c_{ik\sigma}$ sont les opérateurs de création et d'annihilation fermioniques relatifs à l'électrode i , σ désigne le spin et $\epsilon_{ik\sigma}$ décrit le spectre énergétique continu. $\hat{H}_{dot}$ est l'hamiltonien de la partie centrale (l'îlot) :

$$\hat{H}_{dot} = \sum_{\alpha\beta} \epsilon_{\alpha\beta} d_{\alpha}^+ d_{\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} U_{\alpha\beta,\gamma\delta} d_{\alpha}^+ d_{\beta}^+ d_{\gamma} d_{\delta}$$

Le premier terme de cet hamiltonien est un modèle de particule libre de niveau d'énergie discret $\epsilon_{\alpha\beta}$. Le second terme décrit toutes les interactions possibles entre les électrons. L'opérateur d_{α}^+ est l'opérateur de création d'un électron dans l'orbitale $\phi_{\alpha}(\vec{r})$. Le terme $U_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ dépend du potentiel d'interaction électron-électron $U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ et de la base choisie :

$$U_{\alpha\beta,\gamma\delta} = \sum_{\sigma\sigma'} \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_{\alpha}^*(\vec{r}_1, \sigma) \phi_{\beta}^*(\vec{r}_2, \sigma') U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \phi_{\gamma}(\vec{r}_1, \sigma) \phi_{\delta}(\vec{r}_2, \sigma')$$

Dans le cas de fonctions d'onde à une particule $\phi_{\alpha}(\vec{r})$ localisées, avec un faible recouvrement entre deux orbitales différentes, ce terme peut s'écrire comme l'hamiltonien d'Anderson-Hubbard :

$$\hat{H}_{AH} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} \hat{n}_{\alpha} \hat{n}_{\beta}$$

avec $\hat{n}_{\alpha} = d_{\alpha}^+ d_{\alpha}$.

Enfin, $\hat{H}_{TS}$ ($\hat{H}_{TD}$) est l'hamiltonien tunnel de la source (drain) vers l'îlot² :

$$\hat{H}_{Ti=\{S,D\}} = \sum_{k\sigma,\alpha} (V_{ik\sigma,\alpha} c_{ik\sigma}^+ d_{\alpha} + V_{ik\sigma,\alpha}^* d_{\alpha}^+ c_{ik\sigma})$$

Ce modèle décrit une variété de systèmes présentant des corrélations entre électrons et couplés à deux réservoirs. Parmi eux, on peut citer le modèle d'impureté d'Anderson, un "quantum dot" avec plusieurs niveaux ou encore plusieurs "quantum dot" couplés entre eux (le terme de sauts entre deux dots est décrit par les termes non-diagonaux de la matrice $\epsilon_{\alpha\beta}$).

Je vais me placer dans le cas d'un seul îlot métallique de taille intermédiaire tel que l'espacement entre les niveaux δE_N n'est pas négligeable. Plusieurs niveaux ϵ_{α} interviennent alors dans le transport. On se trouve dans la limite du modèle d'interaction constante où plusieurs niveaux α interagissent avec des énergies similaires.

2. On néglige le tunnel direct entre ces deux électrodes.

On suppose que $U_{\alpha\beta} \sim U$, quels que soient les états α et β . L'hamiltonien décrivant l'îlot dans la base des états à une particule $|\alpha\rangle$ se met sous la forme :

$$\hat{H}_{dot} = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} d_{\alpha}^{\dagger} d_{\alpha} + E_C (\hat{N} - N_0)^2$$

où $\hat{N} = \sum_{\alpha} d_{\alpha}^{\dagger} d_{\alpha}$ compte le nombre d'électrons n en excès, $N_0 = C_g V_g / e + C_s V_s / e$ décrit l'influence d'une tension de source V_s et d'une tension de grille V_g sur l'énergie de charge de l'îlot et $E_C = e^2 / 2C_{\Sigma}$ est l'énergie de charge. Le terme d'interaction est obtenu à partir des considérations énergétiques détaillées dans la section précédente. Le second terme de cet hamiltonien ne dépend que de l'état de charge n du quantum dot. Dans la suite, je note :

$$E(n) = E_C (\hat{N} - N_0)^2$$

l'énergie électrostatique d'un système à n électrons en excès. Dans ces conditions, l'énergie pour ajouter un électron sur la partie centrale dépend à la fois de l'énergie de charge et de l'état $|\alpha\rangle$ dans lequel l'électron est ajouté :

$$\Delta E_{n\alpha}^{+}(|n, n_{\alpha} = 0\rangle \longrightarrow |n + 1, n_{\alpha} = 1\rangle) = E(n + 1) - E(n) + \epsilon_{\alpha}$$

L'ensemble des états propres du système est $|n, \hat{n}\rangle$ où $\hat{n} \equiv \{n_{\alpha}\}$ donne l'occupation des états $|\alpha\rangle$. Bien que cette notation des états propres soit redondante, car $\hat{n}$ définit aussi le nombre total de particules N , et donc le nombre d'électrons en excès n , elle permet de garder en mémoire l'état de charge de l'îlot.

Le couplage entre l'îlot et les électrodes étant faible, le système peut être décrit dans un régime de tunnel séquentiel par la méthode d'équation maîtresse. Soit $P(|n, \hat{n}\rangle, t)$ la probabilité de trouver l'îlot dans un état $|n, \hat{n}\rangle$ à l'instant t . Cette probabilité s'exprime [25] :

$$\begin{aligned} \frac{dP(|n, \hat{n}\rangle, t)}{dt} = & \sum_{\hat{n}'} \left(\Gamma_{\hat{n}' \rightarrow \hat{n}}^{n-1 \rightarrow n} P(|n-1, \hat{n}'\rangle, t) + \Gamma_{\hat{n}' \rightarrow \hat{n}}^{n+1 \rightarrow n} P(|n+1, \hat{n}'\rangle, t) \right) \\ & - \sum_{\hat{n}'} \left(\Gamma_{\hat{n} \rightarrow \hat{n}'}^{n \rightarrow n-1} + \Gamma_{\hat{n} \rightarrow \hat{n}'}^{n \rightarrow n+1} \right) P(|n, \hat{n}\rangle, t) + I\{P(|n, \hat{n}\rangle, t)\} \end{aligned} \quad (6.10)$$

$\Gamma_{\hat{n}' \rightarrow \hat{n}}^{n-1 \rightarrow n}$ est le taux de transition de l'état $|n-1, \hat{n}'\rangle$ vers l'état $|n, \hat{n}\rangle$. La somme est sur tous les états $\hat{n}'$ différant d'un électron par rapport à l'état $\hat{n}$. Le dernier terme décrit les processus inélastiques possibles à l'intérieur du système et la relaxation du système vers un état d'équilibre $P_{eq}(|n, \hat{n}\rangle)$. Dans un premier temps, je vais négliger ce terme en supposant que les processus tunnel élastiques sont plus importants. Tous les processus tunnel décrits par l'équation (6.10) ne font intervenir que des processus tunnel à une particule caractérisée par l'état $|\alpha\rangle$:

$$\begin{aligned} \frac{dP(\hat{n}, t)}{dt} = & \sum_{\alpha} \left(\delta_{n_{\alpha}1} \Gamma_{\alpha}^{n-1 \rightarrow n} P(\hat{n}, n_{\alpha} = 0, t) + \delta_{n_{\alpha}0} \Gamma_{\alpha}^{n+1 \rightarrow n} P(\hat{n}, n_{\alpha} = 1, t) \right) \\ & - \sum_{\alpha} \left(\delta_{n_{\alpha}1} \Gamma_{\alpha}^{n \rightarrow n-1} + \delta_{n_{\alpha}0} \Gamma_{\alpha}^{n \rightarrow n+1} \right) P(\hat{n}, t) \end{aligned} \quad (6.11)$$

$P(\hat{n}, n_\alpha = 0, t)$ est la probabilité de trouver le système dans l'état $\hat{n}$ avec aucun électron dans l'état α et $P(\hat{n}, n_\alpha = 1, t)$ est la probabilité de trouver le système dans l'état $\hat{n}$ avec l'état α occupé. Dans chaque terme de l'équation (6.11), une fonction de Dirac fixe une contrainte sur l'occupation de l'état α du système à N particules $|n, \hat{n}\rangle$. Le premier terme traduit la probabilité par unité de temps d'ajouter un électron dans l'état α à un système à $N - 1$ particules dont le niveau n_α est libre. On note $\Gamma_\alpha^{n-1 \rightarrow n}$ la probabilité de tunneler de l'électrode vers l'îlot dans un état $\hat{n}$.

Les taux de transition tunnel sont donnés par la règle d'or de Fermi. Par exemple, $\Gamma_{S\alpha}^{n \rightarrow n+1}$ est le taux de transition correspondant à l'ajout d'un électron, de vecteur d'onde k , de la source vers le niveau $|\alpha\rangle$ de l'îlot :

$$\begin{aligned}\Gamma_{S\alpha}^{n \rightarrow n+1} &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle n+1, n_\alpha = 1 | \hat{H}_{TS} | n, n_\alpha = 0 \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_k |V_{Sk\sigma, \alpha}|^2 f_S(E_k) \delta(\Delta E_{n\alpha}^+ - E_k)\end{aligned}\quad (6.12)$$

où f_S est la fonction de distribution de Fermi de la source. Le taux de transition d'un électron dans l'état $|\alpha\rangle$ de l'îlot vers la source est :

$$\begin{aligned}\Gamma_{S\alpha}^{n \rightarrow n-1} &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle n-1, n_\alpha = 0 | \hat{H}_{TS} | n, n_\alpha = 1 \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_k |V_{Sk\sigma, \alpha}|^2 (1 - f_S(E_k)) \delta(\Delta E_{n-1\alpha}^+ - E_k)\end{aligned}\quad (6.13)$$

$(1 - f_S)$ traduit le fait que l'état d'arrivée dans la source doit être libre. Dans les équations 6.12 et 6.13, les facteurs d'occupation de l'état α n'interviennent pas car ils sont déjà pris en compte dans l'équation maîtresse (6.11). On définit les fonctions d'élargissement des niveaux comme :

$$\Gamma_{i=\{S,D\}\alpha} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_k |V_{ik\sigma, \alpha}|^2 \delta(E - E_k)$$

Pour simplifier, je suppose que cette fonction ne dépend pas de l'énergie E_k de l'électron dans le réservoir, ni du niveau discret α . La fonction Γ traduit le nombre d'électrons traversant la barrière tunnel par unité de temps. Elle varie alors de 6 THz à 6 GHz. Le taux de transition total faisant passer l'îlot d'un état de charge n à un état de charge $n + 1$ par ajout d'un électron dans un état α s'écrit :

$$\Gamma_\alpha^{n \rightarrow n+1} = \Gamma_S f_S(\Delta E_{n\alpha}^+) + \Gamma_D f_D(\Delta E_{n\alpha}^+) \quad (6.14)$$

De même, le taux de transition total faisant passer l'îlot d'un état de charge n à un état de charge $n - 1$, en enlevant un électron dans un état α , s'écrit :

$$\Gamma_\alpha^{n \rightarrow n-1} = \Gamma_S (1 - f_S(\Delta E_{n-1\alpha}^+)) + \Gamma_D (1 - f_D(\Delta E_{n-1\alpha}^+)) \quad (6.15)$$

Le courant peut être calculé sur la jonction de droite (ou celle de gauche)³ comme la différence entre le courant entrant et le courant sortant [25, 26] :

$$\begin{aligned}J_{i=S,D} &= e \sum_\alpha \sum_{\hat{n}} P(\hat{n}) (\Gamma_{i\alpha}^{n \rightarrow n+1} - \Gamma_{i\alpha}^{n \rightarrow n-1}) \\ &= e \sum_\alpha \sum_{\hat{n}} P(\hat{n}) \Gamma_i (\delta_{n_\alpha 0} f_i(\Delta E_{n\alpha}^+) - \delta_{n_\alpha 1} (1 - f_i(\Delta E_{n-1\alpha}^+)))\end{aligned}\quad (6.16)$$

3. La condition de conservation du courant implique $J_S = -J_D$.

Les fonctions de Dirac traduisent le fait que le premier terme est à prendre en compte si l'état $|\alpha\rangle$ est libre et le second terme si cet état est occupé. La somme sur α prend en compte tous les événements possibles à une particule. La somme sur tous les états $\hat{n}$ prend en compte toutes les combinaisons possibles à N particules pondérées par leur probabilité $P(\hat{n})$.

Expérimentalement, l'énergie de charge est suffisamment importante par rapport aux variations d'énergie induites par les électrodes pour que seuls deux états de charge participent à la conduction. Dans un premier temps, je ne considère que l'état fondamental à N particules et l'état fondamental à $N + 1$ particules. Chaque état à N particules est décrit énergétiquement par un niveau de potentiel électrochimique μ_N^0 . Le problème se réduit à un système à un niveau : le niveau μ_{N+1}^0 est soit libre, soit occupé. Le calcul complet du courant est fait dans l'annexe A. On définit l'écart énergétique entre ces deux états de charge $\Delta E_{n,0}^+$ ⁴ :

$$\begin{aligned}\Delta E_{n,0}^+ &= E(n+1) - E(n) + \epsilon_{N+1} \\ &= \frac{e^2}{C_\Sigma}(n+1/2) - eV_g \frac{C_g}{C_\Sigma} - eV_s \frac{C_s}{C_\Sigma} + \epsilon_{N+1}\end{aligned}$$

En résolvant l'équation maîtresse et en utilisant l'expression (6.16), on trouve le courant circulant à travers cette structure :

$$I = -e \frac{\Gamma_S \Gamma_D}{\Gamma_S + \Gamma_D} [f_D(\Delta E_{n,0}^+) - f_S(\Delta E_{n,0}^+)] \quad (6.17)$$

Le courant est proportionnel aux taux tunnel pondérés par les fonctions d'occupation des électrodes. La figure 6.7 (a) montre l'évolution du courant en fonction de la tension de source V_s , à tension de grille nulle, pour différentes températures. Les paramètres utilisées sont $\Gamma_s = \Gamma_d = 10^6$ Hz, $C_\Sigma = 10^{-18}$ F, $C_g = 10^{-19}$ F, $C_s = 5.10^{-18}$ F et $\epsilon_{N+1} = 20$ meV. Les capacités donnent une énergie de charge $E_C = 80$ meV, correspondant à une température de 800 K. A $T = 1$ K, on est pratiquement dans la limite de température nulle. L'évolution du courant est une marche d'escalier, et est caractérisée par une tension seuil $V_t = \frac{e}{2C_s} + \frac{\epsilon_{N+1}}{e} \frac{C_\Sigma}{C_s}$, tension à partir de laquelle le courant n'est plus bloqué. L'influence de la température est d'arrondir l'évolution du courant. La figure 6.7 (b) illustre l'influence de la tension de grille sur cette tension seuil. Les différentes caractéristiques courant/tension sont calculés à $T = 5$ K, pour une tension de grille variant de 0 à 1 V. La grille permet de moduler la tension seuil, jusqu'à l'annuler, selon l'expression :

$$V_t = \frac{e}{2C_s} + \frac{\epsilon_{N+1}}{e} \frac{C_\Sigma}{C_s} - V_g \frac{C_g}{C_s}$$

Afin de visualiser à la fois l'influence de la tension de source V_s et celle de grille V_g , il est usuel de tracer l'évolution du courant dans l'espace $\{V_g, V_s\}$ (figure 6.8 (a)). Le courant sur cette figure est calculé avec les mêmes paramètres utilisés pour la figure 6.7 et à température fixe $T = 1$ K. Les zones en gris sont les zones où le courant est bloqué. On retrouve les domaines de stabilité des états de charge n et

4. L'indice 0 indique que l'état initial de l'îlot est l'état fondamental à N particules, décrit par le dernier niveau occupé ϵ_N . L'électron est ajouté dans le premier niveau libre de l'îlot ϵ_{N+1} .

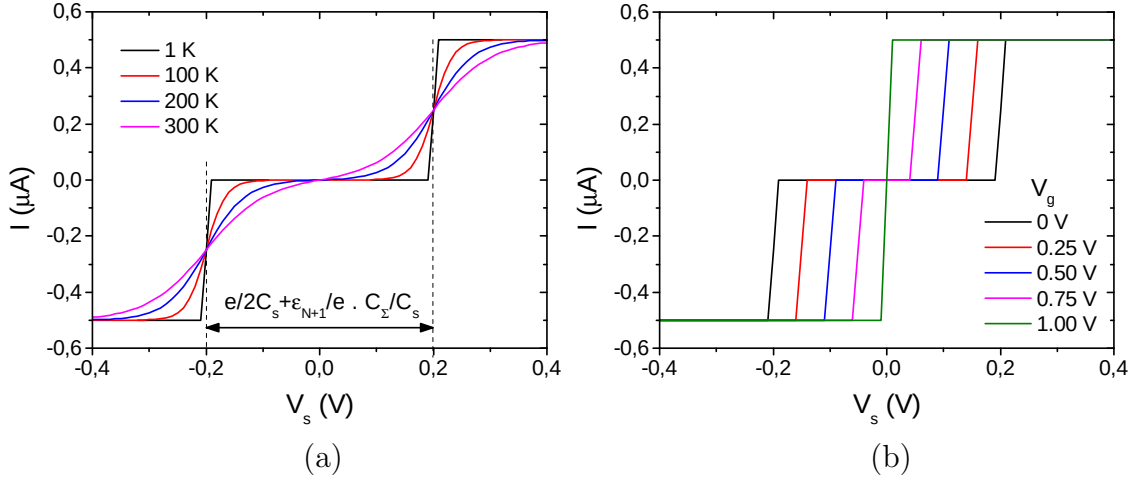


FIGURE 6.7 – Évolution du courant calculé pour un quantum dot à 1 niveau. Les courbes présentées sont obtenues à partir de l'équation (6.17) avec $\Gamma_s = \Gamma_d = 10^6$ Hz, $C_\Sigma = 10^{-18}$ F, $C_g = 10^{-19}$ F, $C_s = 5 \cdot 10^{-18}$ F et $\epsilon_{N+1} = 20$ meV. (a) Évolution du courant en fonction de la tension de source V_s , à tension de grille $V_g = 0$, pour différentes températures. (b) Évolution du courant en fonction de la tension de source V_s pour différentes tensions V_g , à $T = 5$ K.

$n + 1$ discutées précédemment. En dehors de ces zones, le courant vaut $\pm e\Gamma$, avec $\Gamma = \frac{\Gamma_s \Gamma_d}{\Gamma_s + \Gamma_d}$. La figure 6.8 (b) illustre l'évolution de la conductance. Le courant variant en marche d'escalier, la conductance présente un pic au niveau de la marche et est nulle en dehors.

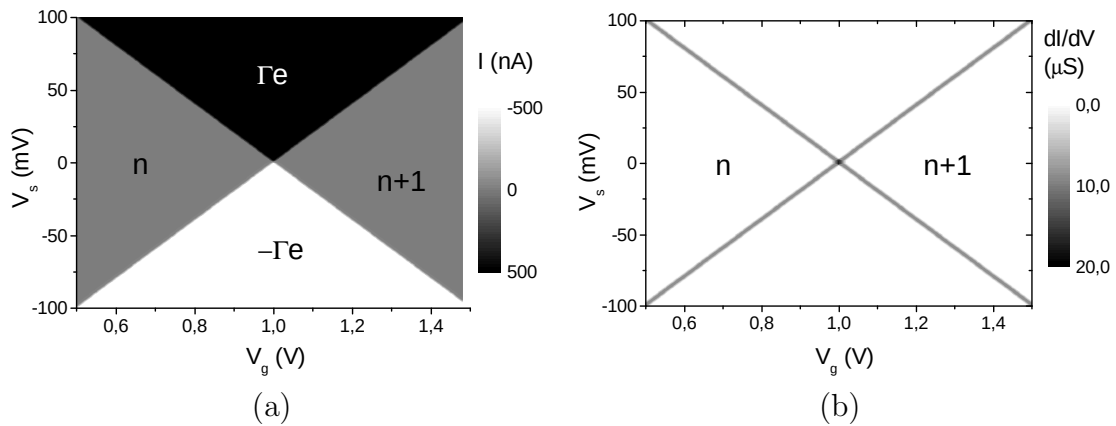


FIGURE 6.8 – Transport à travers un quantum dot à un seul niveau. Représentation du courant (a) et de la conductance (b) en fonction de la tension de grille et de la tension de la source à partir de l'expression 6.17. Les paramètres sont $\Gamma_s = \Gamma_d = 10^6$ Hz, $T = 1$ K, $C_\Sigma = 10^{-18}$ F, $C_g = 10^{-19}$ F, $C_s = 5 \cdot 10^{-18}$ F et $\epsilon_{N+1} = 20$ meV.

Maintenant, compliquons le système et considérons un quantum dot à deux états de charge n et $n+1$. Le deuxième état de charge est pris en compte avec son niveau fondamental et son niveau excité. Cet état excité correspond à un quantum dot, dont le dernier niveau à une particule occupé est ϵ_N , auquel on a ajouté un électron dans le niveau ϵ_{N+2} . La figure 6.9 (c) donne une représentation énergétique du système. L'écart entre le potentiel électrochimique du système à N particules et celui du système à $N+1$ particules dans l'état fondamental est :

$$\mu_{N+1}^0 - \mu_N^0 = \delta E_N + e^2/C_\Sigma \quad \text{avec} \quad \delta E_N = \epsilon_{N+1} - \epsilon_N$$

L'écart entre le premier niveau excité et le niveau fondamental à $N+1$ particules vaut :

$$\mu_{N+1}^1 - \mu_{N+1}^0 = \delta E_{N+1} = \epsilon_{N+2} - \epsilon_{N+1}$$

Le détail du calcul du courant à travers ce système se trouve en annexe B. En négligeant la transition entre les deux niveaux à $N+1$ particules, le courant s'exprime comme :

$$I = e \frac{\sum_{i=0,1} \sum_{j \neq i} \Gamma_S \Gamma_D [f_S(\Delta E_{n,i}^+) - f_D(\Delta E_{n,i}^+)] [\Gamma_S (1 - f_S(\Delta E_{n,j}^+)) + \Gamma_D (1 - f_D(\Delta E_{n,j}^+))]}{(\Gamma_S + \Gamma_D)^2 - [\Gamma_S f_S(\Delta E_{n,0}^+) + \Gamma_D f_D(\Delta E_{n,0}^+)] [\Gamma_S f_S(\Delta E_{n,1}^+) + \Gamma_D f_D(\Delta E_{n,1}^+)]} \quad (6.18)$$

$$\Delta E_{n,0}^+ = E(n+1) - E(n) + \epsilon_{N+1}$$

$$\Delta E_{n,1}^+ = E(n+1) - E(n) + \epsilon_{N+2}$$

L'évolution du courant en fonction de V_s à différentes températures est présentée sur la figure 6.9 (a) (les courbes sont calculées à partir de l'équation (6.18)). Les paramètres utilisés sont les mêmes que ceux du graphique 6.8 avec, en plus, une énergie $\epsilon_{N+2} = 30$ meV. La tension de grille est fixée à 0. Pour une température $T = 1$ K, l'effet d'un niveau excité est d'ajouter une marche. La résolution de cette marche, à 10 meV de la première marche, est quasi nulle pour une température de 40 K. Cela met en évidence l'importance des basses températures pour résoudre les niveaux énergétiques excités d'un îlot. L'évolution de la conductance en fonction de V_g et V_s est présentée sur la figure 6.9 (b). La considération d'un niveau excité se traduit par une ligne supplémentaire de forte conductance parallèle à l'un des bords des diamants de Coulomb. Les points 1) et 2) de ce graphique correspondent à une tension de source en valeur absolue $|V_s|$ égale à δE_{N+1} . En ces points, les potentiels électrochimiques μ_{N+1}^0 et μ_{N+1}^1 coïncident avec les potentiels électrochimiques de la source et du drain.

Cette approche peut être généralisée à un système à plusieurs états excités. Chacun de ces états se traduit par une ligne de forte conductance hors des zones de stabilité de charge.

6.1.4 Processus tunnel d'ordre supérieur

En ne considérant que des processus tunnel élastiques, impliquant une transition réelle vers un état de charge de l'îlot variant d'un électron, on ne peut pas avoir de transport dans les zones de stabilité de charge. Des processus tunnel d'ordre supérieur en perturbation peuvent induire du transport dans ces zones bloquées.

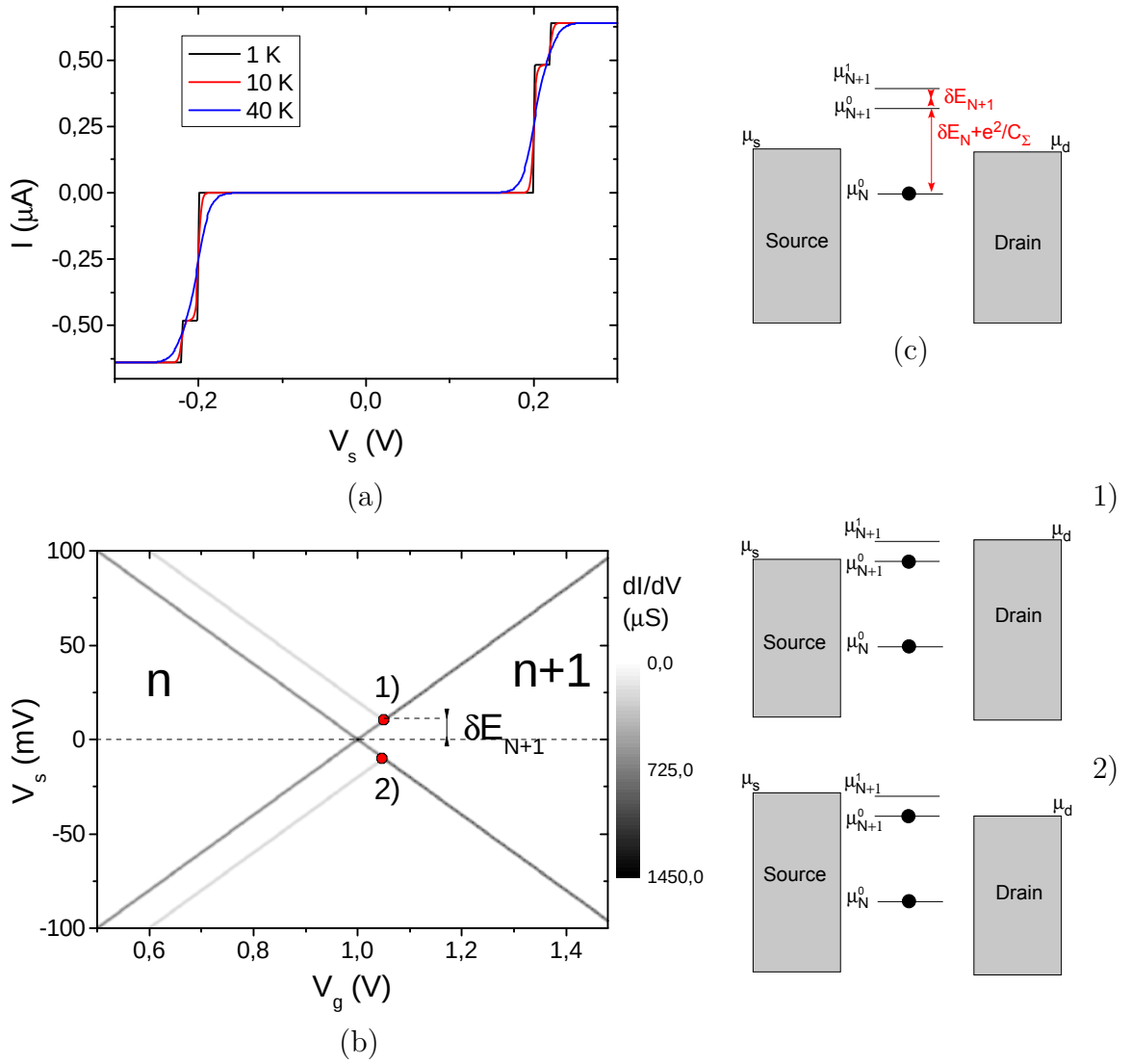


FIGURE 6.9 – Transport à travers un quantum dot à deux niveaux

Les courbes sont tracées à partir de l'équation (6.18), avec les paramètres suivant : $\Gamma_s = \Gamma_d = 10^6\text{ Hz}$, $C_\Sigma = 10^{-18}\text{ F}$, $C_g = 10^{-19}\text{ F}$, $C_s = 5 \cdot 10^{-18}\text{ F}$, $\epsilon_{N+1} = 20\text{ meV}$ et $\epsilon_{N+2} = 30\text{ meV}$.

(a) Évolution du courant en fonction de V_s pour différentes températures, à $V_g = 0$. A $T = 1\text{ K}$, le niveau excité à $N + 1$ particules se traduit par une nouvelle marche. A $T = 40\text{ K}$, on ne distingue quasiment plus cette marche.

(b) Évolution de la conductance en fonction de la tension de grille et de la tension de source à $T = 1\text{ K}$. Une représentation énergétique est donnée aux points 1) et 2). En ces points, les potentiels électrochimiques μ_{N+1}^0 et μ_{N+1}^1 coïncident avec les potentiels électrochimiques de la source et du drain. Les points 1) et 2) correspondent à une tension $V_s = \pm \delta E_{N+1}$.

(c) Diagramme énergétique du quantum dot considéré. Deux états de charge (n et $n + 1$) sont pris en compte, décrits par leur potentiel électrochimique μ_N . L'état de charge $n + 1$ possède un état fondamental μ_{N+1}^0 et un état excité μ_{N+1}^1 .

Ces processus font intervenir des états de charge interdits comme des états virtuels. Alors que les processus réels d'ordre 1 décrits précédemment donnent un terme proportionnel à Γ dans l'expression du courant, les processus de cotunneling d'ordre 2 donnent une contribution en Γ^2 au courant. Pour mesurer ces processus, il faut que l'îlot soit plus fortement couplé aux électrodes.

Dans un mécanisme de cotunneling élastique, un électron est transféré d'une électrode à l'autre avec un état final de l'îlot identique à l'état initial. La figure 6.10 schématise ce processus. L'électron d'énergie μ_N ne peut pas passer directement vers le drain car cela coûterait une énergie Δ , violant la conservation de l'énergie. Par contre il peut passer vers le drain, laissant l'îlot momentanément dans un état virtuel à $N - 1$ électrons. Afin de conserver l'énergie du système, un électron venant de la source vient peupler immédiatement le niveau μ_N . Bien que l'état final de l'îlot soit le même que l'état initial, un électron a pu être transporté de la gauche vers la droite. De la même manière, on peut envisager de peupler d'abord le niveau $N + 1$ inoccupé, puis de faire transiter l'électron vers l'autre électrode (processus en rouge sur la figure 6.10). Ce processus, valable quelque soit la tension de grille et la tension de source, aboutit à une conductance non nulle dans les zones de blocage de Coulomb.

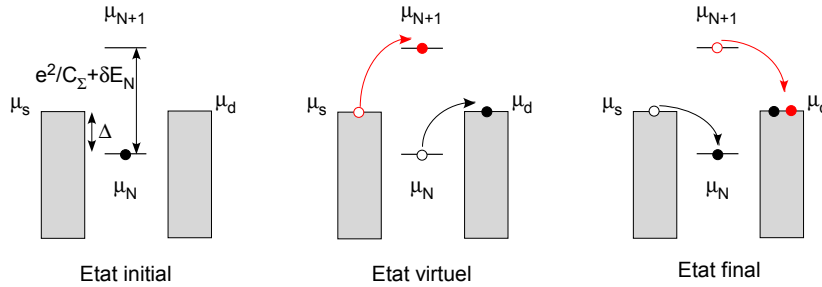


FIGURE 6.10 – Processus de cotunneling élastique

Le dernier électron N saute vers le drain pour former un état virtuel à $N - 1$ électrons. Pour satisfaire la conservation de l'énergie, un électron venant de la source vient immédiatement occuper l'état μ_N . Un processus analogue est représenté en rouge où on vient d'abord peupler l'état inoccupé puis le vider vers le drain.

Dans le mécanisme de cotunneling inélastique, un électron provenant d'une électrode passe par effet tunnel vers un état libre de l'îlot. Simultanément, un électron sur un état occupé de l'îlot de différente énergie va vers l'autre l'électrode. Ce processus est dit inélastique parce que l'îlot est laissé dans un état finale différent de l'état initial. Le cotunneling inélastique est un processus faisant intervenir les états excités de l'îlot. Le transfert d'un électron entre les électrodes est accompagné d'une création d'une paire électron-trou au niveau de l'îlot. La figure 6.11 présente le cas d'un état excité de l'îlot portant N électrons. La différence entre l'état excité et le fondamental vaut δE_N . Pour satisfaire la conservation de l'énergie, ce mécanisme ne se produit que si $V_s = \delta E_N$. Dans la représentation dI/dV en fonction de V_s et V_g , ce processus se traduit par une ligne horizontale de conductance non nulle dans la zone de blocage de Coulomb pour $V_s = \delta E_N$, c'est-à-dire aux énergies correspondant aux états excités.

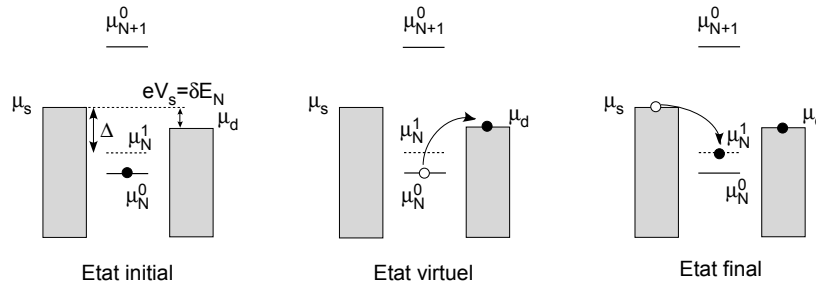


FIGURE 6.11 – Processus de cotunneling inélastique

On considère un état excité de l'îlot à N électrons. Cet état, caractérisé par le potentiel chimique μ_N^1 , a une énergie plus grande de δE_N par rapport au fondamental μ_N^0 . En polarisant les électrodes source et drain par une tension $V_s = \delta E_N$, un électron peut sortir vers le drain coûtant une énergie Δ . Cet énergie est immédiatement compensée par un électron venant de la source, peuplant le niveau excité μ_N^1 .

Dans les cas précédents, le spin de l'électron n'est pas pris en compte. Si le nombre d'électrons porté par l'îlot est impair, alors le dernier niveau est occupé par un seul électron et est dégénéré en spin. Ainsi, l'état fondamental de l'îlot est caractérisé à la fois par les niveaux occupés à une particule, mais aussi par le spin porté par l'îlot. La figure 6.12, présente le cas d'un cotunneling élastique avec un spin $S = 1/2$ porté sur l'îlot. L'électron de spin $+1/2$ passe par effet du tunnel vers le drain et, est immédiatement remplacé par un électron de spin $-1/2$ venant de la source. Un électron est transféré de l'électrode de gauche vers celle de droite. Ce processus s'accompagne d'un renversement du spin porté par l'îlot : c'est l'effet Kondo. Il se manifeste par un pic de conductance à tension source/drain nulle pour un îlot portant un nombre impair d'électron. Je développerai dans la section suivante ce problème et expliquerai pourquoi ce processus s'accompagne d'un renversement du spin de l'îlot.

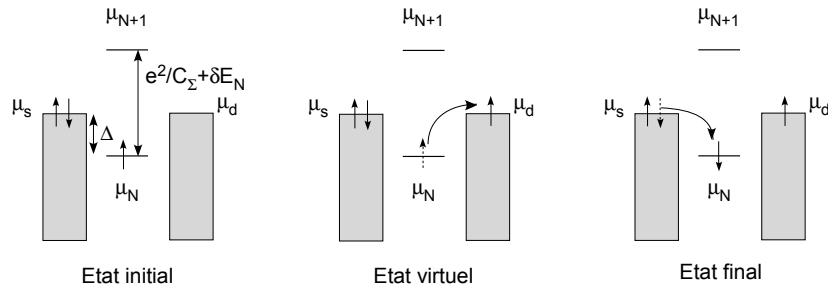


FIGURE 6.12 – Processus de cotunneling élastique avec renversement de spin

Le dernier électron occupant l'état d'énergie μ_N avec un spin up saute vers le drain pour former un état virtuel. Pour satisfaire la conservation d'énergie, un électron de spin down venant de la source vient immédiatement occuper l'état μ_N .

La figure 6.13 résume les effets escomptés d'un îlot couplé dans un régime intermédiaire aux électrodes source et drain. Les zones de blocage du courant n'ont

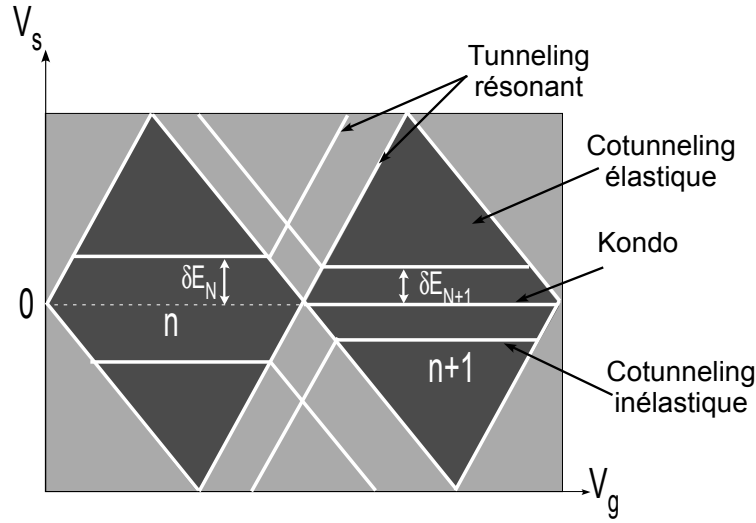


FIGURE 6.13 – Diamants de Coulomb dans un régime de couplage intermédiaire
Conductance différentielle en fonction de la tension source V_s et de la tension de grille V_g dans le cas d'un couplage intermédiaire îlot/électrodes. Ici n est un nombre pair.

pas une conductance nulle, mais une conductance finie due au cotunneling élastique. Dans la zone de stabilité de l'état de charge impair à $n + 1$ électrons (n est pris comme un nombre pair), une exaltation de la conductance est présente à tension source/drain nulle : c'est l'effet Kondo. Les états d'excitation de l'îlot se traduisent par des lignes parallèles aux bords des diamants de Coulomb et par des lignes horizontales dans les zones de blocage. Le premier cas correspond à du tunneling résonant tandis que le second correspond à du cotunneling inélastique.

6.2 Effet Kondo

L'effet Kondo est un effet qui a été largement étudié au milieu du XX^{ieme} siècle en physique de la matière condensée. Cet effet provient de l'interaction entre un atome magnétique isolé et une mer d'électrons entourant l'impureté magnétique. C'est une interaction d'échange entre le moment magnétique intrinsèque de l'impureté (son spin) et le spin des électrons de conduction. D'un point de vue théorique, le problème Kondo est un problème à N-corps bien défini. D'un point de vue expérimental, cet interaction se traduit par des propriétés remarquables de la résistance du matériau métallique à basse température. On sait que la résistance électrique d'un métal pur diminue avec la température. Les électrons circulent plus facilement lorsque les degrés de liberté phononiques sont gelés. De ce fait, la résistance devrait être nulle à température nulle. En réalité, les métaux présentent des défauts statiques fixant une limite inférieure de la résistance du matériau à basse température. Si on augmente le nombre de défauts, la résistance limite augmente.

Le phénomène change complètement si on introduit des impuretés magnétiques. La résistance du matériau diminue jusqu'à une température limite, appelée la température Kondo, puis augmente quand la température continue à diminuer.

Ce phénomène a été observé pour la première fois dans les années 30 [27]. Le développement théorique émerge en 1964 par Kondo. La résistance électrique est reliée à l'amplitude de rétro-diffusion sur les défauts, freinant le mouvement des électrons. En examinant la diffusion sur un atome magnétique interagissant avec les spins des électrons de conduction, Kondo trouve que le second ordre en perturbation de l'interaction peut être plus grand que le premier ordre. La conséquence de ce résultat est que, l'interaction étant plus grande, la résistance augmente logarithmiquement quand la température diminue. Cependant, il prévoit le résultat non physique que la résistance devient infiniment grande à basse température. Ce résultat n'est valable qu'au-dessus d'une certaine température, appelée la température Kondo. La description du système en dessous de cette température est faite par Anderson dans les années 60 par la méthode appelée "Poor man's scaling". Ce modèle décrit les propriétés d'un système proche du zéro absolu. En 1974, Kenneth Wilson invente la technique du groupe de renormalisation numérique qui confirme l'hypothèse de lois d'échelles prédites par Anderson. Son travail prouve, qu'en dessous de T_K , le moment magnétique de l'impureté est entièrement écranté par les spins des électrons du métal. En d'autres termes, la température Kondo définit la température en dessous de laquelle le spin de l'impureté et les spins des électrons de conduction l'entourant commencent à condenser vers un état singulet. Dans le cas d'un îlot couplé à des électrodes, l'îlot joue le rôle d'impureté et son spin est lié à l'occupation du dernier niveau par un seul électron (figure 6.12). La mer d'électrons provient des électrodes. L'augmentation de la constante d'interaction entre les électrons du continuum et l'impureté par effet Kondo induit cette fois-ci un pic de conductance.

Dans ce paragraphe, je détaillerai la nature du couplage antiferromagnétique entre le spin de l'impureté et celui d'un électron de conduction à partir des modèles d'Anderson et de Kondo. Puis, je donnerai les différents paramètres influençant les propriétés de transport dans le système constitué d'un îlot et de deux électrodes.

6.2.1 Couplage antiferromagnétique

Dans cette section, j'adopte l'approche décrite par P. Philip [28]. L'hamiltonien Kondo décrit les interactions entre les spins de l'impureté et des électrons de conduction. Contrairement au cas de l'hamiltonien d'Anderson, il n'y a pas de double occupation des niveaux de l'impureté. Ceci provient du fait que le terme d'interaction coulombienne U est très grand. On suppose que les spins de l'impureté sont des spins 1/2. On utilise les spineurs à deux composantes qui suppriment des électrons de l'impureté ou des états de conduction :

$$\Psi_k = \begin{pmatrix} c_{k\uparrow} \\ c_{k\downarrow} \end{pmatrix} \quad \Psi_d = \begin{pmatrix} d_{d\uparrow} \\ d_{d\downarrow} \end{pmatrix}$$

On note $\mathbb{S}$ l'opérateur de spin et σ la matrice de Pauli :

$$\mathbb{S} = \frac{\hbar^2 \sigma}{2} \quad S^\pm = S_x \pm iS_y = \hbar \sigma^\pm$$

La matrice de Pauli σ est décrite par :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

L'hamiltonien Kondo représentant l'interaction entre un spin local et les électrons de conduction est :

$$H_K = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma} - \sum_{kk'} \frac{J_{kk'}}{\hbar^2} \left(\Psi_{k'}^+ \mathbb{S} \Psi_k \right) \left(\Psi_d^+ \mathbb{S} \Psi_d \right)$$

avec

$$n_{k\sigma} = c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma}$$

L'opérateur $\Psi_d^+ \mathbb{S} \Psi_d$ est l'opérateur de spin des électrons de l'impureté. L'opérateur $\Psi_{k'}^+ \mathbb{S} \Psi_k$ est l'opérateur de transition d'un électron entre les états de conduction k et k' . L'interaction entre spins est caractérisée par l'énergie $J_{kk'}$. Selon le signe de $J_{kk'}$, on favorise l'alignement des spins ou l'anti-alignement des spins. Si $J_{kk'} > 0$ le couplage est ferromagnétique et si $J_{kk'} < 0$ le couplage est antiferromagnétique.

Le problème Kondo résulte d'un couplage antiferromagnétique. Pour le montrer, on utilise le modèle d'Anderson. L'hamiltonien d'Anderson se sépare en une partie d'ordre zéro H_0 et une perturbation H_1 :

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum_{k,\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma} + \epsilon_d \sum_{\sigma} n_{d\sigma} + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} \\ H_1 &= \sum_k [V_{kd} c_{k\sigma}^+ d_{d\sigma} + V_{kd}^* d_{d\sigma}^+ c_{k\sigma}] \end{aligned}$$

Le modèle Kondo et le modèle d'Anderson sont liés par la transformation de Schrieffer-Wolff [29]. Cette transformation est développée dans l'annexe C. Le modèle d'Anderson est plus général que celui de Kondo. Les deux modèles coïncident quand l'interaction coulombienne U est grande devant l'élargissement Γ des niveaux de l'impureté du à l'hybridation entre les états de conduction et l'état de l'impureté. Cette condition correspond à la limite de moment magnétique local. Dans cette limite, la différence fondamentale entre les deux modèles est que le modèle d'Anderson prend en compte les fluctuations de charge qui déterminent l'énergie d'hybridation Γ . Ce terme est absent dans le modèle Kondo qui ne prend en compte que l'interaction spin-spin. La prise en compte de ces fluctuations de charge se traduit par une interaction antiferromagnétique dans le modèle Kondo. Pour le montrer, il faut considérer le second ordre en perturbation V_{kd} du modèle d'Anderson. En se focalisant sur les processus conduisant à la diffusion d'un électron de conduction par un moment local, l'amplitude de ces processus d'ordre 2 est donnée par :

$$V_{kd} \frac{1}{E_i - E_{int}} V_{dk}$$

E_i est l'énergie de l'état initial et E_{int} est l'énergie de l'état intermédiaire.

Considérons le processus de diffusion schématisé sur la figure 6.14 (a). Ce processus correspond à la diffusion d'un électron dans l'état k avec un spin up ($k \uparrow$) par un spin down porté par l'impureté ($d \downarrow$) vers un état final k' avec un spin up ($k' \uparrow$) et une impureté de spin down ($d \downarrow$). L'état intermédiaire est doublement occupé, avec une énergie $\epsilon_d + U$. L'énergie initiale est $\epsilon_k + \epsilon_d$. L'élément de matrice du second ordre de ce processus est :

$$T_{(k\uparrow)+(d\downarrow)\rightarrow(k'\uparrow)+(d\downarrow)} = \frac{V_{kd} V_{dk'}}{\epsilon_k - \epsilon_d - U}$$

Un autre processus de diffusion, illustré sur la figure 6.14 (b), consiste en la diffusion d'un électron de conduction dans l'état $(k \uparrow)$ par une impureté de spin up $(d \uparrow)$ vers un état final de l'électron de conduction $(k' \uparrow)$ et l'impureté de spin up. L'élément de matrice du second ordre de ce processus est :

$$T_{(k\uparrow)+(d\uparrow)\rightarrow(k'\uparrow)+(d\uparrow)} = -\frac{V_{kd}V_{dk'}}{\epsilon_d - \epsilon_{k'}}$$

Le signe moins provient de l'échange des électrons de conductions et de l'impureté. L'électron de conduction initial finit sur l'impureté, tandis que l'électron initialement sur l'impureté finit dans la bande de conduction.

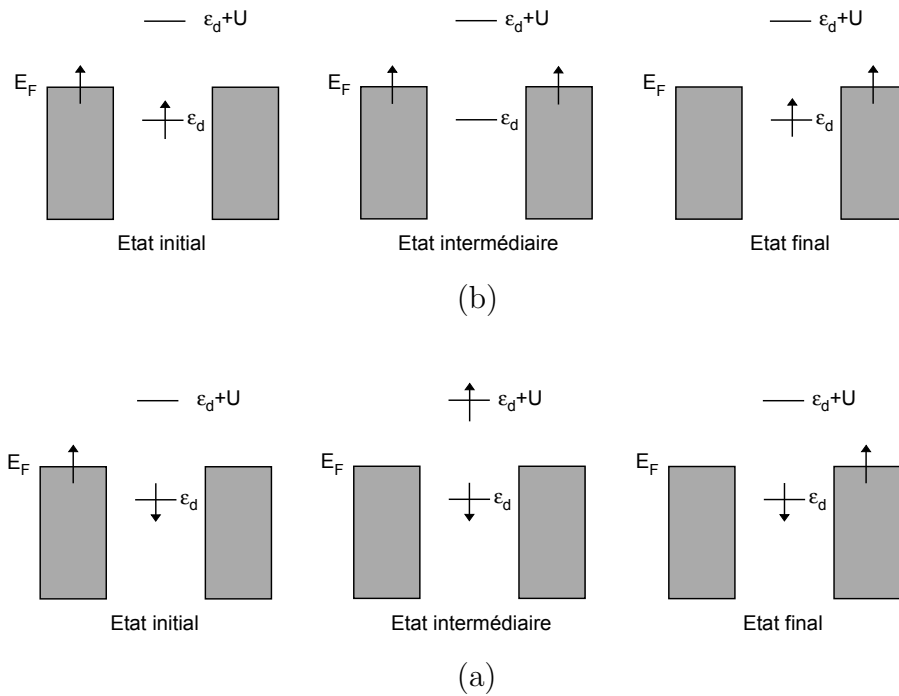


FIGURE 6.14 – Processus diffusifs sans retournement de spin contribuant à l'ordre 2 en perturbation de l'hamiltonien d'Anderson

La diffusion avec retournement de spin d'un électron de conduction dans l'état $(k \uparrow)$ par une impureté de spin down vers un état final décrit par un électron de conduction $(k' \downarrow)$ et une impureté de spin up peut être décrit de la même manière. Deux processus sont possibles, décrits sur la figure 6.15. Le cas (a) est analogue à celui décrit par la figure 6.14 (a). L'électron de spin $\downarrow$ de l'impureté passe dans l'état $(k' \downarrow)$. L'électron de spin $\uparrow$ de l'électrode vient dans le niveau ϵ_d de l'impureté. Dans le processus décrit sur la figure 6.15 (b), l'électron de conduction passe sur l'impureté dans le niveau $\epsilon_d + U$, puis le spin $\downarrow$ de l'impureté passe dans l'état de conduction k' . La différence de ce processus comparé à celui sans retournement de spin donné par la figure 6.14 (b), est que l'électron transporté est l'électron de l'impureté. Ceci se traduit par un signe $-$ dans l'expression de l'amplitude de diffusion. L'amplitude

de diffusion du processus avec retournement de spin est une superposition linéaire des deux processus décrits par la figure 6.15 :

$$T_{(k\uparrow)+(d\downarrow)\rightarrow(k'\downarrow)+(d\uparrow)} = -V_{kd}V_{dk'} \left(\frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_d - U} + \frac{1}{\epsilon_d - \epsilon_{k'}} \right)$$

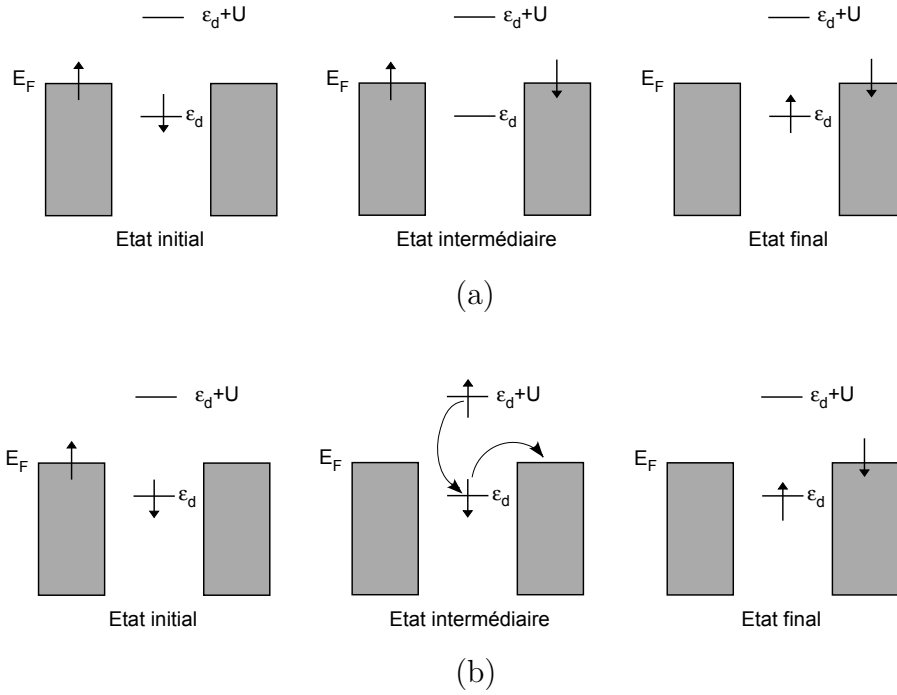


FIGURE 6.15 – Processus diffusifs avec retournement de spin contribuant à l'ordre 2 en perturbation de l'hamiltonien d'Anderson

On peut montrer que l'interaction spin-spin du modèle Kondo est à l'origine du processus de retournement de spin (cf annexe C) :

$$T_{(k\uparrow)+(d\downarrow)\rightarrow(k'\downarrow)+(d\uparrow)} = -\frac{1}{2}J_{kk'}$$

On en déduit $J_{kk'}$:

$$J_{kk'} = 2V_{kd}V_{dk'} \left(\frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_d - U} + \frac{1}{\epsilon_d - \epsilon_{k'}} \right) \quad (6.19)$$

Pour évaluer le signe de l'interaction, on suppose que seuls les états de conduction k proche de l'énergie de Fermi sont pertinents. L'expression 6.19 se réduit alors à :

$$J_{eff} = -|V_{kd}|^2 \frac{U}{|\epsilon_d|(U - |\epsilon_d|)} < 0 \quad \text{pour } \epsilon_k \sim \epsilon_{k'} \sim \epsilon_F = 0$$

Le couplage entre le spin de l'impureté et les électrons de conduction est antiferromagnétique. Pour déterminer son amplitude, on se place dans le cas d'un problème symétrique avec $\epsilon_d = -U/2$. Alors l'interaction d'échange s'écrit :

$$J_{eff} = -4 \frac{|V_{kd}|^2}{U}$$

Ce terme est le plus bas terme de la série en perturbation par rapport à V_{kd} . L'équivalence entre le modèle Kondo et le modèle d'Anderson, dans la limite de moment magnétique local ($\frac{\Gamma}{U} \ll 1$ soit $\frac{|V_{kd}|^2}{U} \ll 1$), implique que l'état fondamental des deux modèles doit être le même. Comme le couplage est antiferromagnétique dans le modèle Kondo, l'état fondamental est décrit par un état singulet de spin. Pour former cet état singulet dans le modèle d'Anderson, on pourrait doublement occuper le niveau ϵ_d de l'impureté. Cependant, on s'est placé dans la limite de moment magnétique local, impliquant une simple occupation de l'impureté, laissant le niveau $\epsilon_d + U$ vide. L'origine de l'état singulet s'explique par un nouveau niveau résonant qui se forme et reste au niveau de Fermi, quelque soit la valeur de l'énergie ϵ_d . La densité d'état à une particule est alors changée, présentant en plus un pic à E_F dont la hauteur augmente logarithmiquement quand la température diminue et dont la largeur est proportionnelle à T_K , la température Kondo. Pour une impureté de spin up, le niveau résonant est occupé en moyenne par un électron de spin down, compensant le spin de l'impureté, formant ainsi un état singulet.

6.2.2 Paramètres influençant l'effet Kondo

Si l'effet Kondo est encore largement étudiée 80 ans après sa découverte et 50 ans après son explication, c'est par le développement des nanotechnologies permettant de réaliser de nouveaux dispositifs contrôlant les différents paramètres physiques intervenant dans le modèle Kondo [30]. L'utilisation de la microscopie tunnel a permis de manipuler et de mesurer des atomes magnétiques sur une surface métallique. Les premières mesures ont été effectuées sur des atomes isolés de Ce sur une surface de Ag(111) [31] et sur des atomes isolés de Co sur une surface de Au(111) [32] en 1998. Dans ces systèmes, la conductance présente un minimum à tension nulle appliquée entre la pointe, placée au-dessus de l'impureté magnétique, et la surface métallique. La limite actuelle du STM est qu'avec ce dispositif, on ne peut pas modifier les propriétés magnétiques de l'impureté ni changer son couplage avec le métal.

Le développement des quantum dots semiconducteurs permet de réaliser des atomes artificiels sur lesquels on peut agir grâce à une électrode de grille. La grille permet de se placer dans un état de charge impaire de l'îlot. Le spin total S est alors non nul et vaut $1/2$. Le dernier niveau occupé, portant le spin de l'îlot, est caractérisé par le potentiel électrochimique μ_N . En comparaison avec le modèle Kondo, ce niveau μ_N équivaut à ϵ_d . La mer de Fermi entourant le spin de l'impureté est ici décrite par les deux électrodes source et drain, définissant l'énergie de Fermi à l'équilibre. L'avantage de la grille est qu'il est possible de décaler le niveau ϵ_d par rapport à E_F . La différence principale entre les conséquences de l'effet Kondo sur le transport pour un quantum dot et un métal "réel" provient de leur géométrie. Dans le cas d'un quantum dot, un électron provenant de l'électrode sonde les états électroniques

de l'ilot. La présence d'un pic à l'énergie de Fermi dans la densité d'état provoque une augmentation de la conductance. Dans un métal, le même mécanisme a lieu, à la différence près qu'il fait intervenir de nombreux électrons de conduction. Les électrons du métal, entourant l'impureté magnétique, sont décrits par des ondes planes. Leur diffusion sur l'impureté mixent les ondes électroniques ayant des phases différentes. Ces interférences entre les fonctions d'onde électroniques diminuent la conductivité, effet inverse des quantum dots.

Le modèle d'Anderson présente plusieurs régimes dépendant du paramètre $\tilde{\epsilon} = \epsilon_d/\Gamma$, où ϵ_d est l'énergie du dernier niveau occupé de l'ilot et Γ est l'élargissement des niveaux. Le régime Kondo, discuté dans la section précédente, correspond à $\tilde{\epsilon} \ll -0,5$. Le régime dit à valence mixte correspond à $-0,5 < \tilde{\epsilon} < 0$ et le régime d'orbital libre à $\tilde{\epsilon} > 0$. Chacun de ces régimes est caractérisé par des propriétés de transport différentes. Alors que, dans le régime Kondo l'impureté porte un moment magnétique local, dans le régime de valence mixte des fluctuations de charge viennent perturber l'état magnétique, rendant le développement théorique plus délicat. Dans le régime Kondo, la conductance G normalisée par la conductance tunnel à température nulle G_0 est universelle. Dans ce cas, la plus faible échelle d'énergie est T_K . Ceci change quand $\tilde{\epsilon} \rightarrow 0$. T_K devient alors comparable à Γ . L'avantage des quantum dots est qu'il est possible de varier ϵ_d grâce à l'électrode de grille, et donc de se placer dans le régime Kondo, régime le mieux décrit actuellement. Dans cette condition, on s'attend à une expression de T_K suivante [33] :

$$T_K = \frac{\Gamma U}{2} e^{\pi \epsilon_d (\epsilon_d + U)/\Gamma U} \quad (6.20)$$

A tension de grille fixée, donc à T_K fixée, on s'attend à la forme empirique de la conductance maximale, à l'équilibre, en fonction de la température de mesure :

$$G(T, V = 0) = G_0 \left[1 + (2^{1/s} - 1) \left(\frac{T}{T_K} \right)^2 \right]^{-s} \quad (6.21)$$

s traduit l'importance de l'augmentation de la conductance lorsque la température diminue. En choisissant ce paramètre de manière appropriée, l'équation (6.21) donne un bon ajustement à la théorie du groupe de renormalisation pour le régime Kondo, le régime de valence mixte et le régime d'orbitale vide [34]. Ce paramètre dépend de la valeur du spin. Pour une impureté de spin $1/2$, on s'attend à $s = (0, 21 \pm 0, 01)$. Cette relation empirique de la conductance à tension nulle en fonction de la température dévie des mesures expérimentales faites pour des températures proches de T_K [35]. L'explication de la limite de l'équation (6.21) proche de T_K n'est pas bien comprise. Elle provient de processus de transport supplémentaires quand la température du système s'approche de la température Kondo.

L'équation (6.21) traduit le transport à l'équilibre. Le problème Kondo étant décrit par une loi d'échelle, l'évolution de la conductance en fonction de la température T et de la tension V est caractérisée par une fonction universelle de loi d'échelle $F(T/T_K, eV/k_B T_K)$. Le développement à faible tension V aboutit à la relation suivante valable pour une large gamme de température [36] :

$$G(T, V) = G(T, 0) \left(1 - \frac{c_T \alpha}{1 + c - T(\gamma/\alpha - 1)(T/T_K)^2} \left(\frac{eV}{k_B T_K} \right)^2 \right) \quad (6.22)$$

Le coefficient c_T est déterminé à partir de la définition de T_K par l'équation (6.21) :

$$\begin{aligned} G(T, 0) &\xrightarrow{T \ll T_K} G_0 \left[1 - s(2^{1/s} - 1) \left(\frac{T}{T_K} \right)^2 \right] \\ &= G_0 \left[1 - c_T \left(\frac{T}{T_K} \right)^2 \right] \\ c_T &= s(2^{1/s} - 1) \sim 5,49 \quad \text{pour un spin } 1/2 \end{aligned}$$

Les coefficients α et γ caractérisent la courbure du pic Kondo et son élargissement en température. Nagaoka et al. [36] ont montré que le pic de conductance en fonction de la tension à température constante est une Lorentzienne de largeur à mi-hauteur :

$$FWHM = \frac{2}{e} \sqrt{(\pi k_B T)^2 + 2 (k_B T_K)^2} \quad (6.23)$$

Le seul paramètre ajustable est la température Kondo T_K . Les coefficients numériques sont juste à un facteur près de l'ordre de l'unité. Expérimentalement, T_K peut être déterminée à partir de la hauteur du pic de conductance à tension nulle par l'expression (6.21) ou par la largeur du pic à mi-hauteur par l'expression (6.23). D'après plusieurs groupes [37–39], on trouve une meilleur concordance entre ces deux méthodes en considérant la largeur à mi-hauteur suivante, dans la limite de température nulle :

$$FWHM \sim \frac{2k_B T_K}{e}$$

Ceci reste dans l'idée qu'à température proche de T_K , ces relations s'écartent des faits expérimentaux.

La forme de l'équation (6.22) est choisie tel que son développement à basse température $T \ll T_K$ donne la fonction de loi d'échelle proposée par Schiller [40] :

$$\begin{aligned} \frac{G(T, 0) - G(T, V)}{c_T G_0} &= F(T/T_K, eV/k_B T_K) \\ &\sim \alpha \left(\frac{eV}{k_B T_K} \right)^2 - c_T \gamma \left(\frac{T}{T_K} \right)^2 \left(\frac{eV}{k_B T_K} \right)^2 \end{aligned}$$

L'avantage de la géométrie de type transistor est la possibilité d'agir sur la position du dernier niveau occupé ϵ_d par rapport à l'énergie de Fermi des électrodes et donc de changer la température Kondo définie par l'équation (6.20). Ceci permet alors de se placer dans la limite basse température, là où les lois d'échelle sont les plus justes. En jouant sur la tension de grille, on peut faire basculer le système du régime Kondo au régime de valence mixte [41]. En réalisant des quantum dot par la technique de jonction à cassure, il est possible d'effectuer une étude en fonction du couplage entre l'îlot et les électrodes [42]. Ce couplage joue sur la température Kondo. Des études sous champ magnétique ou en température ont aussi été effectuées sur différents systèmes [43–45]. L'effet du champ magnétique B n'a pas été discuté ici. Son effet est de séparer l'état électronique localisé impair en un doublet Zeeman séparé par une énergie $g\mu_B B$, où μ_B est le magnéton de Bohr et g le facteur de Landé. La conséquence est un dédoublement du pic Kondo.

6.3 Résultats expérimentaux

Lors du processus d'électromigration, il n'est pas rare qu'un agrégat d'or reste piégé entre les électrodes source et drain. Selon sa taille et la manière dont il est couplé, on peut voir du blocage de Coulomb avec, pour les agrégats de faible taille, des niveaux excités ou encore du transport tunnel d'ordre supérieur dans le cas d'un couplage intermédiaire. La caractérisation de ces phénomènes nécessitent une étude du transport électronique en température ou en fonction de la tension de grille. Une seule caractéristique courant-tension du dispositif ne permet pas de caractériser complètement le système agrégat-électrodes. De nombreux échantillons semblaient présenter des signatures de agrégats lors d'une première caractéristique après électromigration. Trois échantillons ont été mesurés plus en détail. Deux échantillons montrent une évolution significative des propriétés de conduction en fonction de la tension de grille. Un échantillon montre un pic Kondo qui a pu être étudié en fonction de la température. L'effet Kondo a également été mesuré sur des molécules uniques comme le C_{60} [39, 46]

6.3.1 Quantum dot à un niveau

L'échantillon que je décris dans ce paragraphe (échantillon 1) est un échantillon de type grille latérale (chapitre 3). L'électromigration a été réalisée à 4 K, en une seule rampe de tension. La caractéristique $I(V)$ prise après électromigration à la température de l'hélium liquide est présentée sur la figure 6.16 (a). L'évolution du courant n'est pas régulière. Elle présente des changements de pente autour de $V_s \sim -25$ mV et $V_s \sim 20$ mV. Ces singularités sont plus visibles dans l'évolution de la conductance en fonction de la tension de source par la présence de pics (figure 6.16 (b)). Une telle caractéristique ne peut pas être attribuée à du transport tunnel à travers un nanogap. Ces singularités peuvent être dues à la présence d'agrégats d'or entre les électrodes source et drain. Dans le cas le plus simple, nous pouvons imaginer un seul îlot métallique présente dans le nanogap.

Pour justifier la présence d'un îlot métallique et le caractériser, il faut étudier le transport en fonction de la tension de grille. La figure 6.17 (a) montre l'évolution du logarithme de la valeur absolue du courant en fonction de la tension de grille V_g et de la tension de la source V_s . Les zones sombres correspondent à de faibles valeurs de courant et les zones claires à une exaltation de courant. On distingue plusieurs diamants de Coulomb, attribués à plusieurs états de charge de l'îlot métallique. Aucun état excité n'est visible, laissant supposer que l'écart énergétique entre deux niveaux de l'îlot, δE_N , est faible devant l'énergie thermique $k_B T$. A partir de ce graphique, on peut déterminer les couplages entre l'îlot et les différentes électrodes et en déduire son énergie de charge. L'analyse des données est présentée sur la figure 6.17 (b). Pour un balayage de la tension de grille entre -1 V et 3 V, la charge portée par l'îlot varie de $n - 1$ à $n + 2$. A tension V_s nulle, la largeur en tension de grille d'un diamant vaut e^2/C_g . Les droites délimitant les diamants de Coulomb ont des pentes de $-C_g/C_s$, pour les droites descendantes, et $C_g/(C_d + C_g)$ pour les

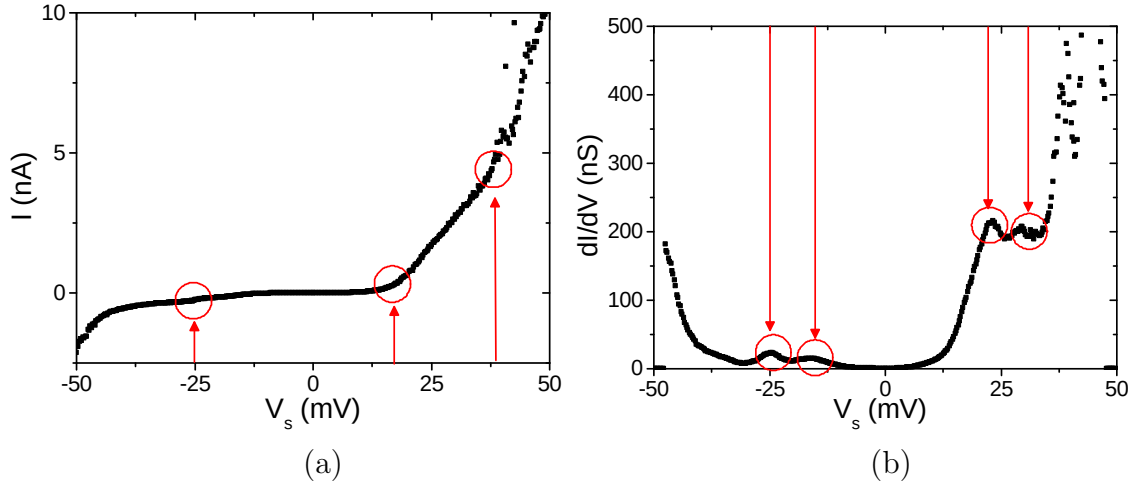


FIGURE 6.16 – Caractéristiques $I(V)$ et dI/dV à tension de grille nulle de l'échantillon 1

Mesures prises à 4 K d'un échantillon de type grille latérale à tension de grille nulle. (a) Caractéristique courant-tension. (b) Dérivée numérique du courant en fonction de la tension de source V_s .

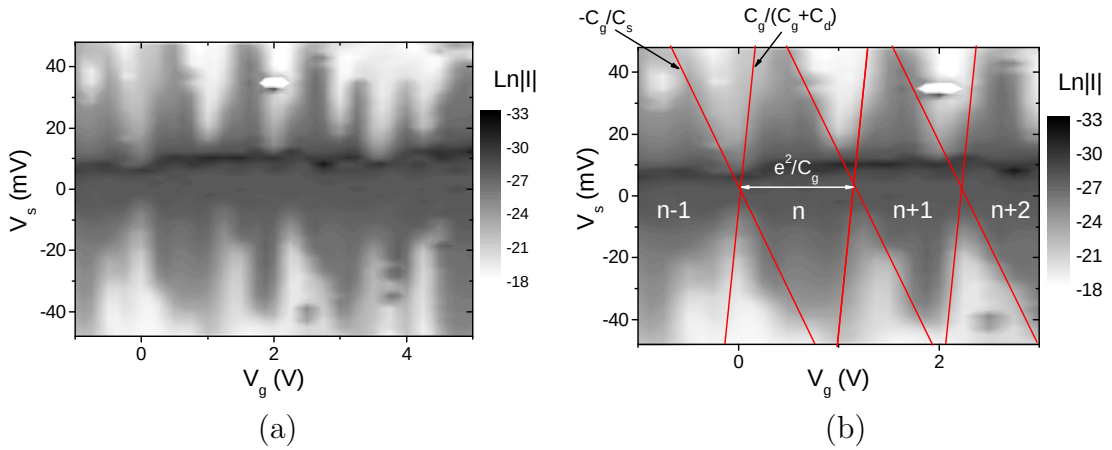


FIGURE 6.17 – Diamants de Coulomb de l'échantillon 1 : mesures et analyse
 (a) Représentation du logarithme de la valeur absolue du courant en nA en fonction de la tension de grille V_g et de la tension de source V_s . Les zones sombres correspondent aux régions de blocage du courant. Les zones claires sont des zones de fort courant. (b) Analyse du graphique (a) dans la région $-1 \text{ V} < V_g < 3 \text{ V}$. Les zones bloquées correspondent à des états de charge de l'îlot $n - 1$, n , $n + 1$ et $n + 2$. La largeur maximale de ces diamants, à $V_s = 0$, est liée à la capacité de couplage C_g entre l'îlot et la grille. Les lignes des diamants ont une pente $-C_g/C_s$, pour les droites descendantes, et $C_g/(C_d + C_g)$ pour les droites ascendantes.

droites ascendantes. A partir des diamants tracés sur cette figure, on trouve :

$$\begin{aligned} C_g &= (0,15 \pm 0,01) \text{ aF} \\ C_s &= (2,2 \pm 0,1) \text{ aF} \\ C_d &= (0,30 \pm 0,05) \text{ aF} \\ E_C &= (30 \pm 5) \text{ meV} \end{aligned}$$

Les valeurs trouvées de C_s et C_d montrent que le couplage entre l'îlot métallique et les électrodes source et drain est asymétrique. Le facteur de couplage β entre la grille et l'îlot, défini dans la section 2.3, vaut :

$$\beta = \frac{C_g}{C_s + C_d + C_g} = 0,05$$

Dans la section 2.3, j'ai estimé ce facteur à 0,01. La valeur trouvée expérimentalement pour cet échantillon est du même ordre de grandeur que cette estimation. En supposant que l'agrégat d'or est une sphère de rayon R entourée de vide, alors on peut estimer son rayon à partir de l'expression de sa capacité :

$$C = 4\pi\epsilon_0 R = 2,65 \text{ aF} \implies R \sim 25 \text{ nm}$$

L'écart entre les niveaux discrets proche de l'énergie de Fermi d'un quantum dot de volume V vaut :

$$\delta E = \frac{h^2}{4mk_F V}$$

En prenant le vecteur d'onde de Fermi de l'or $k_F = 1,21 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$, l'écart des niveaux énergétiques d'une sphère de rayon $R = 25 \text{ nm}$ vaut :

$$\begin{aligned} \delta E &\sim 1 \text{ } \mu\text{eV} \\ k_B T &\sim 400 \text{ } \mu\text{eV} \gg \delta E \end{aligned}$$

Les mesures ont été faites à 4 K, fixant la limite de résolution énergétique à 400 μeV environ. De ce fait, les niveaux énergétiques de l'îlot d'une sphère de rayon $R = 25 \text{ nm}$ sont vus comme un continuum d'énergie. Seule l'énergie de charge est mesurable.

6.3.2 Quantum dot à plusieurs niveaux

L'échantillon présenté ici (échantillon 2) est un échantillon comportant une grille arrière en aluminium recouverte d'alumine (chapitre 3). L'électromigration a été réalisée à 300 K, sous une pression de 10^{-4} mbar en une seule rampe de tension. La caractéristique courant-tension et la conductance différentielle mesurées à 4 K après électromigration sont présentées sur la figure 6.18 (a) et (b). De même que pour l'échantillon précédent, l'évolution du courant en fonction de la tension de la source présente des ruptures de pente. Ces singularités se retranscrivent par des pics de conductance. L'évolution de la conductance différentielle, mesurée par une détection synchrone avec une tension alternative de 0,4 mV sur l'échantillon, en fonction de

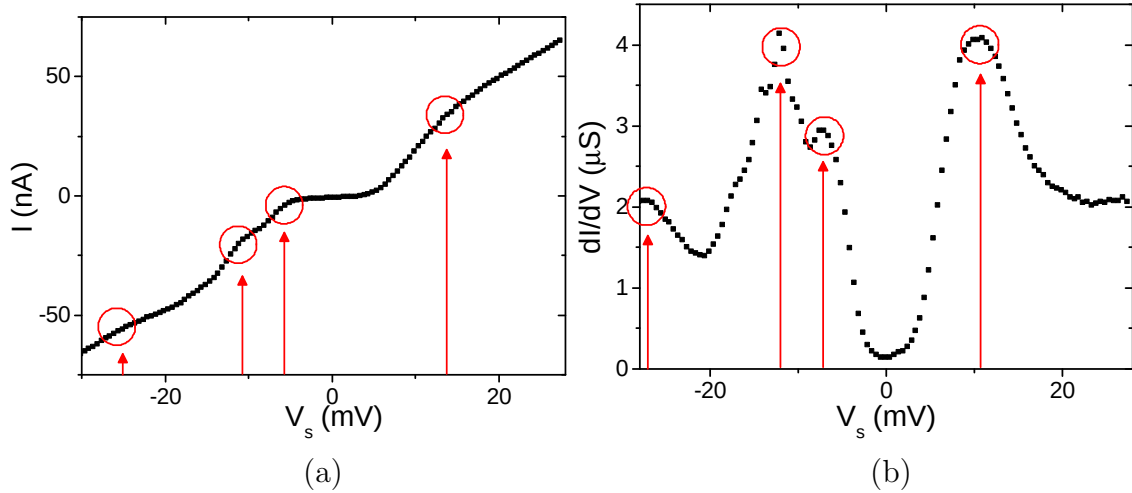


FIGURE 6.18 – Caractéristiques $I(V)$ et dI/dV à tension de grille nulle de l'échantillon 2

Mesures prises à 4 K d'un échantillon avec une grille arrière en aluminium recouverte d'oxyde d'aluminium. La tension de grille est nulle. (a) Caractéristique courant-tension. (b) Conductance différentielle en fonction de la tension de source V_s , mesurée avec une détection synchrone.

la tension V_s présente 4 pics à $V_s = (-27; -12; -7; 10)$ mV. Chacun de ces pics est modulé par la tension de grille. L'évolution de la conductance en fonction de la tension de source V_s et de la tension de grille V_g (figure 6.19) est beaucoup plus complexe que celle de l'échantillon précédent. Les zones sombres correspondent à des régions de faible conductance, voire de conductance nulle, et les zones claires à des zones de forte conductance. Deux états de charge sont distinguables. De plus, des lignes de forte conductance parallèles aux bords des diamants de Coulomb sont visibles. Ces lignes sont le signe d'énergie d'excitation du système. La difficulté d'interprétation de ce diagramme réside dans l'incomplétude de celui-ci. En effet, la gamme de tension de grille balayée ne permet pas une modulation entière autour d'un état de charge de l'îlot. Sans un diamant de Coulomb entier, on ne peut pas déterminer sans ambiguïté l'énergie de charge du système et les différentes capacité de couplage entre l'îlot et les électrodes.

Une mesure plus précise autour du point de dégénérescence de charge est représentée sur la figure 6.20 (a). On distingue clairement ce point de dégénérescence de charge entre l'état n et l'état $n + 1$, croisement entre les deux lignes délimitant les zones de stabilité de charge. Sur la figure 6.20 (b), ces deux lignes sont tracées en bleu. Leur croisement ne se fait pas à tension de source nulle mais à $V_s = 0,8$ mV. Cet écart est dû à des décalages d'appareil de mesure. Plusieurs lignes de forte conductance parallèles aux bords des diamants de Coulomb sont identifiables. Elles sont représentées en rouge sur la figure 6.20 (b). Chacune de ces lignes partent des bords des diamants de Coulomb. Les points d'intersections sont numérotés. L'ordonnée de ces points, par rapport à celle du point de dégénérescence de charge, donne l'énergie d'excitation entre le fondamental à N ($N + 1$) particules, ϵ_N^0 (ϵ_{N+1}^0), et son i^{ieme} état

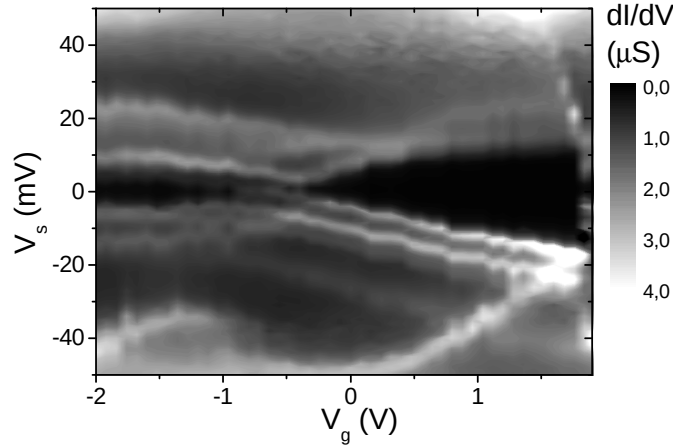


FIGURE 6.19 – Modulation de la conductance de l'échantillon 2 par la tension de grille

excité, ϵ_N^i (ϵ_{N+1}^i).

$$\begin{aligned}
 V(1) &= \epsilon_{N+1}^1 - \epsilon_{N+1}^0 = 3,2 \text{ mV} \\
 V(1') &= \epsilon_{N+1}^0 - \epsilon_{N+1}^1 = -3,4 \text{ mV} \\
 V(1'') &= \epsilon_N^0 - \epsilon_N^1 = -3,0 \text{ mV} \\
 V(2) &= \epsilon_N^0 - \epsilon_N^2 = -6,0 \text{ mV} \\
 V(3) &= \epsilon_{N+1}^3 - \epsilon_{N+1}^0 = 10,1 \text{ mV} \\
 V(4) &= \epsilon_N^0 - \epsilon_N^4 = -12,0 \text{ mV} \\
 V(4') &= \epsilon_{N+1}^4 - \epsilon_{N+1}^0 = 12,4 \text{ mV}
 \end{aligned}$$

Les trois lignes les plus éloignées de $V_s = 0$, passant par les points $n^\circ 3$, $n^\circ 4$ et $n^\circ 4'$, sont plus discutables. Dans un premier temps, considérons les lignes attribuées aux deux premières énergies d'excitation. L'incertitude sur l'ordonnée de ces points est 0,3 mV. L'écart entre chaque énergie d'excitation semble constant, égal à 3,2 mV. La ligne $n^\circ 4$ pourrait être due au 4^{ieme} niveau excité à N particules. La droite horizontale passant par point $n^\circ 4'$ pourrait être attribuée à du cotunneling inélastique, laissant l'îlot dans le 4^{ieme} état excité du système à $N + 1$ particules. L'étrangeté de cette ligne est qu'elle existe en dehors de la zone bloquée, zone de stabilité de l'état de charge $n + 1$, alors que cet effet devrait être négligeable. Ceci peut être le signe d'un couplage important entre l'îlot et les électrodes. La droite passant par le point $n^\circ 3$ pourrait être attribuée au troisième état d'excitation du système à $N + 1$ particules. En considérant tous ces niveaux excités, alors l'écart entre deux niveaux vaut :

$$\delta E = 3,1 \text{ mV} \pm 0,2 \text{ mV}$$

Cette énergie est liée à un "objet" couplé aux électrodes source, drain et grille. Cet objet pourrait être un agrégat d'or, ou une molécule indésirable, non déposée volontairement. Pour distinguer cet objet, l'estimation de l'énergie de charge permet d'en déduire ses dimensions caractéristiques et la manière dont il est couplé au système. La détermination expérimentale de cette énergie se fait par la mesure des

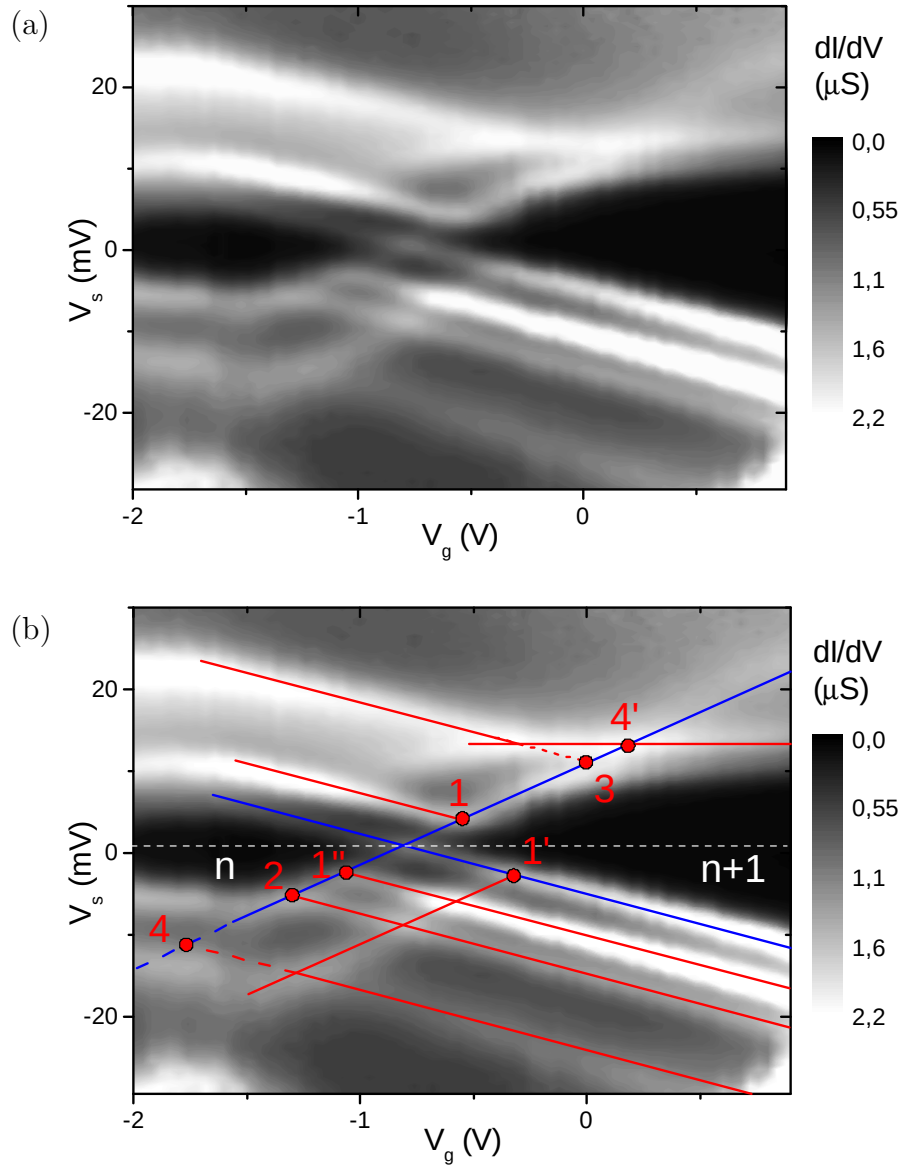


FIGURE 6.20 – Diamants de Coulomb de l'échantillon 2 : mesures et analyse
 (a) Conductance différentielle en fonction de la tension de source V_s et de la tension de grille V_g . Zoom de la figure 6.19. (b) Analyse du graphique 3D. Deux régions de stabilité de charge n et $n+1$ sont délimitées par des droites en bleu. Des lignes parallèles aux bords des diamants de Coulomb sont représentées en rouge. Un marquage est fait à chaque intersection avec les lignes des diamants de Coulomb.

pentés des diamants de Coulomb et sa largeur. A partir du graphique 3D de la figure 6.20 (b), on peut obtenir le rapport des capacités du système reliées aux pentés des droites délimitant les diamants de Coulomb :

$$a_+ = \frac{C_g}{C_g + C_d} = 7.10^{-3} \quad (6.24)$$

$$a_- = \frac{C_g}{C_s} = 11.10^{-3} \quad (6.25)$$

Ces valeurs correspondent à un facteur de couplage entre la grille et l'îlot de :

$$\beta = \frac{C_g}{C_s + C_d + C_g} = 0.004$$

Ce facteur est faible comparé aux estimations données dans le chapitre 2.3. Il indique que l'îlot n'est pas proche de la surface d'alumine, et que les électrodes source et drain écrantent le champ électrique créé par la grille. Cette dernière remarque donne une indication sur la forme des électrodes. Elles ne sont pas en forme de pointe, mais plutôt parallélépipédique. Ceci n'est pas surprenant, car le processus d'électromigration de cet échantillon n'a pas été contrôlé. De par cette faible valeur de couplage, la gamme de V_g explorée ne permet pas la mesure d'un diamant entier, laissant une incertitude sur sa largeur. Pour trancher sur l'objet mesuré caractérisé par une énergie d'excitation de 3,1 meV, je vais envisager deux hypothèses sur la détermination de l'énergie de charge. Avant cela, je vais estimer l'énergie de charge attendue, associée à cette énergie d'excitation.

Je suppose que cette énergie d'excitation est due à la présence d'un agrégat d'or de faible taille. En considérant ce système comme des électrons libres de masse m confinés dans un volume V , l'écart moyen entre deux niveaux énergétiques à l'énergie de Fermi vaut :

$$\delta E = \frac{dE}{dN} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{mV k_F}$$

En prenant le vecteur d'onde de Fermi de l'or, le volume correspondant à un écart énergétique de 3,1 mV est :

$$V = 1,8.10^{-26} \text{ m}^{-3}$$

Soit un îlot d'or de forme sphérique, alors son rayon doit être égal à :

$$R = 2,4 \text{ nm}$$

On peut évaluer l'énergie de charge correspondante, en estimant la capacité d'une sphère, de rayon R , entourée d'un diélectrique de permittivité ϵ_r :

$$C = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r R$$

L'îlot métallique repose sur de l'alumine, dont la permittivité diélectrique relative est $\epsilon_r = 8$. Une partie de sa surface est entourée de vide et l'autre d'alumine. On peut faire un encadrement de sa capacité, et de son énergie de charge :

$$\begin{aligned} 4\pi\epsilon_0 R &< C < 4\pi\epsilon_0\epsilon_r R \\ 37 \text{ meV} &< E_C < 300 \text{ meV} \end{aligned} \quad (6.26)$$

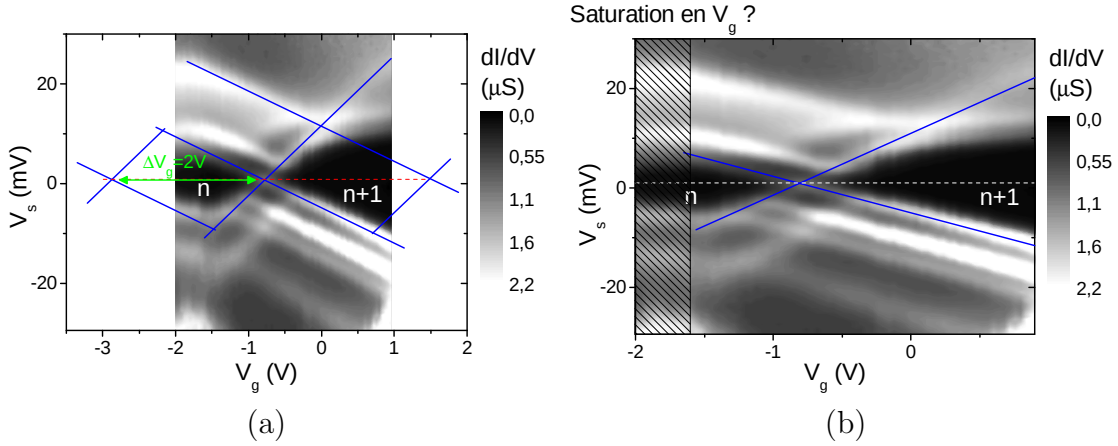


FIGURE 6.21 – Différentes hypothèses sur le couplage de l'échantillon 2 à la grille
 (a) Extrapolation à partir du diamant de gauche. (b) Extrapolation à partir du diamant de droite.

Pour valider l'hypothèse d'un îlot métallique, il faut que l'énergie de charge soit supérieure à 37 meV.

Les deux hypothèses envisagées sont présentées sur la figure 6.21. Dans la première (figure 6.21 (a)), le diamant de stabilité de charge n semble commencer à se refermer pour des tensions de grille inférieures à $-1,8$ V et la ligne passant par le point n^o3 de la figure 6.20 délimite la dégénérescence de charge entre les états $n+1$ et $n+2$. La largeur des deux diamants est la même et vaut $\Delta V_g = 2$ V. Celle-ci est reliée aux capacités du système et à l'écart énergétique entre le dernier niveau occupé et le premier libre de l'îlot :

$$\Delta V_g = \frac{e}{C_g} + \frac{\delta E_N}{e} \frac{C_\Sigma}{C_g} \quad C_\Sigma = C_s + C_d + C_g \quad (6.27)$$

Partant de l'hypothèse que l'îlot est un quantum dot, dont l'écart moyen entre niveaux est 3 meV, les équations (6.24), (6.25) et (6.27) permettent de déterminer les différentes capacités et l'énergie de charge :

$$\begin{aligned} C_g &= 0,12 \text{ aF} \\ C_s &= 11 \text{ aF} \\ C_d &= 18 \text{ aF} \\ E_C &= 2,7 \text{ meV} \end{aligned}$$

D'après l'équation (6.26), cette estimation de l'énergie de charge n'est pas en accord avec l'hypothèse d'un îlot métallique sphérique de rayon $R = 2,4$ nm. On peut envisager que les états excités ne correspondent pas aux niveaux discrets d'un quantum dot à N particules, mais à une énergie de vibration de pulsation $\omega = 4,7$ THz. Cette énergie pourrait être due à un mode de vibration d'une

molécule. Étant donné qu'aucune molécule n'a été déposée volontairement, ce pourrait être une molécule présente dans l'air comme N_2 ou O_2 . Cependant, de par leur taille de l'ordre de l'angström, l'énergie de charge associée à ces molécules serait encore plus grande, supérieure à 100 meV. La compatibilité entre l'énergie de charge déterminée et les énergies d'excitations ne peut se faire que si ces états excités sont dus à des vibrations extérieures, mécaniques par exemple. Il faut noter que les mesures effectuées sur cette échantillon ont montré ces excitations pendant plusieurs semaines, avec un système de pompage en marche ou non. Ceci va dans le sens d'une énergie d'excitation due à un agrégat. C'est donc que l'énergie de charge est mal estimée avec cette hypothèse.

Une autre hypothèse est d'évaluer l'énergie de charge à partir du diamant de droite. Sur la figure 6.20 (a), on constate que pour des tensions de grille négatives, inférieures à $-1,7$ V, certaines lignes de forte conductance semblent être moins affectées par la grille (zone hachurée sur la figure 6.21 (b)). On peut expliquer ceci par une modification du couplage entre l'îlot et la grille. Cet effet pourrait être provoqué par une impureté locale au niveau de l'isolant de grille que l'on polariserait en-dessous d'une tension seuil, pour des tensions de grille fortement négatives, changeant le champ électrique vu par l'îlot. L'énergie de charge serait alors déterminée par la largeur de la zone de stabilité de l'état de charge $n + 1$. Comme ce diamant ne se referme pas, on n'a accès qu'à une valeur inférieure de sa largeur. On peut dire que $\Delta V_g > 4$ V.

Pour indication, si on considère que l'énergie de charge de l'îlot doit être de 40 meV, alors la largeur d'un diamant de Coulomb devrait être de $\Delta V_g \sim 20$ V, valeur non accessible avec la grille en aluminium recouverte d'alumine, dont la tension de claquage est de 4 V environ. Dans ce cas, $C_g = 8.10^{-3}$ aF, $C_s = 0,7$ aF et $C_d = 1,14$ aF. La faiblesse de notre échantillon est le faible couplage entre la grille et l'îlot comparé aux couplages avec la source et le drain. D'après les simulations électrostatiques présentées dans la section 2.3, la grille arrière en aluminium peut avoir un fort couplage avec un îlot ou une molécule, si l'objet est proche de la surface d'alumine ou si les électrodes source et drain ont une géométrie de type pointe, écrantant moins le champ électrique créé par la grille. Dans le cas de cet échantillon, l'électromigration réalisée sur le nanofil d'or n'a pas été contrôlée. Sans contrôle, la probabilité que les électrodes aient une forme parallélépipédique est extrêmement grande. Dans ce cas, si l'îlot métallique lors de ce processus ne repose pas sur la surface, l'effet de grille est extrêmement faible (figure 2.11). C'est pourquoi l'hypothèse qu'il faille appliquer 20 V n'est pas déraisonnable. Il est donc censé de penser que les excitations mesurées sont bien dues à des excitations électroniques liées à un îlot métallique de 2,4 nm de rayon, avec une énergie de charge supérieure à 40 meV, non mesurable dans le cas de cet échantillon.

6.3.3 Résonance Kondo

Cet échantillon (échantillon 3), constitué d'une grille arrière en aluminium recouverte d'oxyde, a subi un processus d'électromigration contrôlé à pression $P = 4.10^{-6}$ mbar et à température ambiante. La caractéristique $I(V)$ du nanogap formé

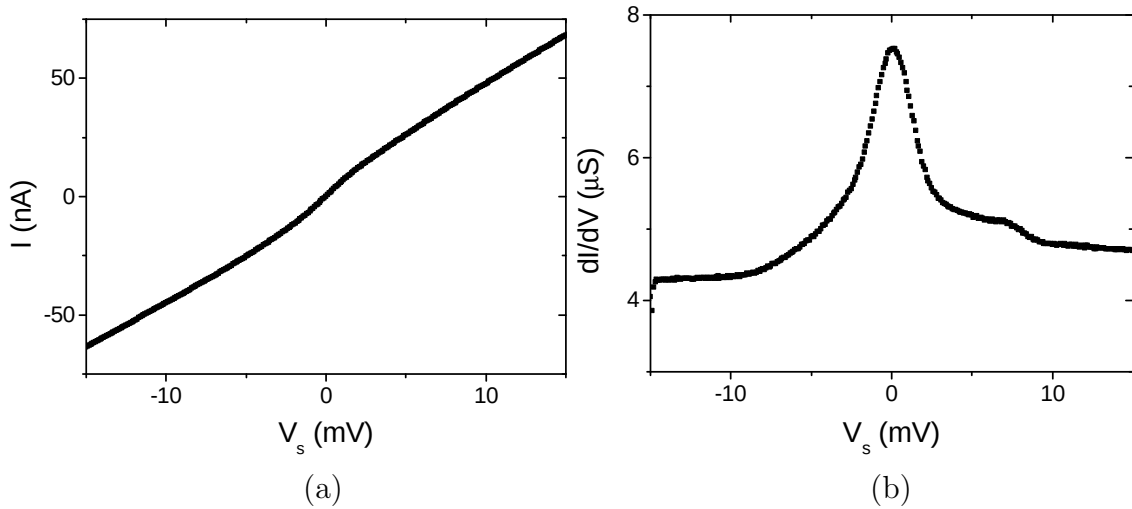


FIGURE 6.22 – Caractéristiques $I(V)$ et dI/dV à tension de grille nulle de l'échantillon 3

Mesures prises à 4 K d'un échantillon avec une grille arrière en aluminium recouverte d'oxyde d'aluminium. La tension de grille est nulle. (a) Caractéristique courant-tension. (b) Conductance différentielle en fonction de la tension de source V_s , mesurée avec une détection synchrone.

mesurée à 4 K présente une singularité à tension nulle (figure 6.22 (a)). La conductance, mesurée simultanément avec une détection synchrone, possède un pic à tension de source $V_s = 0$, significatif de l'effet Kondo (figure 6.22 (b)). Dans le cas de cet échantillon, le transport électronique du nanogap n'est pas affecté par une tension de grille. Afin de confirmer la signature Kondo, une étude en température du pic de conductance a été effectuée.

La figure 6.23 (a) présente les différentes mesures de la conductance en fonction de la tension de source V_s pour une température de l'échantillon variant de 1,6 K à 17,1 K. Outre le pic Kondo à $V_s = 0$, on observe un pic à $V_s = 7,5$ mV qui s'atténue lorsque la température augmente. Cette singularité est due à une énergie caractéristique de l'îlot métallique, soit une énergie d'excitation, soit une énergie de charge. En l'absence d'effet de grille, on ne peut trancher sur son origine. Afin de déterminer la température Kondo de l'échantillon, on regarde l'évolution de l'amplitude du pic de conductance à l'équilibre en fonction de la température. L'évolution de $G(T, 0)$ est prévue par l'équation (6.21). A cette expression, il faut ajouter un autre paramètre expérimental G_{el} , indépendant de la température, traduisant le fait que lorsque la température est grande devant la température Kondo, la conductance n'est pas nulle, mais est liée à des processus électroniques autres que l'effet Kondo. Ainsi, l'ajustement réalisé sur la figure 6.23 (b) correspond à :

$$G(T, 0) = G_0 \left[1 + (2^{1/s} - 1) \left(\frac{T}{T_K} \right)^2 \right]^{-s} + G_{el} \quad (6.28)$$

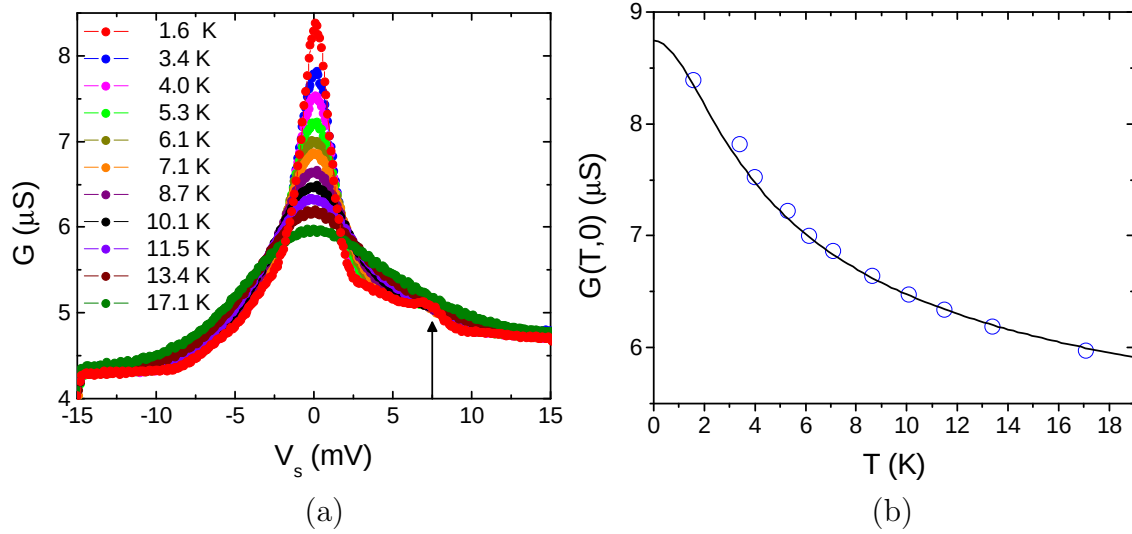


FIGURE 6.23 – Influence de la température sur le pic Kondo de l'échantillon 3

(a) Mesure de la conductance différentielle avec une détection synchrone en fonction de la température. La flèche marque la présence d'un autre pic de conductance. (b) Analyse du maximum de la conductance à $V_s = 0$ en fonction de la température. Les cercles ouverts bleus correspondent à $G(V_s = 0)$ de chacune des courbes du graphique (a). La ligne continue noire est le meilleur ajustement trouvé à partir de l'équation (6.28). Les paramètres d'ajustement sont : $G_0 = 4,6 \mu\text{S}$, $G_{el} = 4,1 \mu\text{S}$, $s = 0,22$ et $T_K = 10,4 \text{ K}$.

Les paramètres d'ajustement utilisés sont ⁵ :

$$\begin{aligned} G_0 &= 4,6 \mu\text{S} \\ G_{el} &= 4,1 \mu\text{S} \\ s &= 0,22 \\ T_K &= 10,4 \text{ K} \end{aligned}$$

J'ai montré qu'il était aussi possible de déterminer la température Kondo par la mesure de la largeur du pic à mi-hauteur, notée FWHM :

$$FWHM = \frac{2}{e} \sqrt{(\pi k_B T)^2 + 2(k_B T_K)^2} \quad (6.29)$$

La représentation de FWHM en fonction de la température est présentée sur la figure 6.24. La mesure de la largeur du pic Kondo à une température fixée est faite à partir des courbes de la figure 6.23 (a). Le pic n'étant pas symétrique, j'ai mesuré la demi-largeur du côté des tensions négatives, où il n'y a pas de singularités. La ligne pointillée noire sur la figure 6.24 est le meilleur ajustement obtenu à partir de l'équation (6.29). Dans cet ajustement, il n'y a qu'un seul paramètre ajustable, la température Kondo. Cet ajustement correspond à $T_K = 13,5 \text{ K}$. L'ajustement de nos données par cette équation, ne donne pas un accord parfait. Cependant, d'après des observations expérimentales, cette relation ne serait juste qu'à un facteur près

5. Dans la procédure d'ajustement le paramètre s est restreint à l'intervalle $[0, 20; 0, 22]$.

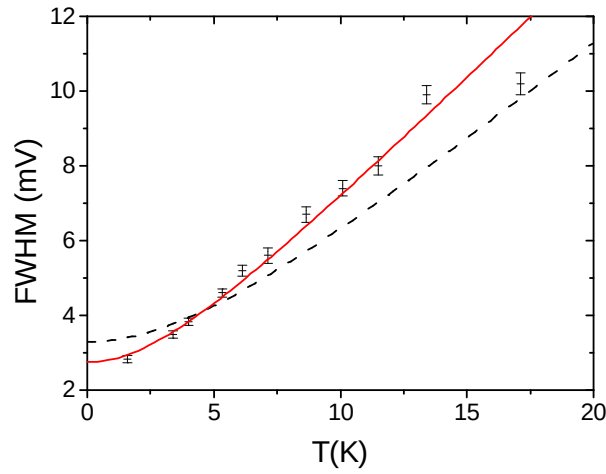


FIGURE 6.24 – Évolution de la largeur du pic Kondo à mi-hauteur en fonction de la température

Les points noirs sont les points expérimentaux avec leur incertitude obtenus à partir des données de la figure 6.23 (a). La ligne pointillée noire est le meilleur ajustement obtenu d'après l'équation (6.29). La température Kondo est 13,5 K. La ligne continue rouge est un ajustement obtenu en considérant un pré-facteur $a = 1,2$ à l'équation (6.29) et pour $T_K = 9,1$ K.

de l'ordre de l'unité [37]. En introduisant un autre paramètre libre a , pré-facteur de l'équation (6.29), le meilleur ajustement obtenu est tracé en ligne continue rouge sur la figure 6.24. Les paramètres utilisés sont $a = 1,2$ et $T_K = 9,1$ K. Avec l'ajout d'un pré-facteur de l'ordre de l'unité, on trouve un ajustement qui suit bien l'allure des données, avec une température Kondo similaire à celle déterminée précédemment à partir de la hauteur du pic Kondo à tension nulle. La température Kondo dépend de la taille de l'agrégat (ou de la molécule). Plus cette taille est faible, plus la température Kondo attendue est importante [22].

Annexe A

Blocage de Coulomb dans un quantum dot à un niveau

Je considère un quantum dot avec deux états de charge, n et $n+1$ correspondant à N et $N+1$ électrons portés par l'îlot (figure A.1). Pour chaque état de charge, on définit un potentiel électrochimique μ_N et μ_{N+1} . L'écart entre ces deux niveaux correspond à $2E_C + \delta E_n$, avec E_C l'énergie de charge et δE_N l'écart entre les niveaux à une particule N et $N+1$ du quantum dot.

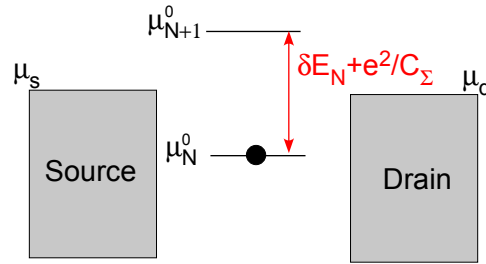


FIGURE A.1 – Quantum dot avec deux états de charge

L'expression du courant s'obtient à partir de l'équation (6.16), combinée aux équations maîtresses (6.11). Deux états sont à prendre en compte, définis par leur probabilité $P(n)$ et $P(n+1)$. Ces probabilités sont reliées entre elles par :

$$P(n) + P(n+1) = 1 \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{dP(n,t)}{dt} = P(n+1)\Gamma^{n+1 \rightarrow n} - P(n)\Gamma^{n \rightarrow n+1} = 0 \quad (\text{A.2})$$

A partir de ces deux équations, on peut exprimer chacune des probabilités en fonction des fonctions Γ :

$$P(n) = \frac{\Gamma^{n+1 \rightarrow n}}{\Gamma^{n+1 \rightarrow n} + \Gamma^{n \rightarrow n+1}} \quad (\text{A.3})$$

$$P(n+1) = \frac{\Gamma^{n \rightarrow n+1}}{\Gamma^{n+1 \rightarrow n} + \Gamma^{n \rightarrow n+1}} \quad (\text{A.4})$$

Chaque taux de transitions tunnel Γ se décompose en une partie dépendant de l'électrode de gauche, la source, et une autre dépendant de l'électrode de droite, le drain (équations (6.14) et (6.15)) :

$$\Gamma^{n \rightarrow n+1} = \Gamma_S f_S(\Delta E_{n,0}^+) + \Gamma_D f_D(\Delta E_{n,0}^+) \quad (\text{A.5})$$

$$\Gamma^{n+1 \rightarrow n} = \Gamma_S (1 - f_S(\Delta E_{n,0}^+)) + \Gamma_D (1 - f_D(\Delta E_{n,0}^+)) \quad (\text{A.6})$$

$$\Delta E_{n,0}^+ = E(n+1) - E(n) + \epsilon_{n+1} \quad (\text{A.7})$$

ϵ_{n+1} est l'énergie du niveau $n+1$ du quantum dot dans lequel est ajouté l'électron. $E(n+1)$ est l'énergie électrostatique de l'état de charge $n+1$ et $E(n)$ celui de l'état de charge n . Les distributions de Fermi des électrodes source et drain sont définies :

$$f_S(\Delta E_{n,0}^+) = \left[1 + \exp \left(\frac{\Delta E_{n,0}^+ + eV_s}{k_B T} \right) \right]^{-1} \quad (\text{A.8})$$

$$f_D(\Delta E_{n,0}^+) = \left[1 + \exp \left(\frac{\Delta E_{n,0}^+}{k_B T} \right) \right]^{-1} \quad (\text{A.9})$$

Les probabilités des états n et $n+1$ se réécrivent :

$$P(n) = \frac{\Gamma_S (1 - f_S(\Delta E_{n,0}^+)) + \Gamma_D (1 - f_D(\Delta E_{n,0}^+))}{\Gamma_S + \Gamma_D} \quad (\text{A.10})$$

$$P(n+1) = \frac{\Gamma_S f_S(\Delta E_{n,0}^+) + \Gamma_D f_D(\Delta E_{n,0}^+)}{\Gamma_S + \Gamma_D} \quad (\text{A.11})$$

Le courant circulant à travers la barrière tunnel de gauche vaut :

$$I = e [P(n) \Gamma_S^{n \rightarrow n+1} - P(n+1) \Gamma_S^{n+1 \rightarrow n}] \quad (\text{A.12})$$

$$= e [P(n) \Gamma_S f_S(\Delta E_{n,0}^+) - P(n+1) \Gamma_S (1 - f_S(\Delta E_{n,0}^+))] \quad (\text{A.13})$$

$$= -e \frac{\Gamma_S \Gamma_D}{\Gamma_S + \Gamma_D} [f_D(\Delta E_{n,0}^+) - f_S(\Delta E_{n,0}^+)] \quad (\text{A.14})$$

Annexe B

Blocage de Coulomb dans un quantum dot à deux niveaux

Je considère un quantum avec deux états de charges n et $n + 1$ correspondant à N et $N + 1$ électrons sur le dot. L'état de charge n est décrit, dans son état fondamental, par le potentiel électrochimique μ_n^0 (figure B.1). L'état de charge $n + 1$ peut être dans son état fondamental μ_{N+1}^0 ou dans son premier état excité μ_{N+1}^1 . Cet état excité correspond à un quantum dot, dont le dernier niveau discret occupé est ϵ_N , auquel on a ajouté un électron dans le niveau ϵ_{N+2} . L'écart entre μ_{N+1}^1 et μ_{N+1}^0 correspond à la différence entre les énergies des niveaux à une particule $N + 2$ et $N + 1$ du quantum dot.

$$\mu_{N+1}^1 - \mu_{N+1}^0 = \delta E_{N+1} = \epsilon_{N+2} - \epsilon_{N+1}$$

L'expression du courant s'obtient à partir de l'équation (6.16), combinée aux équations maîtresses (6.11). Trois états sont à prendre en compte, définis par leur probabilité $P(n)$, $P(n + 1, 0)$ et $P(n + 1, 1)$. $P(n + 1, 0)$ correspond à la probabilité de trouver le système dans l'état fondamental de l'état de charge $n + 1$ et $P(n + 1, 1)$

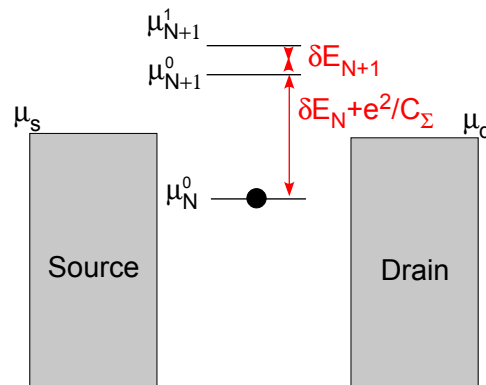


FIGURE B.1 – Quantum dot à deux états de charge et un niveau excité

dans son état excité. Les taux de transitions à prendre en compte sont :

$\Gamma_0^{n \rightarrow n+1}$	transition de l'état fondamental n vers l'état fondamental $n + 1$
$\Gamma_1^{n \rightarrow n+1}$	transition de l'état fondamental n vers l'état excité $n + 1$
$\Gamma_0^{n+1 \rightarrow n}$	transition de l'état fondamental $n + 1$ vers l'état fondamental n
$\Gamma_1^{n+1 \rightarrow n}$	transition de l'état excité $n + 1$ vers l'état fondamental n
$\Gamma_{01}^{n+1 \rightarrow n+1}$	transition de l'état fondamental $n + 1$ vers l'état excité $n + 1$
$\Gamma_{10}^{n+1 \rightarrow n+1}$	transition de l'état excité $n + 1$ vers l'état fondamental $n + 1$

Je néglige les deux dernières transitions, entre les niveaux de même état de charge. Les différentes probabilités sont reliées entre elles par :

$$P(n) + P(n + 1, 0) + P(n + 1, 1) = 1$$

$$\begin{aligned} \frac{dP(n, t)}{dt} &= -P(n) (\Gamma_0^{n \rightarrow n+1} + \Gamma_1^{n \rightarrow n+1}) \\ &\quad + P(n + 1, 0) \Gamma_0^{n+1 \rightarrow n} + P(n + 1, 1) \Gamma_1^{n+1 \rightarrow n} = 0 \\ \frac{dP(n + 1, 0, t)}{dt} &= P(n) \Gamma_0^{n \rightarrow n+1} - P(n + 1, 0) \Gamma_0^{n+1 \rightarrow n} = 0 \\ \frac{dP(n + 1, 1, t)}{dt} &= P(n) \Gamma_1^{n \rightarrow n+1} - P(n + 1, 1) \Gamma_1^{n+1 \rightarrow n} = 0 \end{aligned}$$

La résolution de l'ensemble de ces équations donne l'expression des différentes probabilités :

$$\begin{aligned} P(n) &= \frac{\Gamma_0^{n+1 \rightarrow n} \Gamma_1^{n+1 \rightarrow n}}{a} \\ P(n + 1, 0) &= \frac{\Gamma_1^{n+1 \rightarrow n} \Gamma_0^{n \rightarrow n+1}}{a} \\ P(n + 1, 1) &= \frac{\Gamma_0^{n+1 \rightarrow n} \Gamma_1^{n \rightarrow n+1}}{a} \\ a &= \Gamma_0^{n+1 \rightarrow n} \Gamma_1^{n+1 \rightarrow n} + \Gamma_1^{n+1 \rightarrow n} \Gamma_0^{n \rightarrow n+1} + \Gamma_0^{n+1 \rightarrow n} \Gamma_1^{n \rightarrow n+1} \end{aligned}$$

Les différents taux de transition s'expriment comme :

$$\begin{aligned} \Gamma_0^{n \rightarrow n+1} &= \Gamma_S f_S(\Delta E_{n,0}^+) + \Gamma_D f_D(\Delta E_{n,0}^+) \\ \Gamma_1^{n \rightarrow n+1} &= \Gamma_S f_S(\Delta E_{n,1}^+) + \Gamma_D f_D(\Delta E_{n,1}^+) \\ \Gamma_0^{n+1 \rightarrow n} &= \Gamma_S (1 - f_S(\Delta E_{n,0}^+)) + \Gamma_D (1 - f_D(\Delta E_{n,0}^+)) \\ \Gamma_1^{n+1 \rightarrow n} &= \Gamma_S (1 - f_S(\Delta E_{n,1}^+)) + \Gamma_D (1 - f_D(\Delta E_{n,1}^+)) \\ \Delta E_{n,0}^+ &= E(n + 1) - E(n) + \epsilon_{N+1} \\ \Delta E_{n,1}^+ &= E(n + 1) - E(n) + \epsilon_{N+2} \end{aligned}$$

$E(n + 1)$ est l'énergie électrostatique de l'état de charge $n + 1$ et $E(n)$ celui de l'état de charge n . Les distributions de Fermi des électrodes de gauche et de droite sont

définies par :

$$f_S(\Delta E_{n,i}^+) = \left[1 + \exp \left(\frac{\Delta E_{n,i}^+ + eV_s}{k_B T} \right) \right]^{-1}$$

$$f_D(\Delta E_{n,i}^+) = \left[1 + \exp \left(\frac{\Delta E_{n,i}^+}{k_B T} \right) \right]^{-1}$$

avec $i = 0$ ou 1 . L'expression du courant est :

$$I = e \left[P(n)(\Gamma_{S,0}^{n \rightarrow n+1} + \Gamma_{S,1}^{n \rightarrow n+1}) - P(n+1, 0)\Gamma_{S,0}^{n+1 \rightarrow n} - P(n+1, 1)\Gamma_{S,1}^{n+1 \rightarrow n} \right]$$

$$I = e \frac{\sum_{i=0,1} \sum_{j \neq i} \Gamma_S \Gamma_D [f_S(\Delta E_{n,i}^+) - f_D(\Delta E_{n,i}^+)] [\Gamma_S (1 - f_S(\Delta E_{n,j}^+)) + \Gamma_D (1 - f_D(\Delta E_{n,j}^+))]}{(\Gamma_S + \Gamma_D)^2 - [\Gamma_S f_S(\Delta E_{n,0}^+) + \Gamma_D f_D(\Delta E_{n,0}^+)] [\Gamma_S f_S(\Delta E_{n,1}^+) + \Gamma_D f_D(\Delta E_{n,1}^+)]}$$

Annexe C

Transformation de Schrieffer-Wolff

Dans cette annexe, je présente l'obtention du terme d'échange de l'hamiltonien Kondo à partir de l'hamiltonien d'Anderson. L'hamiltonien d'Anderson modélise l'impureté magnétique par un niveau énergétique ϵ_d pouvant être inoccupé, simplement occupé ou doublement occupé. Dans le cas de l'hamiltonien Kondo, il n'y a pas de double occupation. L'énergie U de répulsion coulombienne est grande. La transformation qui permet d'obtenir l'hamiltonien Kondo consiste en la diagonalisation du hamiltonien d'Anderson dans le sous espace des états simplement occupé de l'impureté. Cette transformation porte le nom de transformation de Schrieffer-Wolff [29].

L'hamiltonien d'Anderson se sépare en une partie d'ordre zéro H_0 et une perturbation H_1 :

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum_{k,\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma} + \epsilon_d \sum_{\sigma} n_{d\sigma} + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} \\ H_1 &= \sum_k [V_{kd} c_{k\sigma}^+ d_{d\sigma} + V_{kd}^* d_{d\sigma}^+ c_{k\sigma}] \end{aligned} \quad (C.1)$$

ϵ_k et ϵ_d sont les énergies à une particule des électrons de conduction et des électrons sur l'impureté, mesurées par rapport à l'énergie de Fermi. Les opérateurs fermioniques c et d sont liés aux électrons de conduction et aux électrons de l'impureté. U est l'énergie de répulsion coulombienne entre des électrons de spin opposé localisés sur l'impureté. V est un potentiel d'interaction, mélangeant les états k et d .

$$\begin{aligned} n_{k\sigma} &= c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} \\ n_{d\sigma} &= d_{d\sigma}^+ d_{d\sigma} \end{aligned}$$

On réalise une transformation canonique S sur l'hamiltonien initial :

$$\begin{aligned} \tilde{H} &= e^S H e^{-S} \\ &= H + [S, H] + \frac{1}{2} [S, [S, H]] + \dots \end{aligned}$$

e^S étant unitaire, S doit être anti-hermitien. On choisit S tel que le premier ordre en V est éliminé :

$$\begin{aligned} H_1 + [S, H_0] &= 0 \\ \tilde{H} &= H_0 + \frac{1}{2} [H_1, S] \end{aligned} \quad (C.2)$$

Il faut construire l'opérateur S satisfaisant $[S, H_0] = -H_1$. Cette condition implique que S contient un terme proportionnel à $c_{k\sigma}^+ d_{d\sigma}$. De plus, sa commutation avec $U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow}$ aboutit à un terme $n_{d-\sigma} c_{k\sigma}^+ d_{d\sigma}$. Une transformation possible serait :

$$S = \sum_{k,\sigma} (A_k + B_k n_{d-\sigma}) c_{k\sigma}^+ d_{d\sigma} - h.c.$$

A_k et B_k sont des complexes déterminées par l'équation (C.2). Pour les exprimer, il faut utiliser les commutateurs suivants :

$$\begin{aligned} [d_{d\sigma}, n_{d\sigma'}] &= \delta_{\sigma\sigma'} d_{d\sigma} \\ [n_{d\sigma}, n_{d\sigma'}] &= 0 \\ [d_{d\sigma}, n_{d\sigma'} n_{d-\sigma'}] &= \delta_{\sigma\sigma'} n_{d-\sigma} d_{d\sigma} + \delta_{-\sigma\sigma'} n_{d\sigma} d_{d\sigma'} \end{aligned}$$

On peut alors exprimer le commutateur de S et H_0 :

$$\begin{aligned} [S, H_0] &= - \sum_{k,\sigma} \epsilon_k (A_k + B_k n_{d-\sigma}) c_{k\sigma}^+ d_{d\sigma} + h.c. \\ &\quad + \sum_{k,\sigma} \epsilon_d (A_k + B_k n_{d-\sigma}) c_{k\sigma}^+ d_{d\sigma} + h.c. \\ &\quad + U \sum_{k,\sigma} (A_k n_{d-\sigma} + B_k n_{d-\sigma}) c_{k\sigma}^+ d_{d\sigma} + h.c. \\ &= \sum_{k\sigma} \left[A_k (\epsilon_d - \epsilon_k) \right] c_{k\sigma}^+ d_{d\sigma} \\ &\quad + \sum_{k\sigma} \left[(A_k U n_{d-\sigma} + B_k (\epsilon_d + U - \epsilon_k) n_{d-\sigma}) \right] c_{k\sigma}^+ d_{d\sigma} + h.c. \quad (C.3) \end{aligned}$$

Par identification de l'équation (C.3) et l'opposé de l'équation (C.1), on obtient les coefficients A_k et B_k :

$$\begin{aligned} A_k &= \frac{V_{kd}}{\epsilon_k - \epsilon_d} \\ B_k &= V_{kd} \left[\frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_d - U} - \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_d} \right] \end{aligned}$$

La transformation S étant spécifiée, on peut alors exprimer le nouvel hamiltonien en évaluant le commutateur $[S, H_1]$. On note $\rho_{kd\sigma} = c_{k\sigma}^+ d_{d\sigma}$. Les commutateurs pertinents faisant intervenir cet opérateur sont :

$$\begin{aligned} [\rho_{kd\sigma} \rho_{k'd\sigma'}] &= 0 \\ [\rho_{kd\sigma} \rho_{k'd\sigma'}^+] &= \delta_{\sigma\sigma'} [-\delta_{kk'} n_{d\sigma} + c_{k\sigma}^+ c_{k'\sigma}] \\ [n_{d-\sigma} \rho_{kd\sigma} \rho_{k'd\sigma'}] &= -\delta_{\sigma'-\sigma} \rho_{kd\sigma} \rho_{k'd-\sigma} \\ [n_{d-\sigma} \rho_{kd\sigma}^+ \rho_{k'd\sigma'}] &= \delta_{-\sigma\sigma'} \rho_{kd\sigma} \rho_{k'd-\sigma}^+ + \delta_{\sigma\sigma'} [c_{k\sigma}^+ c_{k'\sigma} n_{d-\sigma} - \delta_{kk'} n_{d-\sigma} n_{d\sigma}] \end{aligned}$$

Le commutateur entre S et l'hamiltonien perturbatif H_1 s'exprime, en utilisant les

commutateurs ci-dessus :

$$\begin{aligned}
[S, H_1] = & - \sum_{k, \sigma} (A_k V_{kd} + B_k V_{kd} n_{d-\sigma}) n_{d\sigma} + h.c. \\
& + \sum_{k, k', \sigma} A_k V_{k'd} c_{k\sigma}^+ c_{k'\sigma} + h.c. \\
& - \sum_{k, k', \sigma} B_k V_{k'd} \rho_{kd\sigma} \rho_{k'd\sigma} + h.c. \\
& + \sum_{k, k', \sigma} B_k V_{k'd} \left[c_{k\sigma}^+ c_{k'\sigma} n_{d-\sigma} + \rho_{kd\sigma} \rho_{k'd-\sigma}^+ \right] \quad (C.4)
\end{aligned}$$

Le dernier terme de ce commutateur peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned}
c_{k\sigma}^+ c_{k'\sigma} n_{d-\sigma} + \rho_{kd\sigma} \rho_{k'd-\sigma}^+ = & \frac{1}{2} (n_{d\sigma} + n_{d-\sigma}) c_{k\sigma}^+ c_{k'\sigma} \\
& - \frac{1}{2} \left[(n_{d\sigma} - n_{d-\sigma}) c_{k\sigma}^+ c_{k'\sigma} - 2 \rho_{kd\sigma} \rho_{k'd-\sigma}^+ \right] \quad (C.5)
\end{aligned}$$

Le deuxième terme correspond au terme d'interaction d'échange de l'hamiltonien Kondo. Pour le montrer, on utilise les spineurs à deux composantes reliés aux opérateurs créations et annihilation définis précédemment :

$$\Psi_k = \begin{pmatrix} c_{k\uparrow} \\ c_{k\downarrow} \end{pmatrix} \quad \Psi_d = \begin{pmatrix} d_{d\uparrow} \\ d_{d\downarrow} \end{pmatrix}$$

On note $\mathbb{S}$ l'opérateur de spin et σ la matrice de Pauli :

$$\mathbb{S} = \frac{\hbar\sigma}{2} \quad S^\pm = S_x \pm iS_y = \hbar\sigma^\pm$$

Exprimons le produit suivant :

$$\begin{aligned}
\frac{4}{\hbar^2} (\Psi_k^+ \mathbb{S} \Psi_k) (\Psi_d^+ \mathbb{S} \Psi_d) = & (\Psi_k^+ \sigma_z \Psi_k) (\Psi_d^+ \sigma_z \Psi_d) \\
& + 2 (\Psi_k^+ \sigma^+ \Psi_k) (\Psi_d^+ \sigma^+ \Psi_d) + 2 (\Psi_k^+ \sigma^- \Psi_k) (\Psi_d^+ \sigma^- \Psi_d) \\
= & \sum_{\sigma} \left[(n_{d\sigma} - n_{d-\sigma}) c_{k\sigma}^+ c_{k'\sigma} - 2 \rho_{kd\sigma} \rho_{k'd-\sigma}^+ \right]
\end{aligned}$$

On trouve l'expression du dernier terme de l'équation (C.5). La contribution de ce terme d'échange au nouvel hamiltonien est :

$$H_{ech} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{k, k'} J_{kk'} (\Psi_k^+ \mathbb{S} \Psi_k) (\Psi_d^+ \mathbb{S} \Psi_d)$$

avec

$$\begin{aligned}
J_{kk'} = & (B_{k'} V_{kd} + B_k^* V_{k'd}) \\
= & V_{k'd} V_{kd} \left[\frac{1}{\epsilon_{k'} - \epsilon_d - U} + \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_d - U} - \frac{1}{\epsilon_{k'} - \epsilon_d} - \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_d} \right]
\end{aligned}$$

Ce terme décrit l'interaction spin-spin entre l'électron de conduction et le spin de l'impureté. Au voisinage du niveau de Fermi, l'amplitude du terme d'échange se réduit à :

$$J_{k_F k_F} = -2|V_{kd}|^2 \frac{U}{|\epsilon_d| (|\epsilon - d| - U)} < 0$$

C'est un couplage antiferromagnétique.

Le nouvel hamiltonien se décompose comme :

$$\tilde{H} = H_0 + H'_0 + H''_0 + H_{ech} + H_{dir} + H_{ch}$$

Le terme direct provient du premier terme de l'équation (C.5) :

$$H_{dir} = \sum_{k,k'} \frac{1}{4} J_{kk'} (\Psi_d^\dagger \Psi_d) (\Psi_{k'}^\dagger \Psi_k)$$

Le terme H'_0 provient du premier terme de l'équation (C.4) et le terme H''_0 du second terme de l'équation (C.4) :

$$\begin{aligned} H'_0 &= - \sum_{k,k',\sigma} \left(W_{kk'} + \frac{1}{2} J_{kk'} n_{d-\sigma} \right) n_{d\sigma} \\ H''_0 &= \sum_{k,k'} W_{kk'} \Psi_k^\dagger \Psi_{k'} \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned} W_{kk'} &= \frac{1}{2} (A_{k'} V_{kd} + A_k^* V_{k'd}) \\ &= \frac{1}{2} V_{k'd} V_{kd}^* \left[\frac{1}{\epsilon_{k'} - \epsilon_d} + \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_d} \right] \end{aligned}$$

$W_{kk'}$ est lié aux processus d'excitation faisant intervenir le niveau le plus bas de l'impureté, tandis que $J_{kk'}$ inclut aussi les processus faisant intervenir le niveau le plus haut $\epsilon_d + U$. Les termes H'_0 et H''_0 ne font pas intervenir l'interaction entre l'impureté et les électrons de conduction. Ils ne sont pas importants pour comprendre le problème Kondo.

Le dernier terme du nouvel hamiltonien provient du troisième terme de l'équation (C.4) :

$$H_{ch} = -\frac{1}{2} \sum_{k,k',\sigma} (B_k V_{k'd} \rho_{kd\sigma} \rho_{k'd-\sigma} + h.c.)$$

Ce terme change l'occupation de l'impureté par 2, ce qui n'est pas important dans le cas du problème Kondo. Ainsi seuls deux termes sont intéressants, l'hamiltonien d'échange et l'hamiltonien direct. On cherche les termes correspondant à une occupation simple de l'impureté. Dans le sous-espace à un électron, $\Psi_d^\dagger \Psi_d = 1$. Ainsi, H_{dir} est un terme à un électron comme H'_0 et H''_0 . Dans ce sous-espace, seul le terme d'échange est important.

Le développement au second ordre du modèle de Anderson aboutit au modèle de Kondo avec une interaction d'échange antiferromagnétique. C'est la nature de ce couplage antiferromagnétique qui est à l'origine de la condensation du système dans un état singulet.

Chapitre 7

Statistique des échantillons mesurés

Nous avons vu au cours des chapitres précédents que le point délicat pour la réalisation d'un transistor moléculaire est de réaliser un nanogap propre. Les caractérisations présentées dans les chapitres 5 et 6 montrent la variété des résultats possibles lorsque l'on rompt un nanofil par électromigration. Lors de cette thèse 239 nanofils d'or ont été cassés avec cette méthode. Dans ce chapitre, je vais résumer la statistique des résultats obtenus.

La caractérisation de ces échantillons a donné quatre types de comportement de la caractéristique $I(V)$ résumés sur la figure 7.1. Le premier cas correspond à aucun courant mesurable, indiquant que le nanogap formé est trop large pour mesurer du courant tunnel (typiquement > 5 nm). Le deuxième cas est une caractéristique $I(V)$ présentant des singularités, signe de la présence d'un ou plusieurs agrégats d'or piégés dans le nanogap (figure 7.1 (a), voir chapitre 6 pour plus de détails). Le troisième cas correspond à une courbe $I(V)$ ne présentant aucun signe d'agrégat et ajustable par un modèle tunnel 1D ou de jonction planaire (figure 7.1 (b), chapitre 5 pour le modèle tunnel). Enfin, le dernier cas est caractérisé par une courbe $I(V)$ sans ruptures de pentes significatives dus à la présence d'un agrégat et non ajustable par un modèle tunnel (figure 7.1 (c)). Ces structures ont en général une conductance élevée, de l'ordre de $10 \mu\text{S}$. Le meilleur ajustement obtenu à partir du modèle tunnel n'arrive pas à décrire à la fois le régime tunnel à faible tension et le régime d'émission de champ à forte polarisation.

La figure 7.2 présente la statistique de tous les échantillons réalisés, quelques soient les conditions d'électromigration. Sur ces nanogaps formés, 25 n'ont présenté aucun courant mesurable, 123 ont montré des singularités dans la caractéristique $I(V)$ attribuées à la présence d'agrégats d'or. Les 81 échantillons restants n'ont montré aucunes singularités particulières justifiant la présence d'agrégats. Sur ces 81 échantillons, 59 ont pu être ajustés avec un modèle de transport tunnel à travers un canal de conduction et 22 n'étaient pas ajustables.

Lors de cette thèse, trois paramètres d'électromigration ont été explorés : la température, la nature du substrat et le type de processus d'électromigration (contrôlé ou non). Afin de discuter l'influence de ces paramètres sur la structure obtenue, je ne considère pas les 22 échantillons dont les propriétés électroniques

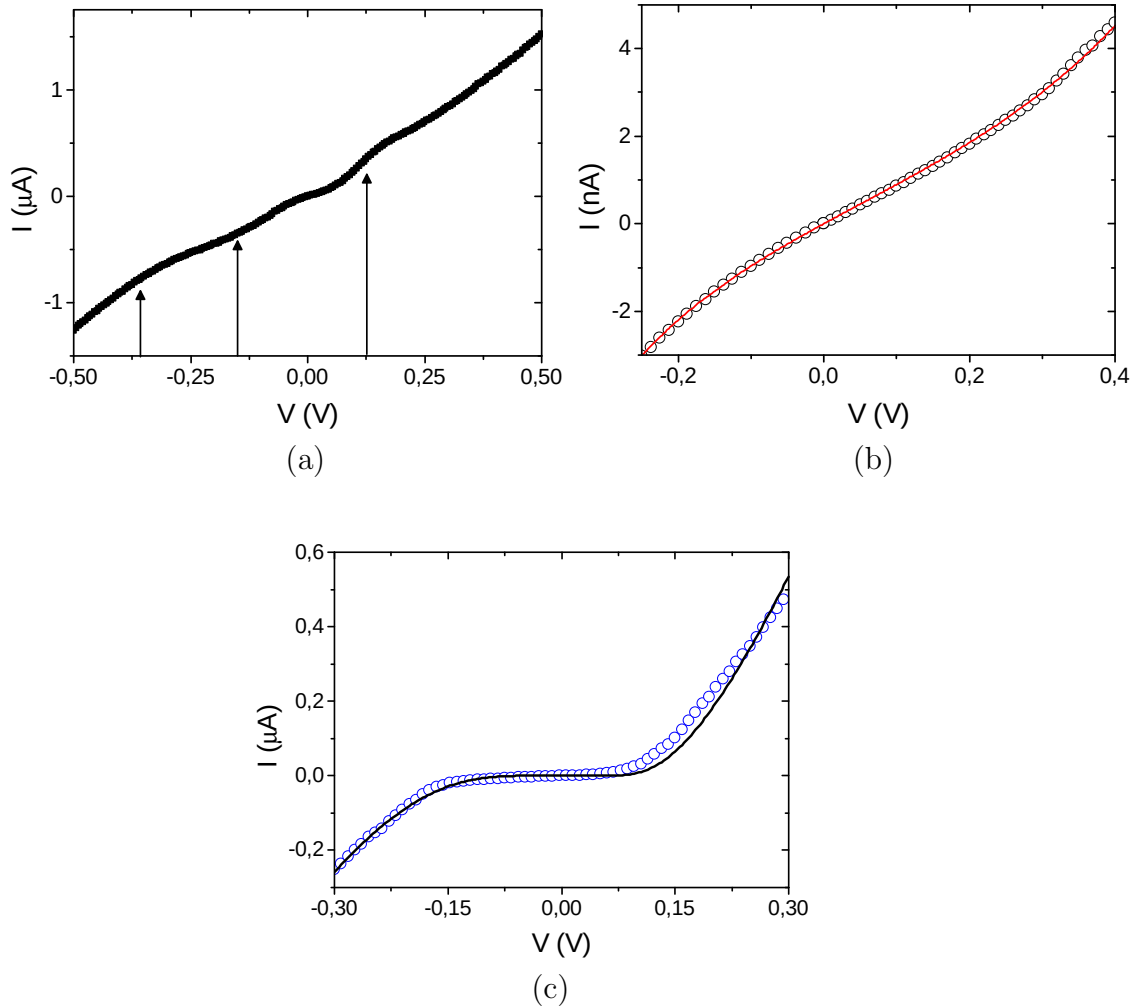


FIGURE 7.1 – Différentes caractéristiques $I(V)$ obtenues après électromigration
 (a) Caractéristique $I(V)$ d'un nanogap présentant un agrégat d'or. (b) Caractéristique $I(V)$ d'un nanogap ajustable par un modèle de transport tunnel à 1D (chapitre 5). Les paramètres d'ajustement sont $d = 1,07$ nm, $\phi_L = 0,28$ eV et $\phi_R = 1,11$ eV. (c) Caractéristique $I(V)$ non ajustable par un modèle tunnel. Le meilleur ajustement obtenu est présenté en ligne continue rouge avec les paramètres $d = 4,83$ nm, $\phi_L = 0,04$ eV et $\phi_R = 0,07$ eV.

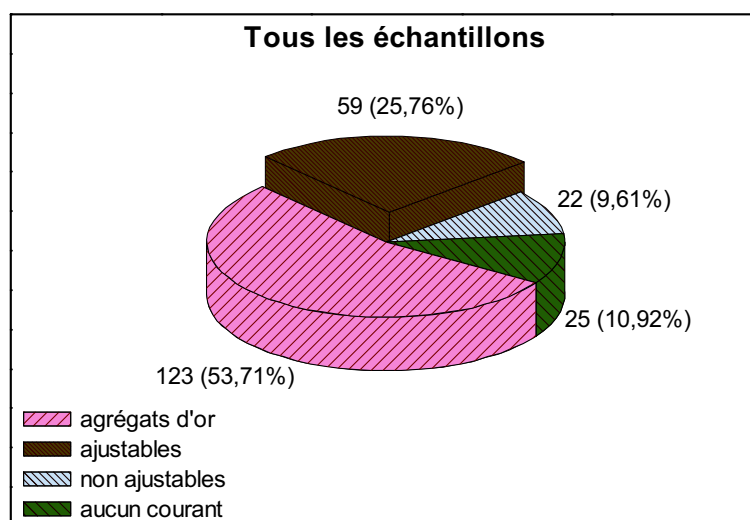


FIGURE 7.2 – Statistique de tous les échantillons
Le nombre total d'échantillons mesurés est de 239.

ne montrent pas clairement la présence d'agrégats d'or et qui ne peuvent pas être modélisés par du transport tunnel. Sur les 217 échantillons restants, 118 ont subi un processus d'électromigration à température ambiante et 99 à 4 K. La figure 7.3 présente la statistique sur ces échantillons par rapport aux différentes températures d'électromigration. Les processus d'électromigration utilisés peuvent être contrôlés ou non, le substrat sur lequel repose le nanofil est soit de la silice, soit de l'alumine. Sur les processus d'électromigration réalisés à température ambiante, 47 nanogaps ont pu être ajustés avec un modèle tunnel, soit 40% des échantillons réalisés à 300 K. Sur les processus d'électromigration réalisés à 4 K, seulement 12 nanogaps ont pu être ajustés, soit 12% des échantillons formés à froid.

Parmi ces échantillons, certains ont subi un processus non contrôlé et d'autres le processus contrôlé développé (section 2.2.2). Dans les figures 7.4 et 7.5, je présente la statistique restreinte aux échantillons ayant subi un processus d'électromigration respectivement non contrôlé (figure 7.4) et contrôlé (figure 7.5). Dans le premier cas, le processus d'électromigration non contrôlé a été effectué sur 74 nanofils dont 11 à température ambiante. Sur ces 11 échantillons, tous ont montré des signatures d'agrégats d'or. Sur les 63 nanogaps réalisés à 4 K, seulement 9 ont pu être ajustés par un modèle tunnel, soit 14% des échantillons réalisés à froid.

Au vue de ces résultats peu encourageants dans l'obtention de bon nanogaps avec un processus d'électromigration non contrôlé, le processus d'électromigration contrôlé a été développé. La figure 7.5 montre la statistique de cette méthode sur 143 échantillons. Sur les 107 réalisés à température ambiante, 47 ont donné des nanogaps ajustables par un modèle tunnel 1D, soit 44%. Le même processus fait à 4 K aboutit à seulement 3 échantillons ajustables sur 36, soit 8%. Cela indique bien que la température est un paramètre critique dans la réalisation de nanogaps. On sait que le processus d'électromigration est activé thermiquement (section 2.1). Cette température d'activation ne dépend pas de la température de l'environnement, expliquant pourquoi ce phénomène d'électrotransport se comporte au début de manière

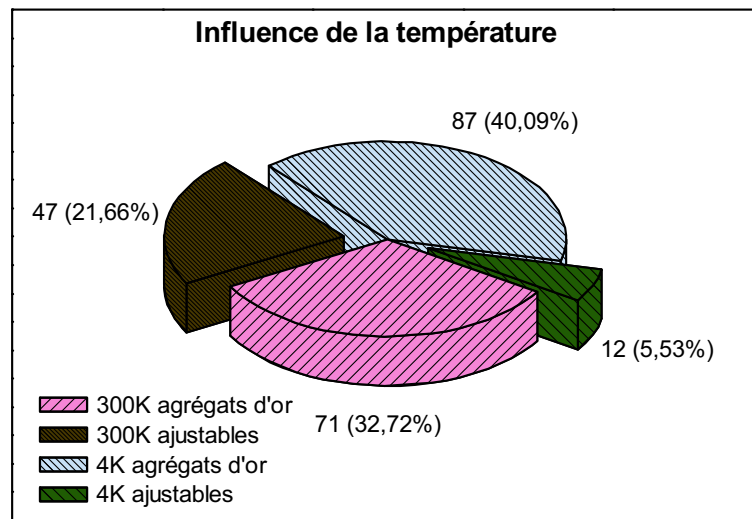


FIGURE 7.3 – Statistique des échantillons en fonction de la température d'électromigration.

Le nombre total d'échantillons considérés est de 217. Les 22 échantillons qui ne montrent pas clairement de signatures d'agrégats métalliques et qui ne sont pas modélisable par un modèle de transport tunnel ne sont pas pris en compte.

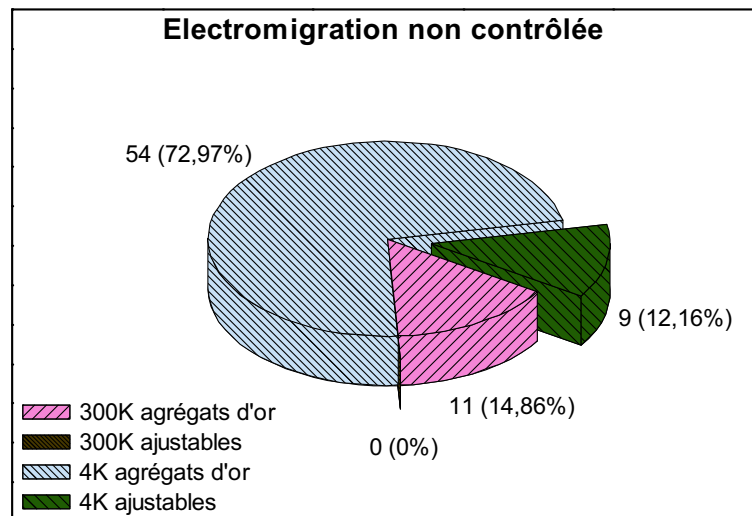


FIGURE 7.4 – Statistique des échantillons ayant subi un processus d'électromigration non contrôlé.

Le nombre total d'échantillons considérés est de 74.

similaire à température ambiante et à 4 K. La différence principale est que dès que l'électromigration est arrêtée, le refroidissement rapide du dispositif placé à 4 K limite la diffusion des atomes. Ces atomes peuvent plus facilement être figés dans le gap, formant un agrégat d'or.

Sur les 107 nanofils ayant subi un processus d'électromigration contrôlé à 300 K, 40 reposaient sur une épaisseur de 500 nm de silice et 67 sur une fine couche d'al-

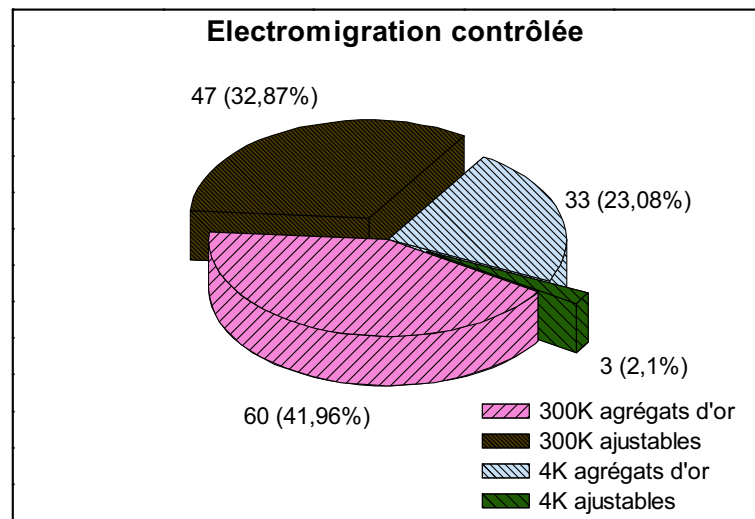


FIGURE 7.5 – Statistique des échantillons ayant subi un processus d'électromigration contrôlé.

Le nombre total d'échantillons considérés est de 143.

mine (épaisseur de 2 – 3 nm de Al_2O_3). Sur le substrat de silice, 14 sur 40 ont pu être ajustés par un modèle tunnel, soit 35%. Sur l'alumine, 33 sur 67 ont pu être ajustés par un modèle tunnel, soit 50%. Le processus d'électromigration contrôlé développé semble être plus efficace sur l'alumine (figure 7.6).

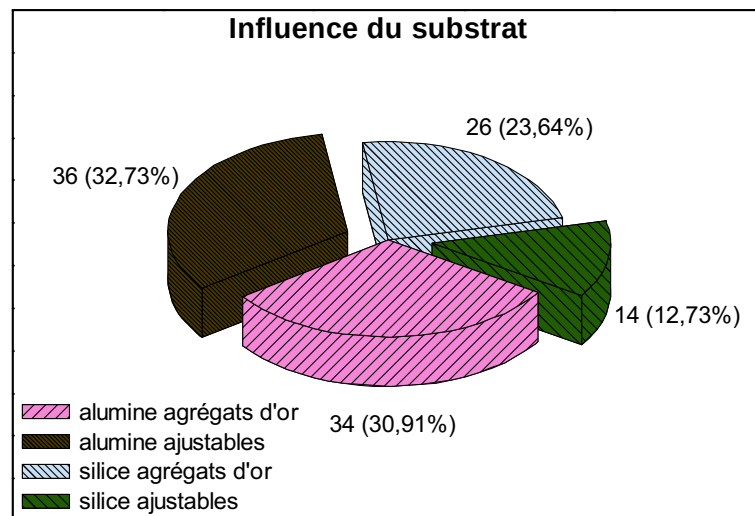


FIGURE 7.6 – Statistique des échantillons ayant subi un processus d'électromigration contrôlé à 300 K : influence du substrat

Le nombre total d'échantillons considérés est de 107.

Les caractéristiques $I(V)$ des 59 bons nanogaps ont été ajustées par le modèle de transport tunnel 1D à travers une barrière tunnel trapézoïdale de largeur d et de hauteurs ϕ_L et ϕ_R (chapitre 5). Sur ce 59 échantillons, 22 ont pour substrat la

silice et 37 l'alumine. Les histogrammes de la figure 7.7 comparent les paramètres d'ajustement utilisés pour les nanogaps sur de l'alumine et les nanogaps sur de la silice. Les figures (a) et (b) présentent la statistique de la largeur de la barrière tunnel d selon le substrat et les figures (c) et (d) la statistique des énergies d'extraction selon le substrat. Le tableau 7.1 résume les valeurs moyennes des paramètres d

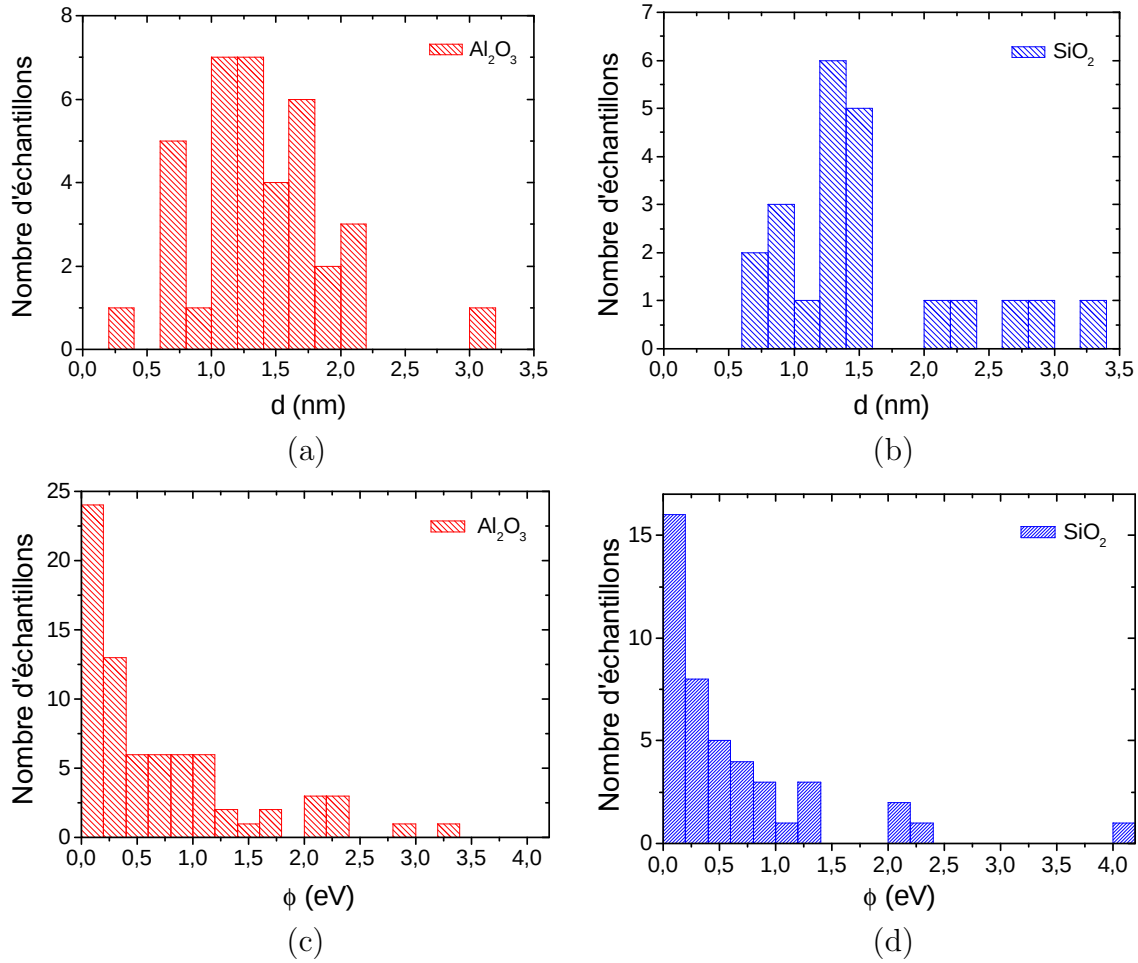


FIGURE 7.7 – Comparaison des paramètres d'ajustement par un modèle tunnel 1D en fonction du substrat

(a) Statistique du paramètre d des ajustements effectués sur les 37 échantillons réalisés sur alumine. (b) Statistique du paramètre d des ajustements effectués sur les 22 échantillons réalisés sur silice. (c) Statistique des énergies d'extraction ϕ_L et ϕ_R utilisées lors des ajustements effectués sur les 37 échantillons réalisés sur alumine. (d) Statistique des énergies d'extraction ϕ_L et ϕ_R utilisées lors des ajustements effectués sur les 22 échantillons réalisés sur silice.

et ϕ et leur déviation standard. On constate que les valeurs moyennes sont quasiment identiques quelque soit le substrat. De même, pour les écarts à ces moyennes. Le substrat ne semble pas jouer un rôle critique sur les paramètres d'ajustement, confirmant l'hypothèse d'un tunneling dans le vide. La dernière ligne de ce tableau traduit la statistique sur tous les nanogaps ajustés, quelque soit le substrat. La valeur

moyenne de la largeur de la barrière tunnel est $\langle d \rangle = 1,4$ nm avec une dispersion de $\Delta d = 0,6$ nm. Ceci signifie que, de manière reproductible, les nanogaps réalisés ont une largeur comprise entre 0,8 nm et 2 nm, objectif visé pour ensuite déposer une molécule de C_{60} dans cet interstice.

Les valeurs des énergies d'extraction sont plus dispersées. La valeur moyenne est $\langle \phi \rangle = 0,7$ eV, avec une déviation $\Delta\phi = 0,7$ eV. De manière reproductible, les énergies d'extraction sont inférieures à 1 eV, valeur faible comparée à l'énergie d'extraction de l'or massif de 5 eV. Ces faibles valeurs peuvent être dues par des effets de surface pouvant diminuer drastiquement l'énergie d'extraction. Ce paramètre dépend à la fois du matériau, mais aussi de la forme locale des électrodes et de leurs états de surface. Il n'est pas raisonnable d'essayer de le comparer à une valeur liée à des propriétés massiques du matériau. Il s'agit d'un paramètre phénoménologique, dépendant probablement fortement de la géométrie des électrodes, et qui prend en compte de manière effective les effets de pointe, de polarisation locale de la surface.

Substrat	$\langle d \rangle$ (nm)	Δd (nm)	$\langle \phi \rangle$ (eV)	$\Delta\phi$ (eV)
Al_2O_3	1,4	0,5	0,7	0,7
SiO_2	1,5	0,7	0,6	0,7
Al_2O_3 et SiO_2	1,4	0,6	0,7	0,7

TABLE 7.1 – Valeurs moyennes et déviations standards de d et ϕ selon le substrat

La statistique sur les échantillons réalisés montre la difficulté de contrôler localement les déplacements atomiques lors de l'électromigration afin d'obtenir un nanogap "propre", sans agrégats d'or et de taille de l'ordre du nanomètre. Le développement d'un processus d'électromigration contrôlé est nécessaire afin d'augmenter les chances de réalisation de bons nanogaps. Ces statistiques montrent l'absence d'influence du substrat et l'importance de la température de travail. D'autres paramètres ont été étudiés, comme la pression ou encore l'ajout d'une résistance série de l'ordre de 250 Ω . Ces paramètres n'ont pas joué de rôle majeur sur le résultat final. L'analyse des différentes statistiques présentées permet de conclure que la méthode d'électromigration la plus efficace est celle contrôlée à 300 K, avec 81% des 59 nanogaps "propres" obtenus par cette méthode. Leur taille estimée est de l'ordre du nm, faisant de ce dispositif une structure idéale pour recevoir une molécule.

Bibliographie

- [1] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique quantique*.
- [2] K. H. Gundlach and J. G. Simmons. *Range of validity of the WKB tunnel probability, and comparison of experimental data and theory*. Thin Solid Films, **4**, 61, 1969.
- [3] B. A. Politzer. *Comparison of a numerical method and the WKB approximation in the determination of transmission coefficients for thin insulating films*. J. Appl. Phys., **37**(1), 279, 1966.
- [4] J. Frenkel. *On the electrical resistance of contacts between solid conductors*. Phys. Rev., **36**, 1604, 1930.
- [5] R. Stratton. *Volt-current characteristics for tunneling through insulating films*. J. Phys. Chem. Solids, **23**, 1177, 1962.
- [6] R. H. Fowler and L. Nordheim. *Electron emission in intense electric fields*. Proc. R. Soc. Lond. A, **119**, 173, 1928.
- [7] R. Holm. *The electric tunnel effect across thin insulator films in contacts*. J. Appl. Phys., **22**(5), 569, 1951.
- [8] J. G. Simmons. *Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film*. J. Appl. Phys., **34**(6), 1793, 1963.
- [9] T. E. Hartman. *Tunneling through asymmetric barriers*. J. Appl. Phys., **35**(11), 3283, 1964.
- [10] J. M. Beebe, B. Kim, J. W. Gadzuk, C. D. Frisbie, and J. G. Kushmerick. *Transition from direct tunneling to field emission in Metal-Molecule-Metal junctions*. Phys. Rev. Lett., **97**, 026801, 2006.
- [11] Y. M. Blanter and M. Büttiker. *Shot noise in mesoscopic conductors*. Phys. Rep., **336**, 1, 2000.
- [12] A. Mangin, A. Anthore, M. L. Della Rocca, E. Boulat, and P. Lafarge. *Electronic transport in electromigrated gold nanogaps : from direct tunneling to field emission*. soumis à Phys. Rev. B, 2009.
- [13] P. S. Bagus, D. Käfer, G. Witte, and C. Wöll. *Work function changes induced by charged adsorbates : origin of the polarity asymetry*. Phys. Rev. Lett., **100**, 126101, 2008.
- [14] T. Kawakubo, Y. Saito, N. Miyamoto, H. Nakane, and H. Adachi. *Remarkably low value of work function on W(100) produced by Y-O composite layer*. Vacuum Microelectronics Conference, 2003. Technical Digest of the 16th International, 117, 2003.

- [15] M. F. Lambert, M. F. Goffman, J. P. Bourgoin, and P. Hesto. *Fabrication and characterization of sub-3 nm gaps for single-cluster and single-molecule experiments*. Nanotechnology, **14**, 772, 2003.
- [16] J. E. Medvedeva, E. N. Teasley, and M. D. Hoffman. *Electronic band structure and carrier effective mass in calcium aluminates*. Phys. Rev. D, **76**, 155107, 2007.
- [17] T. V. Perevalov, A. V. Shaposhnikov, and V. A. Gritsenko. *Electronic structure of bulk and defect α - and β - Al_2O_3* . Microelectronic Engineering, **86**, 2009.
- [18] A. Mangin, A. Anthore, M. L. Della Rocca, E. Boulat, and P. Lafarge. *Electron tunneling across a tunable potential barrier*. In *Journal of Physics : Conference Series*, 2009.
- [19] L. P. Kouwenhoven, C. M. Marcus, P. L. McEuen, S. Tarucha, R. M. Westervelt, and N. S. Wingreen. *Electron transport in quantum dots*. In L.L. Sohn, L.P. Kouwenhoven, and G. Schön, editors, *Mesoscopic electron transport*, 1997.
- [20] M. A. Kastner. *The single-electron transistor*. Rev. Mod. Phys., **64**(3), 849, 1992.
- [21] H. Grabert and M. H. Devort. *Single Charge Tunneling*. Plenum, new york edition, 1992.
- [22] J. M. Thijssen and H. S. J. Van der Zant. *Charge transport and single-electron effects in nanoscale systems*. Phys. Stat. Sol. (b), **245**(8), 1455, 2008.
- [23] J. Park. *Electron transport in single molecule transistors*. PhD thesis, University of California, Berkeley, 1996.
- [24] I. L. Aleiner, P. W. Brouwer, and L. I. Glazman. *Quantum effects in Coulomb blockade*. Physics Reports, **358**, 309, 2002.
- [25] D. A. Ryndyk, R. Gutiérrez, B. Song, and G. Cuniberti. *Green function techniques in the treatment of quantum transport at the molecular scale*. <http://arxiv.org/abs/0805.0628>, 2008.
- [26] C. W. J. Beenakker. *Theory of Coulomb-blockade oscillations in the conductance of a quantum dot*. Phys. Rev. B, **44**(4), 1646, 1991.
- [27] W. Meissner and G. Voigt. Ann. Phys., **7**, 892, 1930.
- [28] Philip Phillips. *Advanced solid state physics*. ABP, 2003.
- [29] J. R. Schrieffer and P. A. Wolff. *Relation between the Anderson and Kondo Hamiltonians*. Phys. Rev., **149**(2), 491, 1966.
- [30] L. Kouwenhoven and L. Glazman. *Revival of the Kondo effect*. Physics World, janvier 2001.
- [31] J. li, W.-D. Schneider, R. Berndt, and B. Delley. *Kondo scattering observed at a single magnetic impurity*. Phys. Rev. Lett., **80**(13), 2893, 1998.
- [32] V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala, M. F. Crommie, and N. S. Wingreen. *Tunneling into a single magnetic atom : spectroscopic evidence of the Kondo resonance*. Science, **280**, 567, 1998.
- [33] F. D. M. Haldane. *Scaling theory of the asymmetric Anderson model*. Phys. Rev. Lett., **40**(6), 416, 1978.

- [34] T. A. Costi, A. C. Hewson, and V. Zlatić. *Transport coefficients of the Anderson model via the numerical renormalization group*. J. Phys. : Condens. Matter, **6**, 2519, 1994.
- [35] M. Grobis, I. G. Rau, R. M. Potok, H. Shtrikman, and D. Goldhaber-Gordon. *Universal scaling in nonequilibrium transport through a single channel Kondo dot*. Phys. Rev. Lett., **100**, 246601, 2008.
- [36] K. Nagaoka, T. Jamneala, M. Grobis, and M. F. Crommie. *Temperature dependence of a single Kondo impurity*. Phys. Rev. Lett., **88**(7), 077205, 2002.
- [37] L. H. Yu, Z. K. Keane, J. W. Ciszek, L. Cheng, J. M. Tour, T. Baruah, M. R. Pederson, and D. Natelson. *Kondo resonances and anomalous gate dependence in the electrical conductivity of single-molecule transistors*. Phys. Rev. Lett., **95**, 256803, 2005.
- [38] W. G. van der Wiel, S. De Franceschi, T. Fujisawa, J. M. Elzerman, S. Tarucha, and L. P. Kouwenhoven. *The Kondo effect in the unitary limit*. Science, **289**, 2105, 2000.
- [39] J. J. Parks, A. R. Champagne, G. R. Hutchison, S. Flores-Torres, H. D. Abruña, and D. C. Ralph. *Tuning the Kondo effect with a mechanically controllable break junction*. Phys. Rev. Lett., **99**, 026601, 2007.
- [40] A. Schiller and S. Hershfield. *Exactly solvable nonequilibrium Kondo problem*. Phys. Rev. B, **51**(18), 12896, 1995.
- [41] D. Goldhaber-Gordon, J. Göres, M. A. Kastner, H. Shtrikman, D. Mahalu, and U. Meirav. *From the Kondo regime to the mixed-valence regime in a single-electron transistor*. Phys. Rev. Lett., **81**(23), 5225, 1998.
- [42] J. J. Parks, A. R. Champagne, G. R. Hutchison, S. Flores-Torres, H. D. Abruña, and D. C. Ralph. *Tuning the Kondo effect with a mechanically controllable break junction*. Phys. Rev. Lett., **99**, 026601, 2007.
- [43] A. A. Houck, J. Labaziewicz, E. K. Chan, J. A. Folk, and I. L. Chuang. *Kondo effect in electromigrated gold break junctions*. Nano Letters, **5**(9), 1685, 2005.
- [44] D. Goldhaber-Gordon, H. Shtrikman, D. Mahalu, D. Abusch-Magder, U. Meirav, and M. A. Kastner. *Kondo effect in a single-electron transistor*. Nature, **391**, 156, 1998.
- [45] S. Amasha, I. J. Gelfand, M. A. Kastner, and A. Kogan. *Kondo temperature dependence of the Kondo splitting in a single-electron transistor*. Phys. Rev. B, **72**, 045308, 2005.
- [46] N. Roch, S. Florens, V. Bouchiat, W. Wernsdorfer, and F. Balestro. *Quantum phase transition in a single-molecule quantum dot*. Nature, **453**, 633, 2008.

Troisième partie

Transport électronique à travers une molécule

Chapitre 8

État de l'art

L'idée qu'un composant électronique puisse être basé sur les propriétés de conduction d'une molécule a été énoncée pour la première fois par A. Aviram et M. A. Ratner en 1974. Ils ont montré théoriquement [1] qu'une molécule constituée d'une fonction donneur et d'une fonction accepteur d'électrons séparées par une chaîne aliphatique saturée se comporte intrinsèquement comme une diode. La circulation des électrons ne peut se faire que du groupe accepteur vers le groupe donneur. En reliant cette molécule à deux électrodes, on devrait alors mesurer une caractéristique courant/tension asymétrique de type diode. Vingt ans après, les premiers résultats expérimentaux apparaissent sur une molécule d'hexadecylquinolinium tricyanoquinodimethanide $C_{16}H_{33}Q-3CNQ$ [2, 3]. Le dispositif expérimental est constitué d'une monocouche de cette molécule prise en sandwich entre deux électrodes (figure 8.1 (a)). Dans cette expérience, la mesure électrique est une moyenne sur un nombre important de molécules. Depuis, l'évolution des techniques expérimentales a permis de ne connecter qu'une seule molécule à un dispositif de mesure macroscopique. Cependant, la réalisation de ce type de dispositif à une molécule reste encore peu reproductible et mal maîtrisée. Dans ce chapitre, je vais faire un panorama des techniques expérimentales les plus utilisées permettant la mesure électronique d'une molécule unique. Je m'attarderai sur une molécule en particulier, le C_{60} , molécule largement étudiée de par ses propriétés de symétrie et sa robustesse. Je présenterai différents résultats obtenus sur celle-ci selon le dispositif utilisé pour sa connexion. Trois techniques expérimentales seront présentées : le STM (Scanning Tunneling Microscope), la jonction à cassure et l'électromigration. Je comparerai leurs avantages et leurs inconvénients. Enfin, j'introduirai la problématique du dépôt de la molécule dans les nanogaps formés par électromigration. Pour des raisons de simplicité, il est d'usage de déposer une solution contenant la molécule désirée sur le nanofil continu puis de réaliser le processus d'électromigration. Si une molécule s'insère dans le nanogap formé, une jonction métal/molécule/métal est obtenue. L'incertitude dans l'interprétation des mesures faites sur ce dispositif réside dans la possibilité qu'un agrégat métallique soit resté dans le nanogap, pouvant présenter des signatures électroniques analogues à celle de la molécule. Je présenterai quelques arguments pouvant lever cette incertitude, mais la seule manière de la lever entièrement est de réaliser d'abord le nanogap, de le caractériser et enfin de déposer la molécule. L'approche voulue dans mon travail de thèse vient de cette réflexion et

nous a mené à porter une attention particulière à la caractérisation des nanogaps et au dépôt moléculaire.

8.1 Connexion d'une molécule

L'enjeu principal de l'électronique moléculaire réside dans la connexion de la molécule à un système de mesure macroscopique. Pour ce faire, il faut réaliser deux électrodes métalliques séparées par une taille nanométrique, la taille d'une molécule. Ceci n'est pas possible avec des techniques de lithographie standards. Il faut alors faire preuve d'ingéniosité. Pour voir une première solution, il faut attendre l'invention et le développement du microscope à effet tunnel (STM) en 1981 par les chercheurs d'IBM, Gerd Binnig et Heinrich Rohrer. Cette microscopie en champ proche est basée sur la détection du courant tunnel circulant entre une surface conductrice et une pointe métallique balayant, à une distance z , cette surface. Cet outil permet d'obtenir des images de surfaces avec une résolution atomique. C'est aussi un outil formidable pour manipuler des atomes¹ ou des molécules. La molécule à étudier est déposée sur un substrat conducteur. On vient dans un premier temps faire une image de la surface afin de la repérer. En plaçant la pointe au-dessus de celle-ci, on forme alors une jonction métal/molécule/métal (figure 8.1 (b)) [4–6]. Le même principe peut être appliqué avec un AFM (microscope à force atomique) [7, 8]. Le STM ou l'AFM permet de résoudre le problème de la connexion d'une molécule par la possibilité d'imagerie. Par contre, il est difficile d'introduire une troisième électrode (l'électrode de grille) pour réaliser un transistor. Cette électrode est essentielle pour effectuer une spectroscopie des états énergétiques du dispositif. D'autres techniques ont été développées ces dernières années permettant d'inclure une électrode de grille. La figure 8.1 (c) montre le principe de la jonction à cassure. Un pont métallique suspendu est réalisé par des techniques de lithographie et de gravure. On vient mécaniquement casser ce pont en appliquant des contraintes aux extrémités et au centre du pont. Ceci se fait typiquement avec des piézo-électriques permettant de contrôler très précisément l'ouverture et la fermeture de la distance inter-électrodes. Une molécule peut être piégée dans ce gap [9–15]. L'électrode de grille est constituée par le substrat conducteur.

La troisième technique présentée dans la section 2.1 est l'électromigration [16–20]. Comme on l'a vu précédemment, en contrôlant ce processus, il est possible d'obtenir une distance inter-électrodes de l'ordre du nanomètre, le nanogap (figure 8.1 (d)). Ce dispositif permet d'inclure facilement une électrode de grille de manière efficace (section 2.3). Ces trois techniques sont celles qui ont donné les résultats les plus probants de conduction moléculaire. Ainsi dans la suite, je comparerai les résultats donnés par ces différentes techniques.

Cependant, il en existe d'autres comme l'électrodéposition [22, 23]. Deux électrodes d'or distantes de 50 nm sont réalisées par lithographie électronique, puis plongées dans une solution électrolytique de cyanaurate de potassium $[\text{KAu}(\text{CN}_2)]$. Sous l'application d'une différence de potentiel entre les électrodes, de l'or va se

1. En 1988, Donald Eigler dessine le sigle IBM avec 35 atomes de Xénon sur une surface de Nickel.

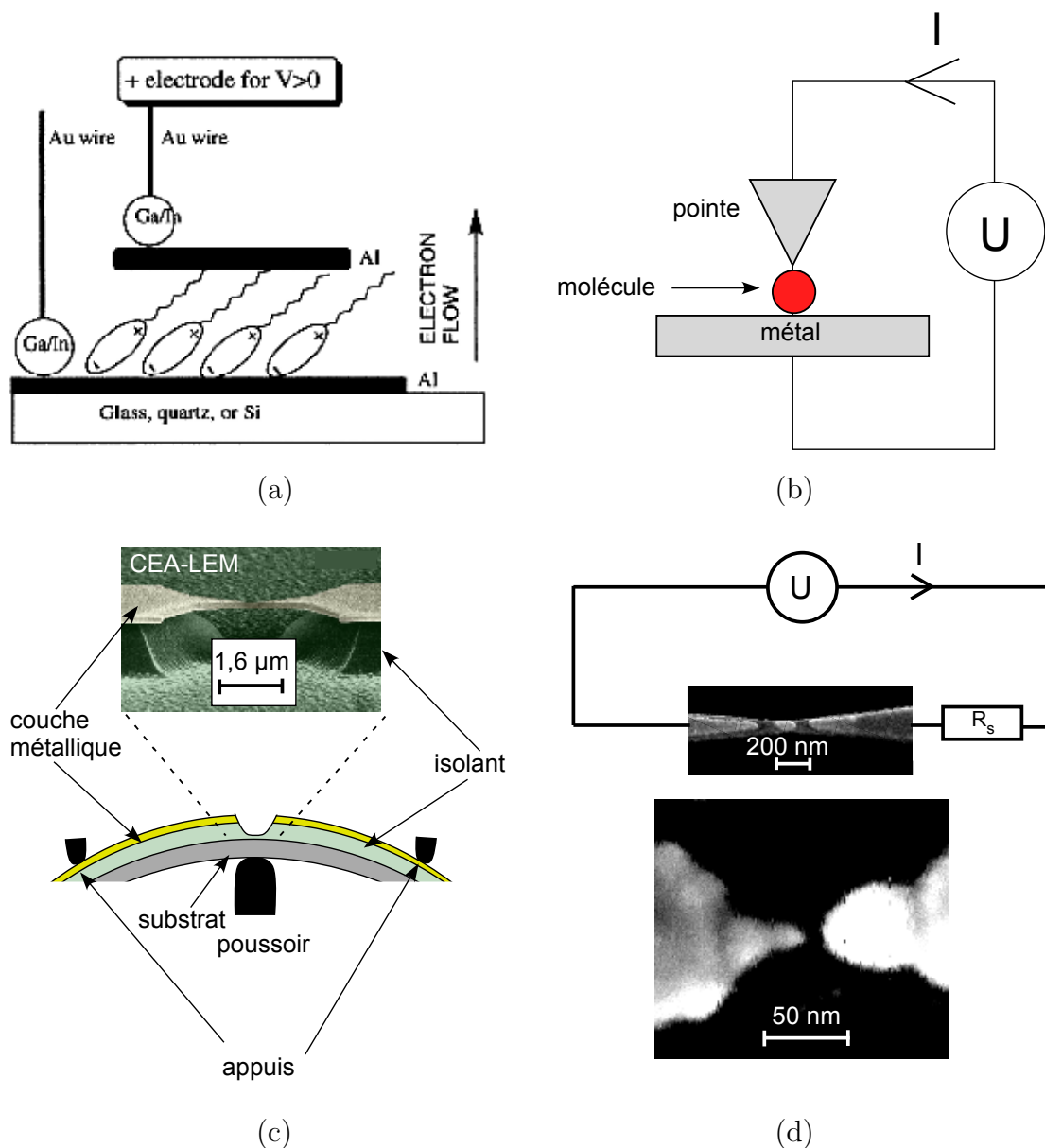


FIGURE 8.1 – Différentes techniques expérimentales pour connecter une molécule à un dispositif de mesure

(a) Dispositif utilisé par R. M. Metzger et al. [3] permettant de mesurer plusieurs molécules d'hexadécylquinolinium tricyanoquinodimethanide. Une monocouche auto-assemblée (SAM) est prise en sandwich entre deux électrodes métalliques. (b) Principe d'une jonction métal/molécule/métal dont une électrode est une sonde de microscope (AFM ou STM). (c) Principe de la jonction à cassure (Image provenant du LEM au CEA, Saclay). Sous l'effet d'une contrainte mécanique, un pont suspendu métallique est cassé. Une molécule est piégée dans cette ouverture. (d) Obtention d'un nanogap par électromigration. Sous l'effet d'une forte densité de courant, un fil continu d'or est cassé. La molécule est piégée dans cette ouverture [21].

déposer au niveau de celles-ci. Le processus, contrôlé par une boucle de rétroaction basée sur la mesure de la résistance de la jonction, permet d'obtenir un gap de l'ordre du nanomètre. Une autre technique donnant des gaps de l'ordre de quelques nanomètres, est une méthode de piégeage électrostatique [24, 25]. Deux électrodes en SiN distantes de 20 nm sont réalisées par des techniques de lithographie électronique et de gravure chimique. On dépose une couche métallique en polarisant les électrodes. Sous l'effet du fort champ électrique entre celles-ci, les atomes métalliques vont être attirés, permettant de réduire la taille du gap de 20 nm à 4 nm.

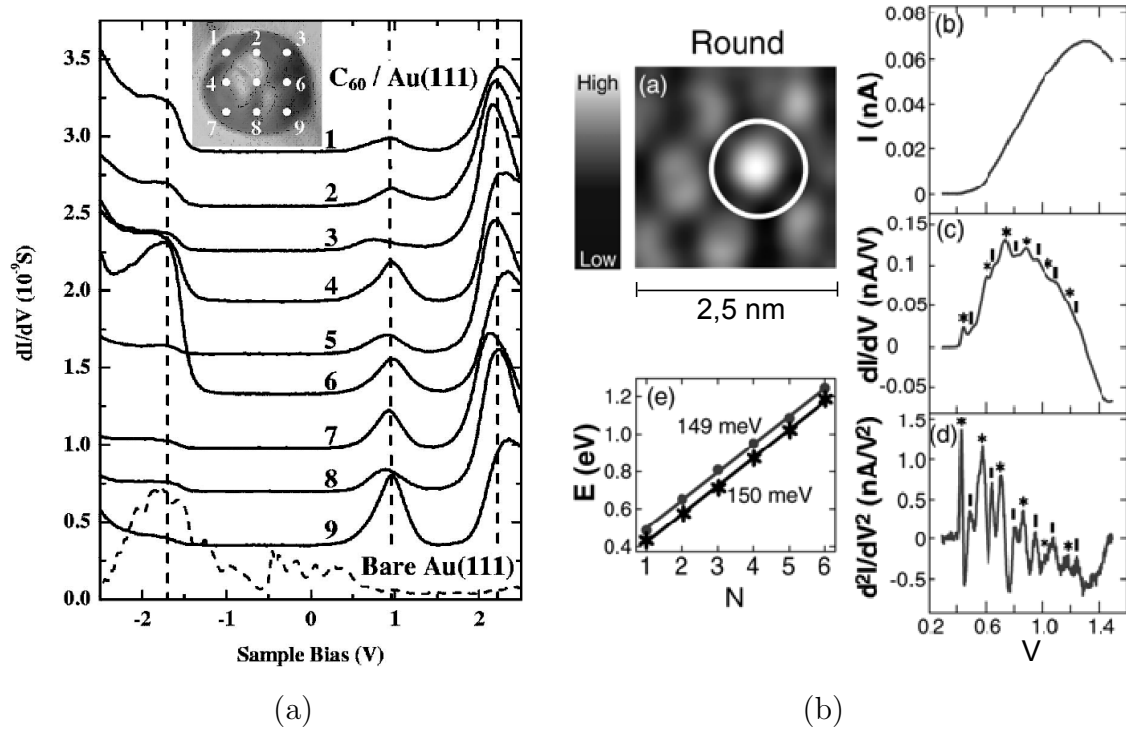
8.2 Mesures électriques d'une molécule de C_{60}

Les différentes techniques expérimentales pour former des jonctions métal/molécule/métal ont permis de voir des signatures physiques de molécules. Je vais présenter quelques résultats obtenus sur une molécule de C_{60} par STM, à travers une jonction à cassure et à travers une jonction obtenue par électromigration. Cette molécule a beaucoup été étudiée de par sa robustesse à haute température et ses propriétés de symétrie.

Les premières mesures électriques faites sur du C_{60} ont été effectuées par STM par C. Joachim et al. [6, 26]. Deux résultats obtenus par cette technique sont illustrés sur la figure 8.2. Le premier met en évidence l'énergie de charge de la molécule (figure 8.2 (a)), le second montre les états vibrationnels (figure 8.2 (b)). La figure 8.2 (a) illustre les résultats de X. Lu et al. [27] : des molécules de C_{60} sont déposées sur une surface d'or(111) et les caractéristiques dI/dV sont prises pour des positions différentes de la pointe au-dessus de la molécule en appliquant une tension V entre la pointe et le substrat. On voit clairement deux pics de conductance à $V \sim 1$ V et à $V \sim 2,2$ V. Ces deux pics correspondent à deux états de charge de la molécule. La différence entre ces deux énergies caractérise le gap HOMO/LUMO du C_{60} couplé à la surface d'or. Dans cette caractéristique dI/dV , on ne distingue pas d'autres structures remarquables.

La figure 8.2 (b) présente les résultats de N. A. Pradhan et al. [28] sur une monocouche de C_{60} déposée sur un substrat $Al_2O_3/NiAl(110)$. L'image topographique montre l'arrangement des molécules de C_{60} dans un système hexagonal centré. La pointe est placée au-dessus d'une molécule, au niveau du cercle blanc de l'image topographique, et les mesures $I(V)$, dI/dV et d^2I/dV^2 sont effectuées dans une gamme de tension V plus faible comparée aux mesures de la figure 8.2 (a). On ne voit qu'un état de charge du C_{60} . Par contre, on distingue clairement dans la conductance (de manière plus prononcée dans sa dérivée) des pics liés à des états d'excitations de la molécule. La figure 8.2 e) résume la position de ces pics. L'équidistance entre la position de chaque pic indique que les états excités sondés sont des états vibrationnels. L'énergie du mode est 150 meV.

Les deux travaux présentés montrent que le STM est un outil formidable pour réaliser une jonction métal/molécule/métal. La connexion d'une molécule à deux électrodes séparées par une distance nanométrique est facilitée par la possibilité d'imagerie. Une monocouche de molécules est d'abord déposée sur un substrat, réalisant le premier contact métal/molécule. Puis, en plaçant la pointe au-dessus

FIGURE 8.2 – Mesures d'une molécule de C_{60} par STM

(a) Mesures STM d'une molécule de C_{60} déposée sur une surface Au(111) à 7 K (résultats de X. Lu et al. [27]). Les spectres dI/dV en fonction de la tension pointe/surface ont été pris pour des positions différentes de la pointe au-dessus de la molécule. De ces résultats, on peut déduire le gap HOMO/LUMO associé à la molécule de C_{60} sur ce substrat valant environ 1 eV. (b) Mesures STM sur une monocouche de C_{60} déposée sur un substrat $Al_2O_3/NiAl(110)$ à 11 K (résultats de N. A. Pradhan et al. [28]). a) Image topographique. Le cercle représente la position de la pointe pour les mesures électriques. Les graphiques b), c), d) donnent les courbes $I(V)$, dI/dV et d^2I/dV^2 en fonction de la tension de polarisation V de la pointe par rapport à la surface. Le graphique e) représente la position des pics en énergie du graphique d) en fonction du numéro de ce pic. La pente caractérise l'énergie du mode de vibration phononique sondé.

d'une molécule, le second contact est réalisé. Le fait d'avoir une électrode mobile permet de modifier le couplage entre la pointe et la molécule. Cependant, le couplage entre la molécule et le substrat est fixé par l'hybridation entre les états de surface et la molécule. La jonction métal/molécule/métal formée est en général asymétrique. De plus, il n'y a pas d'électrode de grille permettant de faire une spectroscopie complète des états énergétiques de la molécule.

La technique des jonctions à cassure permet d'utiliser le substrat sur lequel est réalisé le pont suspendu comme électrode de grille. L'avantage de ce dispositif est de combiner une modulation du couplage électrode/molécule et une possibilité de spectroscopie énergétique de la molécule. Je présente sur la figure 8.3 deux résultats obtenus par le groupe de D. Ralph [15, 18] sur une molécule de C_{60} , avec un système d'étude équivalent. L'un montre l'effet de la grille dans un régime de couplage faible

molécule/électrodes et l'autre l'influence du couplage molécule/électrodes dans un régime de couplage intermédiaire. L'image prise au microscope électronique à balayage du pont suspendu est présentée en haut de la figure 8.3. Avant de casser le pont, une solution de C_{60} dans du toluène est déposée sur l'échantillon.

Les résultats présentés sur la figure 8.3 (a) (A. R. Champagne et al. [18]) sont le signe d'un couplage faible entre une molécule de C_{60} et les électrodes. Le graphique supérieur montre des mesures $I(V)$ effectuées à 4 K pour différentes distances source/drain. En changeant cette distance, on change le couplage. Ceci modifie l'énergie de charge et donc la zone de tension sur laquelle le courant est bloqué. Les deux autres graphiques sont des graphiques 3D de la conductance différentielle en fonction de la tension de grille et de la tension source/drain. Les variations de tension de grille permettent de sonder les propriétés de conduction autour d'un point de dégénérescence de charge. Cependant, à cause de la distance substrat/molécule importante, le couplage entre celle-ci et la grille est trop faible pour sonder un diamant de Coulomb en entier et voir les oscillations de Coulomb.

La figure 8.3 (b) présente les résultats obtenus par J. J. Parks et al. [15] avec un dispositif similaire. Dans ce cas, les mesures effectuées sont caractéristiques d'un couplage intermédiaire entre la molécule et les électrodes. La figure supérieure présente l'évolution de la conductance différentielle en fonction de la tension source/drain pour différentes températures. Le pic de conductance à tension nulle est la signature de l'effet Kondo. L'évolution en température de la hauteur de ce pic permet d'en déduire la température Kondo, ici égale à 28,2 K. Les deux autres graphiques correspondent à un autre échantillon réalisé de la même manière. Le graphique centrale illustre l'évolution de la conductance différentielle en fonction de la tension à 1,6 K. On distingue toujours le pic Kondo à tension nulle. Deux autres pics satellites s'ajoutent, symétriques par rapport à 0. Ils correspondent à un état vibrationnel du C_{60} , mode de respiration schématisé sur la figure. La figure du bas est un graphique 3D de la conductance différentielle en fonction de la tension source/drain et de la distance source/drain. En changeant cette distance, on change le couplage entre le molécule et les électrodes. Les pics de conductance diminuent indiquant que le système passe d'un couplage intermédiaire à un couplage faible.

Le point fort de la réalisation d'un transistor moléculaire avec un dispositif de jonction à cassure est la possibilité de contrôler le couplage entre la molécule et les électrodes. L'avantage par rapport au STM est que ce couplage est plus symétrique. Cependant l'utilisation du substrat comme grille ne permet pas une modulation suffisante de la conductance, rendant la spectroscopie énergétique incomplète. Ce dispositif ne permet pas d'inclure efficacement une électrode de grille.

Réaliser deux électrodes séparées par une taille nanométrique par électromigration permet d'inclure une grille locale mieux couplée à la molécule. Le processus d'électrotransport est détaillé dans la section 2.1. Cette technique présente l'avantage d'une forte modulation de la conductance par la tension de grille, mais le couplage molécule/électrodes est fixé lors de la réalisation du nanogap. Dans la suite, je vais détailler deux résultats obtenus sur ce type de dispositif. Ces résultats, illustrés sur la figure 8.4, ont été obtenus sur des dispositifs similaires. Un nanofil d'or est réalisé au-dessus d'une grille en aluminium. Une solution de C_{60} dans du toluène est déposée sur l'échantillon, puis le nanofil est cassé par électromigration.

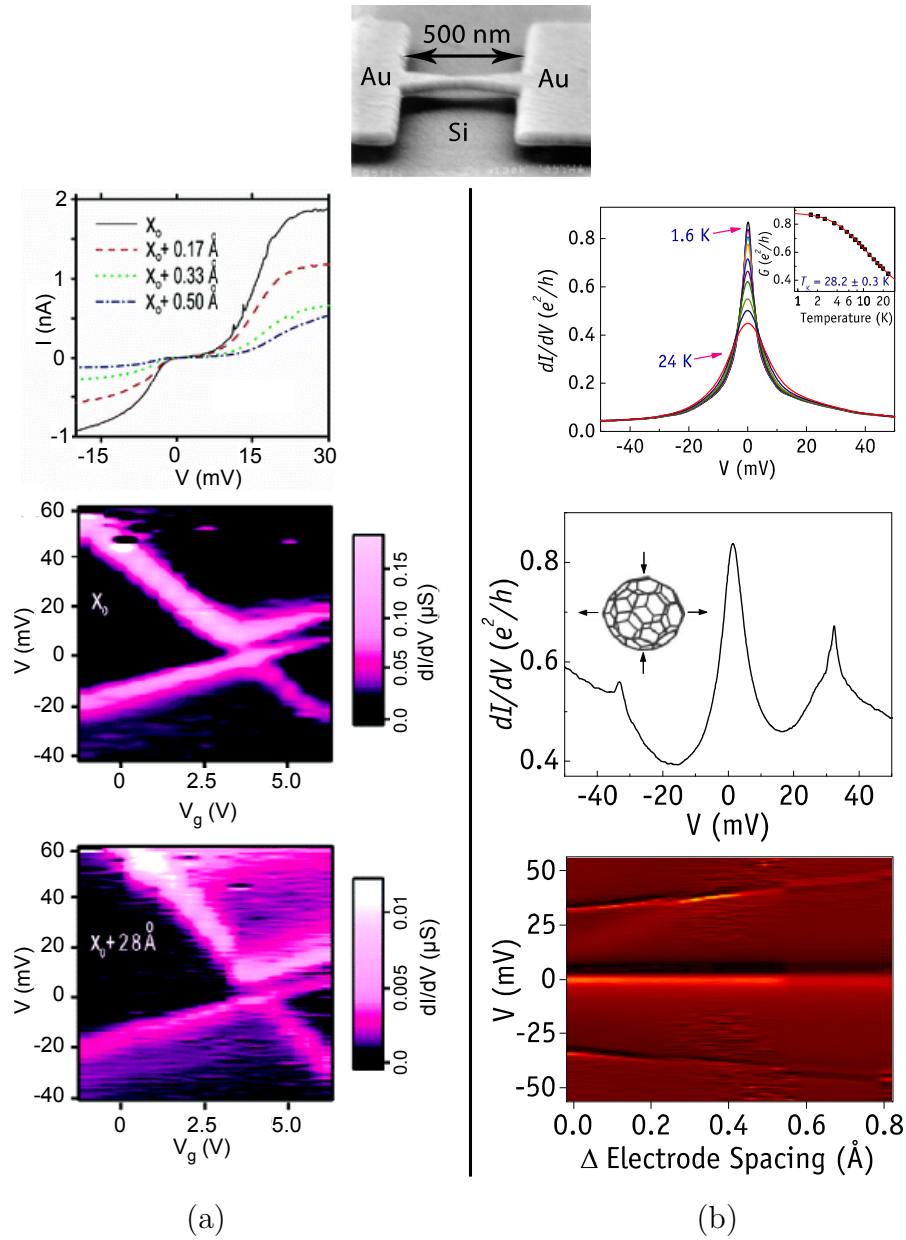


FIGURE 8.3 – Mesures électriques d'une molécule de C_{60} avec un dispositif de jonction à cassure

Résultats du groupe de D. Ralph sur des jonctions à cassure. L'image prise au MEB présente la géométrie du dispositif : un pont suspendu en or au-dessus d'un substrat en silicium pouvant servir d'électrode de grille. (a) Mesures faites à 4, 2 K à travers une molécule de C_{60} faiblement couplée aux électrodes [18]. Le graphique supérieur montre l'évolution du courant circulant à travers la jonction $Au/C_{60}/Au$ en fonction de la tension pour des distances source/drain différentes. Les deux autres graphiques sont des représentations 3D de la conductance différentielle en fonction de la tension de grille V_g et de la tension source/drain V pour deux distances source/drain. (b) Résultats où la molécule est plus fortement couplée aux électrodes [15]. Le graphique supérieur présente la conductance différentielle en fonction de la tension source/drain avec une molécule de C_{60} entre les électrodes. Les différentes courbes sont des mesures effectuées à différentes températures. L'évolution du pic de conductance à tension nulle en fonction de la température est caractéristique de l'effet Kondo. Les deux autres graphiques correspondent à des mesures à $T = 1,6$ K pour un deuxième échantillon. Sur le graphique central, on voit un pic de conductance à tension nulle et deux pics satellites correspondant à un mode de vibration du C_{60} . Le graphique inférieur est l'évolution de ces pics en fonction de la distance entre les électrodes source et drain.

Lors de ce processus, une molécule de C_{60} peut être piégée dans le nanogap. La figure 8.4 (a) montre les résultats de l'expérience pionnière réalisée en 2000 par H. Park et al. [17]. Les mesures sont caractéristiques d'un couplage faible entre la molécule et les électrodes. Sur la figure supérieure sont tracées les caractéristiques courant/tension prise à 1,5 K à différentes tensions de grille. La zone de blocage du courant est modulée par cette tension. La figure inférieure est un graphique 3D de la conductance différentielle en fonction de la tension de grille et de la tension source/drain. On y voit des diamants de Coulomb séparant deux états de charge et un état de vibration caractéristique de la molécule à 35 meV. La figure 8.4 (b) présente les résultats récents de N. Roch et al. [29], montrant un couplage fort entre la molécule et les électrodes. . L'image supérieure est un graphique 3D de la conductance différentielle en fonction de la tension de grille et de la tension source/drain à 35 mK et à champ magnétique nul. On distingue des diamants de Coulomb et un pic Kondo dans la zone de stabilité de charge impaire. Ce dispositif est dominé par un couplage intermédiaire entre la molécule et les électrodes. La figure inférieure est un zoom de la zone en pointillée, fait dans l'état de charge paire. Elle montre une transition de phase quantique entre un état singulet et un état triplet de spin.

Techniques \ Propriétés	couplage molécule/source (drain)	spectroscopie énergétique
STM	variable	pas d'électrode de grille
jonction à cassure	variable	couplage faible vers la grille
électromigration	fixe	couplage fort vers la grille

TABLE 8.1 – Comparaison des différentes techniques de mesure d'une molécule.

Après avoir illustrés des résultats expérimentaux représentatifs des études existantes en électronique moléculaire par les techniques les plus utilisées, je présente dans le tableau 8.1 un comparatif des trois méthodes expérimentales pour en tirer des conclusions. L'utilisation d'un microscope à effet tunnel pour connecter une molécule présente l'avantage de combiner l'observation à la mesure électrique. Ceci facilite la connexion de la molécule et le contrôle du couplage molécule/source. Cependant, le couplage entre la molécule et les électrodes source et drain est fortement asymétrique et il est difficile d'inclure une électrode de grille. Cet outil offre l'atout supplémentaire de la résolution spatiale, mais il ne peut pas accomplir une spectroscopie énergétique entière de la molécule. La technique des jonctions à cassure permet un couplage molécule/source variable et symétrique. Cependant, l'électrode de grille constituée par le substrat est loin de la molécule, la rendant peu efficace. Une spectroscopie énergétique partielle est réalisable. La réalisation de transistor moléculaire par électromigration permet d'obtenir un dispositif avec une grille locale proche de la molécule et donc une spectroscopie des états énergétiques du système

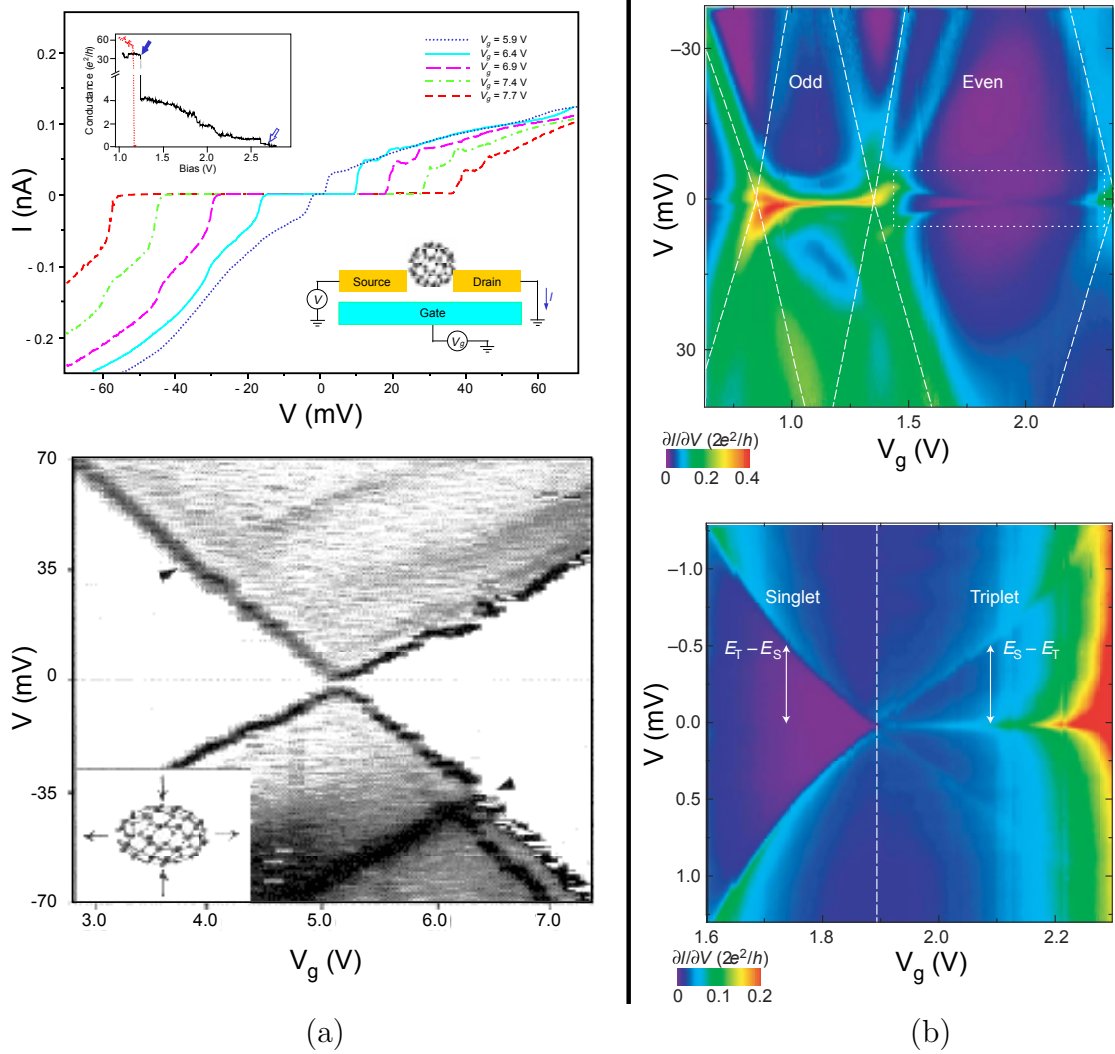


FIGURE 8.4 – Mesures d'une molécule de C_{60} avec un dispositif réalisé par électromigration

Les deux expériences (a) et (b) sont faites sur un dispositif analogue. Un nanogap d'or contenant la molécule est réalisé par électromigration sur une grille en aluminium oxydé. (a) Résultats de H. Park et al. [17]. La figure supérieure montre des mesures du courant en fonction de la tension source/drain à 1,5 K pour différentes valeurs de tension de grille. La figure inférieure est un graphique 3D de la conductance différentielle en fonction de la tension de grille et de la tension source/drain. On distingue un mode de vibration vers 35 meV. (b) Résultats de N. Roch et al. [29]. La figure supérieure est un graphique 3D de la conductance différentielle en fonction de la tension de grille et de la tension source/drain à 35 mK et à champ magnétique nul. On distingue des diamants de Coulomb et un pic Kondo dans la zone de stabilité de charge impaire. La figure inférieure est un zoom de la zone en pointillée. Ce graphique met en évidence une transition quantique d'un état de spin singulet vers un état triplet dans l'état de charge paire de la molécule.

performante. Cependant, le coupage molécule/source est fixé lors de sa réalisation. A cause de son potentiel de fort couplage avec une grille, la technique choisie dans cette thèse pour la réalisation de transistors moléculaires est l'électromigration.

8.3 Problématique des transistors réalisés par électromigration

La réalisation de transistor moléculaire par électromigration présente deux difficultés. La première est le contrôle du processus d'électromigration afin d'obtenir deux électrodes séparées par une taille nanométrique comparable à la taille de la molécule d'intérêt (section 2.2.2 et chapitre 5). La seconde difficulté est l'insertion d'une molécule dans ce nanogap. Les résultats sur un tel dispositif présentés dans la section précédente ont été obtenus en déposant la molécule avant la réalisation du nanogap. Lors de la cassure du fil par électromigration, sous l'effet d'un fort champ électrique local, une molécule peut être attirée dans le nanogap formé. Les caractéristiques électriques mesurées sur ce transistor montrent des signatures de transport à travers une molécule. Cependant, lors du processus d'électromigration, nous avons vu que les atomes d'or du réseau sont mis en mouvement sous l'effet d'une forte densité de courant locale (section 2.1.2). Le déplacement des atomes entraînent une augmentation de la résistance et donc une augmentation de la température. La densité de courant augmente localement, amplifiant le phénomène. Sans un contrôle des paramètres influençant l'électromigration, la température avant la cassure du fil peut atteindre des températures allant jusqu'à 1000 K [30], provoquant un important réarrangement atomique, pouvant laisser un agrégat d'or dans le nanogap formé. Nous avons vu dans le chapitre 6 que cet agrégat peut avoir une taille caractéristique allant du nanomètre à quelques dizaines de nanomètres. Ainsi, il se comporte comme un îlot métallique, avec des niveaux énergétiques discrets dus au confinement de la fonction d'onde électronique. Si sa taille est de l'ordre du nanomètre, alors ce système pourra avoir des propriétés électroniques similaires à celle d'une molécule, laissant un doute sur l'objet mesuré.

Le dépôt de la molécule avant le processus d'électromigration pose deux limitations. En premier lieu, il n'est compatible qu'avec des molécules qui ne se dégradent pas à des températures de l'ordre de 400 – 600 K, température locale lors d'un processus d'électromigration contrôlé. Cette contrainte thermique limite les molécules d'étude. Le second problème est l'incertitude de l'objet mesuré : est-ce une molécule ou un agrégat d'or ? Trois arguments sont en général avancés. Le premier est basé sur une statistique de mesures sans molécule (une solution de solvant est déposée sur le nanofil). Si ces mesures montrent un faible pourcentage de réalisation d'agrégat d'or lors de l'électromigration, alors on peut être confiant sur le fait qu'avec molécule, on ne forme pas d'agrégat d'or ou peu. La statistique que j'ai réalisé sur des nanofils en l'absence de molécule ne supporte pas complètement cet argument (chapitre 7). Le second argument beaucoup plus physique et convaincant est basé sur la présence de modes vibrationnels liés à la molécule étudiée. Ces modes sont comme une empreinte digitale de la molécule et ne peuvent pas être observés avec des agrégats d'or. Néanmoins, ils peuvent être confondus avec les niveaux énergétiques de la particule

métallique. Pour les résultats présentés de H. Park et al. la signature d'un état vibrationnel caractéristique du C_{60} a été observé, appuyant l'hypothèse du transport moléculaire. Le troisième argument est basé sur la comparaison entre l'énergie de charge d'une molécule, de taille caractéristique du nm, et celle d'un îlot métallique, de taille caractéristique de la dizaine de nm. En fait, Bolotin et al. [31] ont mesuré des nanoparticules d'or de taille calibrée. Après avoir réalisé un nanogap par électromigration, des particules d'or de 5 – 15 nm de diamètre sont déposées. Le transport électronique à travers ce dispositif montre 11 états de charge de l'agrégat modulés par la tension de grille (figure 8.5 (a)). À partir de ces diamants de Coulomb, on en déduit l'énergie de charge, variant de 15 – 50 meV selon la taille de l'agrégat d'or. L'énergie de charge d'une molécule est plutôt de l'ordre de la centaine de meV. Dans ce cas aussi, les mesures que j'ai effectué au cours de ma thèse ne justifient pas ce dernier argument. La figure 8.5 (b) présente les résultats que j'ai obtenu sur un dispositif constitué d'une grille latérale en or distante de 100 nm d'un nanogap réalisé par électromigration [21]. Aucune molécule n'a été déposée. Ces données, caractéristiques d'un agrégat d'or, sont présentées dans la section 6.3.1. À partir des diamants de Coulomb visibles sur le graphique 3D du courant en fonction de la tension de grille et de la tension source/drain, on trouve une énergie de charge de l'îlot métallique de l'ordre de 50 meV. Cette énergie est certes inférieure à la centaine de meV associée à une molécule, mais la mesure montre qu'il n'est pas improbable de réaliser des agrégats d'or suffisamment petits pouvant avoir cette gamme d'énergie de charge.

Il est aussi possible de réaliser des agrégats d'or suffisamment bien couplés aux électrodes pour observer de l'effet Kondo [32]. Dans la section 6.3.3, j'ai présenté des données non publiées obtenues sur un nanofil ayant subi un processus d'électromigration montrant un pic Kondo en fonction de la température. La température Kondo associée à notre dispositif vaut $T_K = 10,4$ K. Pour des transistors moléculaires, elle varie de 20 – 50 K [33]. Cette température dépend de manière drastique du couplage molécule/électrodes. Encore une fois, mon expérience montre qu'un agrégat d'or est capable de simuler un comportement moléculaire.

Seules les signatures électroniques de vibration interne sont caractéristiques de la molécule. C'est pourquoi on dit que ces états vibrationnels constituent une empreinte digitale de la molécule. Malheureusement, selon le couplage molécule/électrodes, ces états ne sont pas toujours observables. Toutes ces réflexions nous induisent à considérer que, pour être sûr que les propriétés électroniques sont dues à la molécule, il faut réaliser le nanogap, le caractériser puis déposer la molécule. C'est l'approche utilisée dans cette thèse.

Cette approche n'a jamais été réalisée. Elle présente un degré de difficulté supérieur dans sa mise en oeuvre. La première difficulté est la réalisation d'un nanotransistor. J'ai montré dans la partie II que la réalisation d'un nanogap de taille nanométrique est possible avec un processus d'électromigration contrôlé. La seconde difficulté est de déposer une molécule dans l'interstice formé. À cette difficulté, s'ajoute la nécessité de faire ce dépôt à 4 K. Dans le chapitre suivant, je vais détailler le système de dépôt conçu lors de cette thèse pour la sublimation des molécules dans un réfrigérateur à dilution.

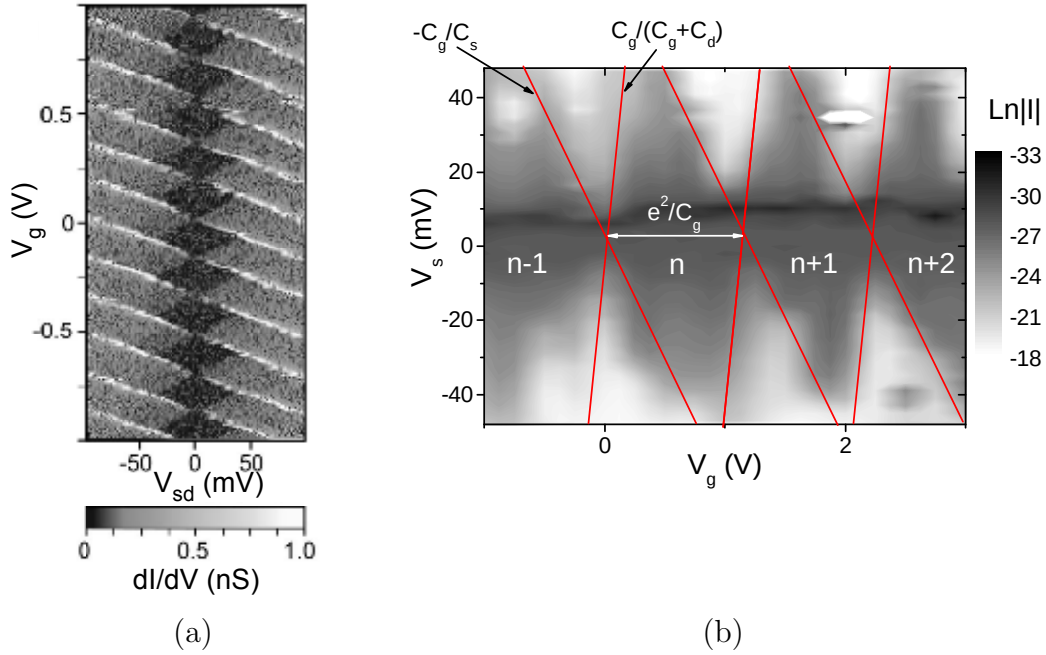


FIGURE 8.5 – Blocage de Coulomb sur un agrégat d'or

(a) Résultats de Bolotin et al. [31]. Mesures faites à 4,2 K sur un transistor constitué d'une grille en aluminium recouverte d'alumine. Au-dessus de celle-ci se trouve un nanogap obtenu après électromigration d'un nanofil d'or. Des nanoparticules d'or dont la taille varie de 5 – 15 nm sont déposées sur le dispositif. Ce graphique 3D présente des mesures de conductance différentielle en fonction de la tension de grille et de la tension source/drain. Avec une variation de la tension de grille de 2 V, on arrive à étudier 11 états de charge de l'agrégat d'or. L'énergie de charge associée est estimée à 15 – 50 meV. (b) Mesures réalisées par A. Mangin et al. [21]. Le transistor est composé d'une grille latérale en or distante de 100 nm environ du nanogap réalisé par électromigration. Le graphique 3D montre la mesure du courant en échelle log à 4 K en fonction de la tension de grille et de la tension source/drain. On distingue des diamants de Coulomb dus à un agrégat d'or piégé dans le nanogap pendant l'électromigration. A partir de ce graphique, on en déduit l'énergie de charge de l'îlot métallique : $E_C \sim 50$ meV.

Chapitre 9

Dépôt de C_{60}

L'approche retenue lors de cette thèse pour obtenir un transistor moléculaire est de réaliser dans un premier temps la structure d'accueil de la molécule (le nanotransistor), de la caractériser, puis dans un second temps de déposer la molécule. Dans la section 2.1 et la chapitre 5, j'ai détaillé la réalisation d'un nanogap par le processus d'électromigration contrôlé développé lors de cette thèse ainsi que sa caractérisation. Il faut bien noter que l'électromigration se fait à 300 K et la caractérisation à 4 K. Nous avons choisi de déposer du C_{60} pour sa robustesse à haute température et pour ses propriétés de symétrie. De plus, cette molécule a fait l'objet de nombreuses études théoriques. De ce fait, utiliser cette molécule déjà bien connue permet de valider notre technique de réalisation de transistor moléculaire. Le dépôt de la molécule se fait par sublimation d'une poudre commerciale de C_{60} . La difficulté majeure est que le dépôt doit se faire après la caractérisation du nanogap, à 4 K. En effet, si on réchauffe l'échantillon après sa caractérisation pour y étaler une goutte de solution contenant la molécule, du fait de la différence de coefficient de dilatation thermique entre le substrat et l'or, des contraintes mécaniques vont provoquer l'élargissement du nanogap, le rendant inutilisable. Pour cette raison, un four chauffé par effet Joule a été conçu tel qu'il puisse être inséré dans un réfrigérateur à dilution. Dans ce chapitre, je vais tout d'abord donner les caractéristiques du four et de son système de chauffage. La conception de ce dispositif est appuyée par un bilan énergétique afin que le dépôt puisse se faire à 4 K, tout en évitant que la température de l'échantillon augmente au point d'induire une modification du nanogap. Puis, je présenterai les premiers tests réalisés dans une chambre à vide à température ambiante. Ces tests ont été réalisés pour calibrer le dispositif d'évaporation fabriqué. Suite à ces tests préliminaires, je montrerai l'insertion du dispositif dans le réfrigérateur à dilution et les résultats des premiers dépôts effectués.

9.1 Bilan énergétique

Le cryostat dans lequel est prévu le dépôt de la molécule a suffisamment de place pour installer un dispositif de sublimation du C_{60} par effet Joule et il permet d'atteindre des températures de l'ordre de 50 – 100 mK pour lesquels les effets liés à la nature quantique de la molécule sont de plus en plus visibles. Le four est constitué d'un cylindre creux en cuivre de diamètre $\Phi = 1$ cm et de hauteur $h = 2$ cm, au

centre duquel un creuset en molybdène contient une poudre de C_{60} (figure 9.1). Le creuset en molybdène permet d'éviter toutes contaminations à haute température. Le système chauffant est un câble thermocoax en inox de 1,5 m de longueur. Sa particularité est d'avoir une partie centrale chauffante, et des extrémités froides. La partie chaude est enroulée autour du cylindre en cuivre. La partie froide est connectée à un passage de courant fixé à 4 K. Le four est suspendu par le câble thermocoax lui-même. Un soin particulier a été donné au découplage thermique de ce four du reste du système. Tout contact avec des parties du cryostat doit être évité, car cela pourrait créer des ponts thermiques indésirables. Dans ce but, le câblage du four remontant à 4 K est protégé par des gaines isolantes.

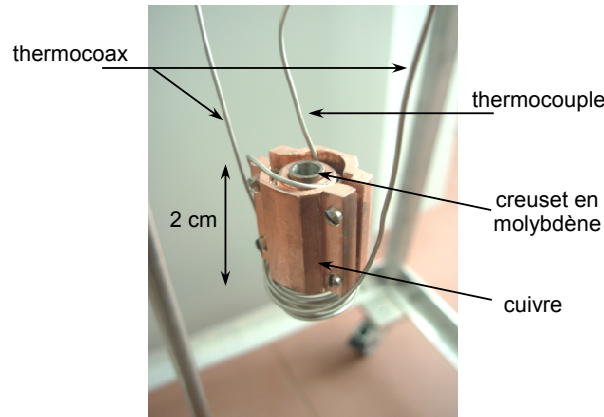


FIGURE 9.1 – Photographie du four à C_{60}

Pièce en cuivre dans laquelle se trouve un creuset en molybdène contenant la poudre de C_{60} . Le four est chauffé par un câble thermocoax enroulé autour de la partie centrale. Un thermocouple permet la mesure de la température.

Les caractéristiques du câble thermocoax ont été choisies à partir d'un calcul thermodynamique de la puissance nécessaire pour sublimer le C_{60} . Si on néglige la présence du molybdène, les énergies et puissance à considérer sont :

$$\begin{aligned} Q(C_{60}) &= m_{C_{60}} C_{v,m}^{C_{60}} (T_{sub} - T_i) + m L_{sub,m}^{C_{60}} \\ Q(Cu) &= m_{Cu} C_{v,m}^{Cu} (T_{sub} - T_i) \\ P_{Stefan} &= \epsilon_{Cu} S \sigma (T^4 - T_{env}^4) \end{aligned}$$

Ici, $Q(C_{60})$ est l'énergie à fournir pour élever une masse $m_{C_{60}}$ de la température initiale T_i à la température de sublimation T_{sub} , puis pour transformer cette masse d'un état solide à un état gazeux. La grandeur $C_{v,m}^{C_{60}}$ est la capacité calorifique massique à volume constant du C_{60} sous sa forme solide et $L_{sub,m}^{C_{60}}$ est la chaleur latente massique de sublimation du C_{60} . L'énergie $Q(Cu)$ est l'énergie à fournir pour élever une masse m_{Cu} de la température initiale T_i à la température de sublimation T_{sub} , et $C_{v,m}^{Cu}$ est la capacité calorifique massique à volume constant du cuivre solide. Enfin, P_{Stefan} est la puissance des pertes par rayonnement de la pièce de cuivre de surface S ,

d'émissivité ϵ_{Cu} , à une température T et pour une température de l'environnement T_{env} , et σ est la constante de Stefan.

La température de sublimation du C₆₀ est de l'ordre de $T_{sub} \sim 600 - 800$ K, sa chaleur latente de sublimation de $L_{sub,m}^{C_{60}} \sim 180$ kJ/mol et la capacité calorifique massique $C_{v,m}^{C_{60}} \sim 700$ JK⁻¹kg⁻¹ [34,35]. Ces relations nous permettent de calculer la puissance à fournir pour sublimer en 20 min 1 g de C₆₀ à partir d'une température initiale de 4 K. Pour une température de sublimation de 700 K, les puissances mises en jeu sont :

$$P(Cu) = 7,7 \text{ W} \quad P_{Stefan} = 0,23 \text{ W} \quad P(C_{60}) = 0,3 \text{ W}$$

La puissance $P(Cu)$ est la puissance pour chauffer la pièce en cuivre. Cette pièce est un cylindre de 1 cm de diamètre et de 2 cm de hauteur. La capacité thermique du cuivre en fonction de la température est évalué à partir du modèle de Debye¹. La puissance de rayonnement de la pièce de cuivre, P_{Stefan} , est calculé avec l'émissivité du cuivre poli $\epsilon_{Cu} = 0,023$. $P(C_{60})$ est la puissance à fournir pour sublimer 1 g de C₆₀. Ainsi, il faut apporter une puissance électrique de l'ordre de 8,3 W pour sublimer la molécule en 20 min. Il est important de noter que la puissance des pertes par rayonnement est négligeable. C'est un point crucial pour ne pas trop réchauffer l'échantillon et rester à basse température. A partir de ces considérations énergétiques, le câble thermocoax choisi a une puissance de 25 W, la plus faible puissance dans la gamme des produits d'intérêt.

9.2 Sublimation du C₆₀

9.2.1 Dépôt dans une chambre à vide à 300 K

Pour des raisons techniques, nous n'avons pas prévu l'installation d'un quartz permettant de mesurer le taux de molécules évaporées dans le réfrigérateur à dilution. Il faut donc, dans un premier temps, calibrer le dispositif d'évaporation. Pour cela, le système a été installé dans une chambre à vide schématisée sur la figure 9.2. La pièce en cuivre contenant la poudre de C₆₀ est suspendue par les deux extrémités du câble thermocoax. La mesure de la température est faite soit avec le thermocouple placé au niveau du four, soit avec un pyromètre mesurant le rayonnement thermique de la pièce de cuivre à travers un hublot. Un quartz permet de mesurer le taux de molécules déposées au cours du temps à travers les variations de sa fréquence de résonance. Un échantillon constitué d'une surface d'or est placé à côté du quartz et est protégé par un cache. Le système, à température ambiante, est d'abord pompé jusqu'à une pression de 10⁻⁹ mbar. Une étape de dégazage du four est alors réalisée en le chauffant à 400 K environ, accompagné par une augmentation de pression à 10⁻⁷ mbar. La puissance appliquée au câble thermocoax est progressivement augmentée jusqu'à 12,5 W en 50 min, amenant la température du four à 700 – 800 K (figure 9.3 (a)). Quand le taux de dépôt mesuré par le quartz est de l'ordre 1 Å/s, on

1. La température de Debye du cuivre est $\theta_D = 344$ K.

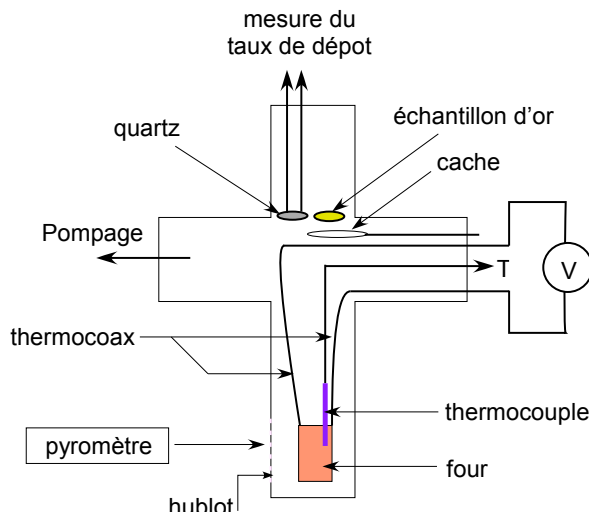
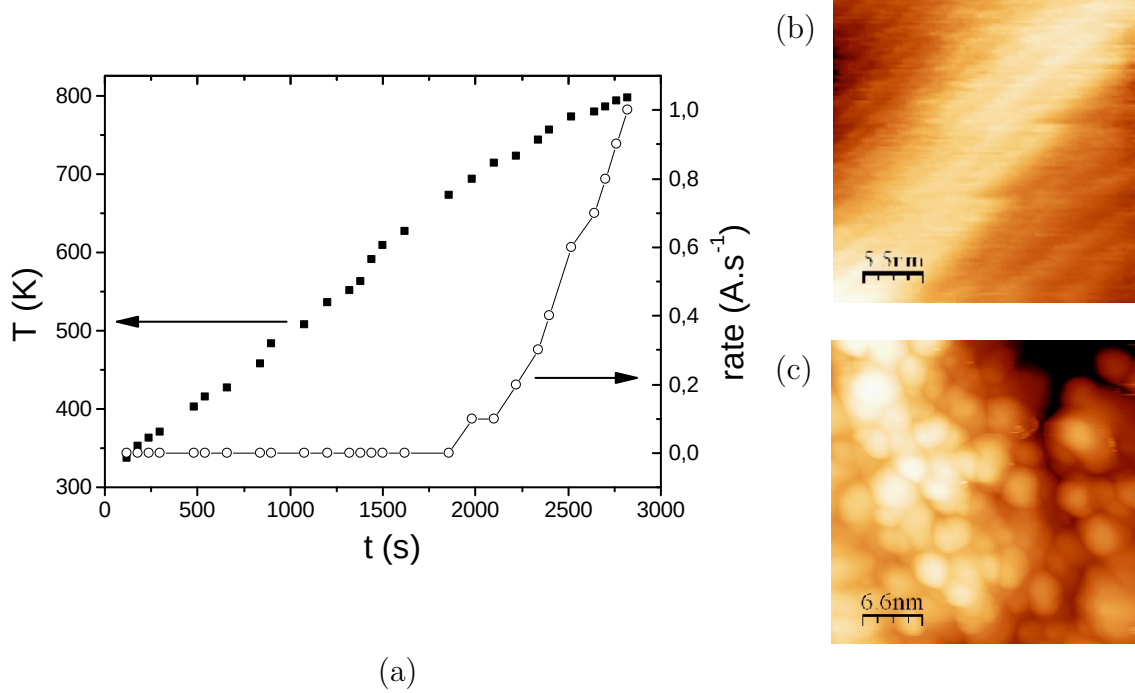


FIGURE 9.2 – Schéma de l'évaporation du C_{60} dans une chambre à vide à 300 K. Dispositif en forme de croix, permettant la calibration de l'évaporation du C_{60} . En bas, le four contenant la poudre de C_{60} est suspendu par le câble thermocoax chauffant. Un thermocouple est placé au niveau de cette pièce. La mesure de la température peut aussi être faite avec un pyromètre, à travers le hublot. À gauche, un système de pompage permet d'atteindre une pression de l'ordre de 10^{-9} mbar. En haut, se trouve le quartz permettant de mesurer le taux de dépôt. À côté de celui-ci est placé un échantillon d'or, protégé par un cache.

ouvre le cache pendant 10 s afin de déposer une monocouche de molécules. La pression lors du dépôt est de 10^{-6} mbar. Après les tests d'évaporation, l'échantillon est observé avec un microscope à effet tunnel (STM) sous vide, à température ambiante (figures 9.3 (b) et (c)), afin de vérifier la réussite du dépôt et l'état d'agrégation des molécules à la surface. L'image (b) est l'image de la surface d'or nue. Il s'agit d'un film de 2 nm de titane recouvert de 20 nm d'or réalisé lors du dépôt des nanogaps (section 3.3). La surface d'or n'est donc pas organisée. Elle se présente comme un ensemble de grains d'or dont la taille typique est 30 nm. La figure (c) est l'image après dépôt. On distingue des structures dont la taille caractéristique est de 3 nm. Dans la section 8.2, on a pu voir que les atomes de C_{60} s'organisent dans une structure hexagonale centrée, dont la taille de l'hexagone est de l'ordre de 2,5 nm (figure 8.2 (b)). Sur l'image 9.3 (c), cette structure hexagonale n'est pas visible sûrement parce que l'image résulte de la convolution de la forme de la pointe et du relief de la surface. Pour cette image, la pointe devait présenter un rayon de courbe trop important pour avoir la résolution atomique. Au vu de l'image de la surface d'or avant dépôt, il est certain que les structures vues sur cette image (c) sont des agrégats de C_{60} .

9.2.2 Dépôt de C_{60} dans un réfrigérateur à dilution à 4 K

Le dépôt de la molécule de C_{60} doit se faire à 4 K, après la caractérisation des nanogaps formés par électromigration. Pour cela, le dispositif d'évaporation présenté dans la section précédente est installé dans le réfrigérateur à dilution en-dessous de

FIGURE 9.3 – Dépôt de C_{60} dans une chambre à vide à 300 K

(a) Évolution de la température, mesurée avec le thermocouple, et du taux de dépôt en fonction du temps. La puissance électrique appliquée est augmentée jusqu'à 12,5 W en 50 min. (b) et (c) Images prises au STM sous vide de l'échantillon d'or placé dans la chambre à vide (figure 9.2). (b) Image de la surface d'or avant dépôt. (c) Images de la surface après dépôt de C_{60} .

l'échantillon (figure 9.4). Le four est suspendu par les extrémités du câble thermo-coax, lui-même guidé par deux trous dans une barre en dural pour fixer la position de ses extrémités. Le four est placé à 20 cm de l'échantillon entouré par un écran. Cette distance correspond à celle utilisée lors des tests dans la chambre à vide. Lors des premiers tests d'évaporations effectués à la fin de ma thèse, deux échantillons sont placés sur le porte échantillon : un échantillon comportant des nanogaps préalablement réalisés et un échantillon constitué d'une surface d'or. L'évolution de la température au cours du dépôt est mesurée par le thermocouple positionné au niveau du four. La pression au cours du processus d'évaporation est de l'ordre de 10^{-6} mbar. Le four est d'abord chauffé à 400 K, pour une étape de dégazage. Puis, la puissance électrique appliquée au câble thermo-coax est augmentée progressivement jusqu'à 14 W en 26 min. L'évolution de la température est présentée sur la figure 9.5 (a). Au bout de ce temps, la température atteint 700 K, correspondant à un taux de dépôt de $0,8 \text{ Å/s}$ (figure 9.3 (a)). Il faut noter que ce taux est calibré pour une température de l'environnement égale à 300 K, alors que dans le réfrigérateur à dilution la température de l'environnement est de 4 K. Le taux de dépôt au niveau

de l'échantillon peut être fortement réduit compte tenu du pompage cryogénique associé aux parois froides du cryostat. Pour cette raison, le temps d'ouverture du cache est allongé, égal à 1 min.

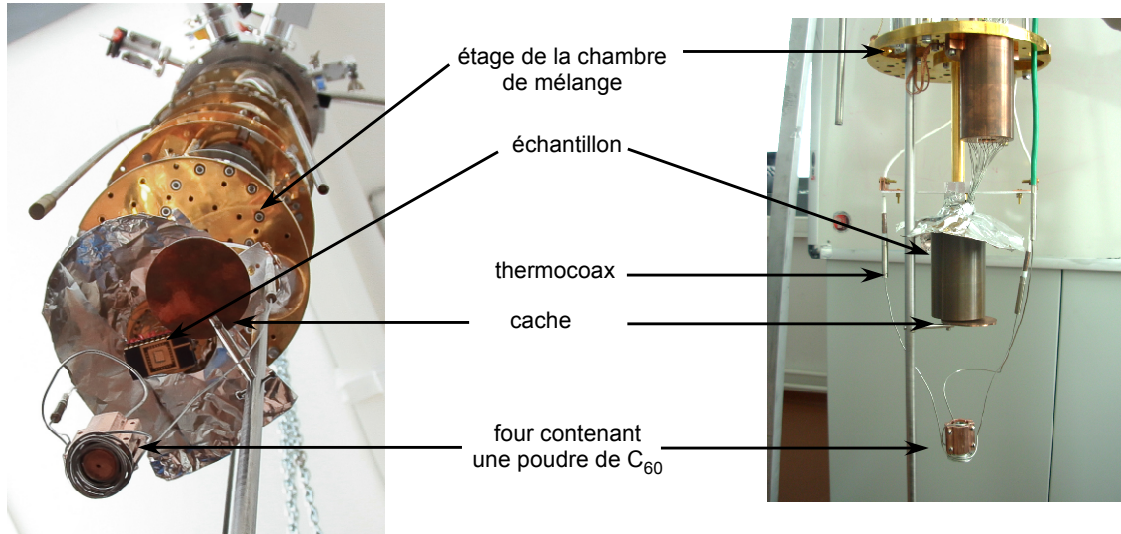


FIGURE 9.4 – Photographie du dispositif d'évaporation du C_{60} installé dans le réfrigérateur à dilution

Le four est suspendu par le câble thermocoax, lui-même ancré au niveau d'une plaque en dural, fixant la position des extrémités du câble thermocoax. Le four est placé à 20 cm en-dessous de l'échantillon, entouré d'un écran.

Afin d'augmenter les chances de dépôt d'une molécule de C_{60} dans un nanogap, on utilise ses propriétés de forte polarisabilité égale à $\alpha = 76 \text{ \AA}^3$, avec $A = 1, 11 \cdot 10^{-42} \text{ C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$. Appliquer un champ électrique local favorise alors le lieu de dépôt de la molécule. Au cours de l'évaporation, on mesure la conductance d'un nanogap à une tension continue $V_s = 40 \text{ mV}$. En considérant que cette tension est appliquée entre deux électrodes séparées de 1 nm, alors le champ électrique local est de $0,04 \text{ JC}^{-1} \text{nm}^{-1}$, soit $E_{loc} = 4 \cdot 10^7 \text{ JC}^{-1} \text{m}^{-1}$. Le moment dipolaire induit au niveau de la molécule vaut :

$$p = \alpha E_{loc} = 3 \cdot 10^{-33} \text{ Cm} \sim 1 \text{ mD}$$

avec 1 Debye égal à $3, 336 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$. Ainsi, cette mesure permet à la fois de créer un champ local et de voir en direct une variation importante de la conductance, signe de la présence d'une molécule. Le cache est alors ouvert afin de déposer du C_{60} au niveau de l'échantillon (rectangle gris sur la figure 9.5 (a)). Au bout de 1 min, le cache est fermé et on arrête le chauffage. La température diminue doucement. Sur la figure 9.5 (a) est aussi représentée l'évolution de la conductance à tension nulle d'un nanogap au cours de l'évaporation. On constate que dès l'ouverture du cache, la conductance augmente et fluctue énormément autour d'une valeur moyenne. Ceci est le signe que l'échantillon se réchauffe. On ne peut pas quantifier cette augmentation, cependant on sait que la température de la chambre de mélange est supérieure

à 6,5 K, limite de mesure du capteur. Après refroidissement du dispositif à 4 K, la caractéristique électrique du nanogap est identique à celle prise avant dépôt. Nous pouvons affirmer que la température de l'échantillon n'a pas augmenté au-delà de 60 K, température limite à partir de laquelle les nanogaps se modifient. Bien qu'aucune molécule ne soit détectée dans le transport, un point important est que l'effet de chauffage de l'échantillon n'est pas destructif. Ceci est un point crucial de la technique de réalisation de transistor moléculaire développée lors de cette thèse. Si le nanogap change au cours de l'évaporation, alors on ne peut pas savoir si les structures électroniques après dépôt sont dues à la présence d'une molécule, ou à celle d'un agrégat survenue après un réarrangement atomique du nanogap. L'avantage d'un dépôt après caractérisation se serait révélé nul.

Pour être sûr qu'un dépôt de molécules a bien eu lieu, une observation au STM de l'échantillon témoin d'or a été faite à température et pression ambiantes. La figure 9.5 (b) est une image de la surface avant dépôt et la figure (c) après dépôt. On distingue une structure due à la présence de C_{60} . De plus, on voit un arrangement hexagonal centré de taille de l'ordre de 2 nm, arrangement attendu pour cette molécule. L'échantillon, constitué de nanogaps et situé à côté de l'échantillon témoin, a été observé au microscope électronique à balayage (figure 9.6). On distingue des agrégats de 100 nm, attribués à des agrégats de C_{60} . C'est le signe que le dépôt s'est aussi fait sur les nanogaps.

Ces premiers tests de dépôt à 4 K ont été réalisés à la fin de ma thèse. Le point encourageant est que cette évaporation est possible sans trop chauffer l'échantillon, risquant de l'endommager. Il faut noter que le processus d'électromigration des nanofils réalisé dans le réfrigérateur à dilution n'est actuellement pas concluant. Les structures sur lesquelles ont été réalisées les dépôts présentent des agrégats d'or. Leur conductance est élevée, de l'ordre de 0,1 G_0 . De ce fait, il est possible qu'une molécule ait été déposée au niveau de l'agrégat mais que le transport électrique à travers la molécule soit négligeable devant celui à travers l'agrégat d'or. L'enjeu actuel pour réaliser un transistor moléculaire dans le réfrigérateur à dilution est de trouver de bons paramètres d'électromigration.

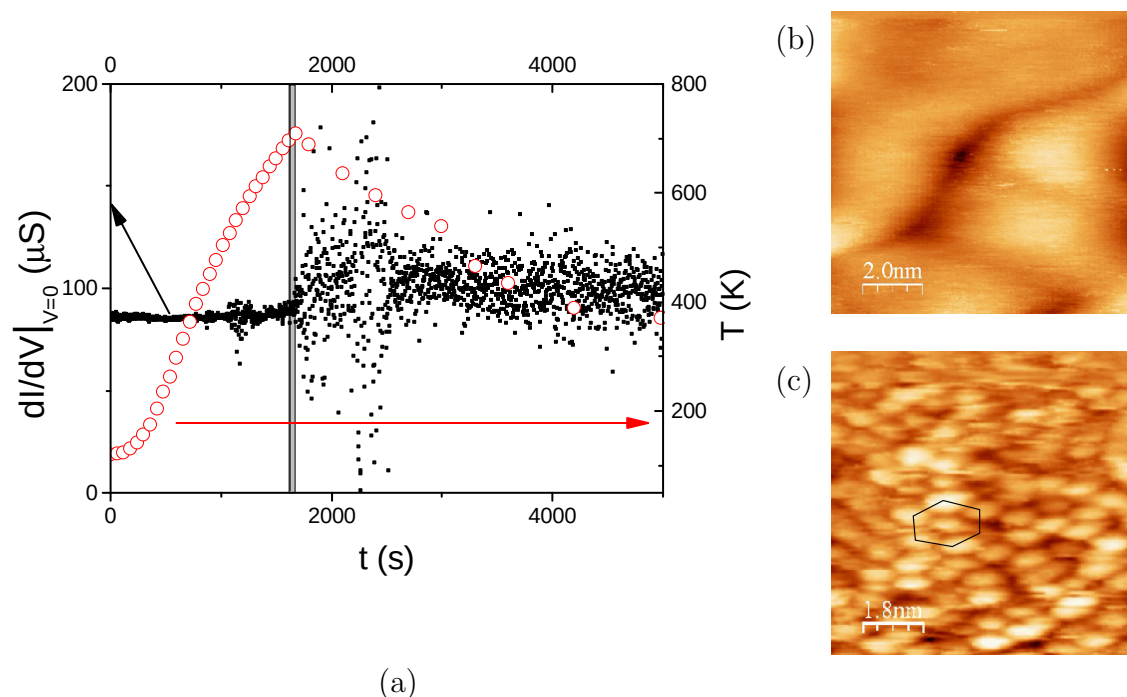


FIGURE 9.5 – Dépôt de C_{60} dans le réfrigérateur à dilution à 4 K
 (a) Évolution de la température, mesurée avec le thermocouple, et de la conductance d'un nanogap à tension nulle au cours du temps. La puissance électrique appliquée est augmentée de 0 W à 14 W progressivement en 26 min. La zone grisée correspond à l'ouverture du cache. Après, la puissance électrique est mise à 0. (b) et (c) Images prises au STM de l'échantillon d'or placé à côté de l'échantillon comportant les nanogaps. (b) Image de la surface d'or avant dépôt. (c) Image de la surface après dépôt de C_{60} . On distingue un réseau hexagonal compact, lié à l'arrangement des molécules de C_{60}

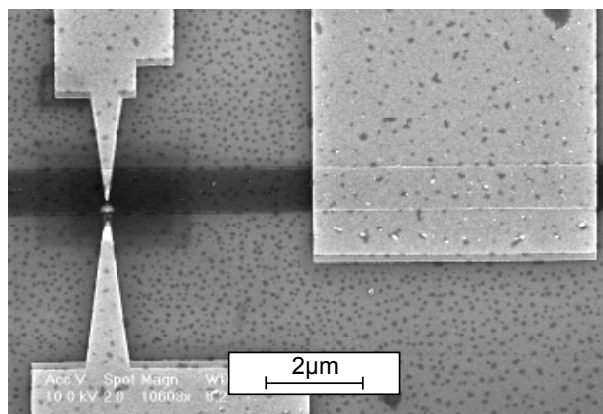


FIGURE 9.6 – Image d'un nanogap sur lequel un dépôt de C_{60} a été effectué
 Image prise au microscope électronique à balayage de l'échantillon constitué de nanogaps, placé à côté de l'échantillon témoin.

Bibliographie

- [1] A. Aviram and M. A. Ratner. *Molecular rectifiers*. Chem. Phys. Lett., **29**, 277, 1974.
- [2] A. S. Martin and J. R. Sambles. *Molecular rectifier*. Phys. Rev. Lett., **70**(2), 218, 1993.
- [3] R. M. Metzger, B. Chen, U. Höpfner, M. V. Lakshmikantham, D. Vuillaume, T. Kawai, X. Wu, H. Tachibana, T. V. Hughes, H. Sakurai, J. W. Baldwin, C. Hosch, M. P. Cava, L. Brehmer, and G. J. Ashwell. *Unimolecular electrical rectification in hexadecylquinolinium tricyanoquinodimethanide*. J. Am. Chem. Soc., **119**, 10455, 1997.
- [4] M. Dorogi, J. Gomez, R. Osifchin, R. P. Andres, and R. Reifenger. *Room-temperature Coulomb blockade from a self-assembled molecular nanostructure*. Phys. Rev. B, **52**(12), 9071, 1995.
- [5] J. J. W. M. Rosink, M. A. Blauw, L. J. Geerligs, E. vand der Drift, and S. Rade-laar. *Tunneling spectroscopy study and modeling of electron transport in small conjugated azomethine molecules*. Phys. Rev. B, **62**(15), 10459, 2000.
- [6] C. Joachim and J. K. Gimzewski. *Analysis of low-voltage $I(V)$ characteristics of a single C_{60} molecule*. Europhys. Lett., **30**(7), 409, 1995.
- [7] X. D. cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, O. F. Sankey, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, G. Harris, and S. M. Lindsay. *Reproducible measurement of single-molecule conductivity*. Science, **294**, 571, 2001.
- [8] Z. J. Donhauser, B. A. Mantooth, K. F. Kelly, L. A. Bumm, J. D. Monnell, J. J. Stapleton, D. W. Price Jr., A. M. Rawlett, D. L. Allara, J. M. Tour, and P. S. Weiss. *Conductance switching in single molecules through conformational changes*. Science, **292**, 2303, 2001.
- [9] C. Kergueris, J.-P. Bourgoin, and S. Palacin. *Electron transport through a metal-molecule-metal junction*. Phys. Rev. B, **59**(19), 12505, 1999.
- [10] C. Kergueris, J.-P. Bourgoin, and S. Palacin. *Experimental investigations of the electrical transport properties of dodecanethiol and α, ω bithiolterthiophene molecules embedded in metal-molecule-metal junctions*. Nanotechnology, **10**, 8, 1999.
- [11] T. Böhler, A. Edtbauer, and E. Scheer. *Conductance of individual C_{60} molecules measured with controllable gold electrodes*. Phys. Rev. B, **76**, 125432, 2007.
- [12] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. B. Weber, M. Mayor, and H. V. Löhneysen. *Driving current through single organic molecules*. Phys. Rev. Lett., **88**(17), 176804, 2002.

- [13] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, and J. M. Tour. *Conductance of a molecular junction*. Science, **278**, 252, 1997.
- [14] E. Lörtscher, J. W. Ciszek, J. Tour, and H. Riel. *Reversible and controllable switching of a single-molecule junction*. small, **2**(8-9), 973, 2006.
- [15] J. J. Parks, A. R. Champagne, G. R. Hutchison, S. Flores-Torres, H. D. Abruña, and D. C. Ralph. *Tuning the Kondo effect with a mechanically controllable break junction*. Phys. Rev. Lett., **99**, 026601, 2007.
- [16] H. Park, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos, J. Park, and P. L. McEuen. *Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration*. Appl. Phys. Lett., **75**(2), 301, 1999.
- [17] H. Park, J. Park, A. K. L. Lim, E. H. Anderson, A. P. Alivisatos, and P. L. McEuen. *Nanomechanical oscillations in a single- C_{60} transistor*. Nature, **407**, 57, 2000.
- [18] A. R. Champagne, A. N. Pasupathy, and D. C. Ralph. *Mechanically adjustable and electrically gated single-molecule transistors*. Nano Lett., **5**(2), 305, 2005.
- [19] J. E. Grose, E. S. Tam, C. Timm, M. Scheloske, B. Ulgut, J. J. Parks, H. D. Abruña, W. Harneit, and D. C. Ralph. *Tunneling spectra of individual magnetic endofullerene molecules*. Nature Materials, **7**, 884, 2008.
- [20] L. H. Yu and D. Natelson. *Transport in single-molecule transistors : Kondo physics and negative differential resistance*. Nanotechnology, **15**, S517, 2004.
- [21] A. Mangin, A. Anthore, M. L. Della Rocca, E. Boulat, and P. Lafarge. *Transport through metallic nanogaps in an in-plane three-terminal geometry*. J. Appl. Phys., **105**, 014313, 2009.
- [22] A. F. Morpurgo, C. M. Marcus, and D. B. Robinson. *Controlled fabrication of metallic electrodes with atomic separation*. Appl. Phys. Lett., **74**(14), 2084, 1999.
- [23] L. G. M. Olofsson, S. H. M. Persson, A. Morpurgo, C. M. Marcus, D. Golubev, L. K. Gunnarsson, and Y. Yao. *Nanofabrication of self-assembled molecular-scale electronics*. J. Low Temp. Phys., **118**(5/6), 343, 2000.
- [24] A. Bezryadin, C. Dekker, and G. Schmid. *Electrostatic trapping of single conducting nanoparticles between nanoelectrodes*. Appl. Phys. Lett., **71**(9), 1273, 1997.
- [25] D. Porath, A. Bezryadin, S. de Vries, and C. Dekker. *Direct measurement of electrical transport through DNA molecules*. Nature, **403**, 635, 2000.
- [26] C. Joachim, J. K. Gimzewski, R. R. Schlittler, and C. Chavy. *Electronic transparency of a single C_{60} molecule*. Phys. Rev. Lett., **74**(11), 2102, 1995.
- [27] X. Lu, M. Grobis, K. H. Khoo, S. G. Louie, and M. F. Crommie. *Charge transfer and screening in individual C_{60} molecules on metal substrates : A scanning tunneling spectroscopy and theoretical study*. Phys. Rev. B, **70**, 115418, 2004.
- [28] N. A. Pradhan, N. Liu, and W. Ho. *Vibronic spectroscopy of single C_{60} molecules and monolayers with the STM*. J. Phys. Chem. B, **109**(17), 8513, 2005.
- [29] N. Roch, S. Florens, V. Bouchiat, W. Wernsdorfer, and F. Balestro. *Quantum phase transition in a single-molecule quantum dot*. Nature, **453**, 633, 2008.

- [30] M. F. Lambert, M. F. Goffman, J. P. Bourgoin, and P. Hesto. *Fabrication and characterization of sub-3 nm gaps for single-cluster and single-molecule experiments*. Nanotechnology, **14**, 772, 2003.
- [31] K. I. Bolotin, F. Kuemmeth, A. N. Pasupathy, and D. C. Ralph. *Metal-nanoparticle single-electron transistors fabricated using electromigration*. Appl. Phys. Lett., **84**(16), 3154, 2004.
- [32] A. A. Houck, J. Labaziewicz, E. K. Chan, J. A. Folk, and I. L. Chuang. *Kondo effect in electromigrated gold break junctions*. Nano Letters, **5**(9), 1685, 2005.
- [33] E. A. Osorio, T. Bjørnholm, J.-M. Lehn, M. Ruben, and H. S. J. van der Zant. *Single-molecule transport in three-terminal devices*. J. Phys. : Condens. Matter, **20**, 374121, 2008.
- [34] C. K. Mathews, M. Sai Baba, T. S. Lakshmi Narasimhan, R. Balasubramanian, N. Sivaraman, T. G. Srinivasan, and P. R. Vasudeva Rao. *Vaporization studies on Buckminsterfullerene*. J. Phys. Chem., **96**, 3566, 1992.
- [35] A. Markin, B. Lebedev, N. Smirnova, V. Davydov, and A. Rakhmanina. *Calorimetric study of crystalline dimer and polymerized phases of fullerene C₆₀*. Thermochimica Acta, **421**(73), 2004.

Chapitre 10

Conclusion

Lors de cette thèse, j'ai mis en place un dispositif expérimental permettant la réalisation et la caractérisation d'un transistor moléculaire obtenu par électromigration, avec la particularité du dépôt moléculaire fait à 4 K. La réalisation d'un nanotransistor par électromigration est possible avec un processus d'électromigration contrôlé effectué à 300 K. La spécificité du processus développé lors de cette thèse est l'amincissement progressif du nanofil d'or, préalablement réalisé par nanofabrication, amenant ce dispositif dans un régime balistique caractérisé par des variations par sauts de conductance. Cette procédure laisse à penser que le régime de transport tunnel après électromigration se fait à travers un nombre de canaux de conduction réduit. La caractéristique $I(V)$ du nanogap formé est mesurée à 4 K. Afin d'analyser cette courbe, deux modèles de transport tunnel à travers une barrière trapézoïdale ont été explorés : un modèle de conduction à travers un seul canal de conduction et un modèle de conduction à travers une aire effective A . Le premier modèle est justifié par l'observation du régime balistique juste avant la cassure du nanofil. Le second est justifié par un réarrangement atomique possible lors du refroidissement de l'échantillon. Ces modèles donnent une qualité identique d'ajustement, aussi bien dans le régime tunnel que dans le régime d'émission de champ. Bien qu'on ne puisse pas conclure sur le modèle adéquate à la description de notre dispositif, ces deux modèles donnent les mêmes paramètres de la barrière tunnel à 10% près. Ainsi, l'attention particulière donnée à l'analyse de la caractéristique $I(V)$ des nanogaps formés, permet la détermination des paramètres de la barrière tunnel à 10% près. De manière quasi systématique, la hauteur de la barrière est inférieure à 1 eV. Cette faible valeur, habituellement attribuée au travail de sortie du matériau, n'est pas ici comparable à la valeur du travail de sortie de l'or massif égal à 5 eV. Ce paramètre dépendant énormément de l'état de surface du matériau (adsorption d'impureté, géométrie) est considéré comme un paramètre phénoménologique, lié à nos échantillons. De plus, de manière reproductible, la valeur moyenne de la largeur de la barrière tunnel est de $(1,4 \pm 0,6)$ nm, taille idéale pour y insérer une molécule de C_{60} .

Une fois le nanotransistor réalisé à 300 K et caractérisé à 4 K, le dispositif est prêt à recevoir une molécule. Pour cela, un dispositif d'évaporation de C_{60} à 4 K a été développé. Les premiers dépôts effectués à la fin de ma thèse sont concluants. Le dépôt de molécule est possible dans le réfrigérateur à dilution, affirmation jus-

tifiée par des images STM d'un échantillon d'or prises avant et après dépôt. De plus, lors de la sublimation du C_{60} , le four atteint une température de 700 K. Le dispositif d'évaporation est suffisamment bien découplé thermiquement pour que la température au niveau de l'échantillon n'augmente pas trop. Les caractéristiques électriques des nanogaps étant les mêmes avant et après dépôt, la température locale au niveau de l'échantillon est inférieure à 70 K, température à partir de laquelle le nanogap devient instable.

Deux dépôts ont été effectués dans le réfrigérateur à dilution, avec à chaque fois un échantillon comportant des nanogaps préalablement réalisés par électromigration. Lors de ces dépôts, aucun nanogap n'a présenté de signatures électroniques différentes après dépôts. L'absence de nouvelles signatures électroniques peut s'expliquer par le fait que tous les nanogaps sur lesquels un dépôt a été effectué présentaient des signatures d'agrégats d'or. Ces dispositifs avaient initialement une conductance élevée, de l'ordre de 10 μS . Il est possible qu'une molécule se soit couplée au dispositif, mais de par la faible conductivité de la molécule, aucun changement électrique n'a pu être mesuré.

Peu d'échantillons ont été réalisés dans le réfrigérateur à dilution. Dans ce système, les paramètres du processus d'électromigration contrôlé nécessitent encore une optimisation afin d'obtenir des nanogaps propres, de manière reproductible. Sans une bonne structure d'accueil, le dépôt d'une molécule de C_{60} n'est pas constructif. Une fois ces paramètres optimisés, une procédure de dépôt peut être engagée. Pour favoriser la localisation de la molécule, un champ électrique peut être appliqué grâce aux électrodes du nanotransistor. Actuellement, seuls deux électrodes ont été utilisées pour créer un champ électrique local au niveau du nanogap. Des simulations numériques sont faisables en considérant l'ensemble des électrodes du dispositif, afin d'optimiser les potentiels à appliquer pour maximiser l'effet d'attraction sur la molécule de C_{60} .

La réalisation d'un transistor moléculaire à base de C_{60} est le premier objectif, afin d'approuver notre technique de fabrication. La technique de dépôt in-situ à 4 K est très versatile. Alors que le dépôt de molécule avant électromigration nécessite des molécules robustes à des températures de l'ordre de 500 K, la technique d'évaporation nécessite juste des molécules sublimables. D'autres molécules, moins bien connues que le C_{60} pourraient être utilisées. Afin d'augmenter la chimisorption de la molécule avec les électrodes, dans le but de diminuer la résistance de contact, l'utilisation d'électrodes en platine est une solution possible. La surface de ce matériau est fortement réactif, facilitant l'adsorption de molécules.

Une autre voie à explorer, est l'utilisation d'électrodes magnétiques ou une molécule magnétique afin d'étudier le transport dépendant du spin. Les molécules présentent l'avantage d'un temps de vie de spin 10^5 fois supérieur à celui dans les métaux, ce qui est extrêmement intéressant pour la réalisation de q-bit. Très peu d'études de magnétisme ont été faites sur les dispositifs à molécule unique, faisant du domaine de la spintronique moléculaire un domaine de recherche ouvert.

Index

- barrière tunnel trapézoïdale, transmission, [79](#)
- blocage de Coulomb
 - diagramme de stabilité, [108](#)
 - énergie du système, [106](#)
 - équations maîtresses, [114](#)
 - mesures échantillon 1, [130](#)
 - mesures échantillon 2, [132](#)
- C₆₀
 - dépôt à 300 K, [181](#)
 - dépôt à 4 K, [182](#)
 - mesures avec des jonctions à cassure, [171](#)
 - mesures par électromigration, [172](#)
 - mesures par STM, [170](#)
- cryostat à hélium pompé
 - câblage, [61](#)
 - principe, [57](#)
- effet Kondo
 - couplage antiferromagnétique, [123](#)
 - mesures échantillon 3, [138](#)
 - paramètres, [127](#)
 - transformation Schrieffer-Wolff, [149](#)
- électromigration, [17](#)
- électromigration, expérience
 - processus contrôlé, [26](#)
 - processus non contrôlé, [22](#)
- électromigration, théorie, [18](#)
 - flux atomique, expression, [20](#)
 - paramètres, [21](#)
- force image, [96](#)
- grille arrière
 - caractérisation, [97](#)
 - effet électrostatique, [34](#)
 - influence sur le courant tunnel, [98](#)
 - réalisation, [52](#)
- grille latérale
 - effet électrostatique, [38](#)
- modèle de jonction tunnel planaire, [80](#)
 - courant, expression, [83](#)
 - régime d'émission de champ, [84](#)
 - régime tunnel, [83](#)
- modèle de transport tunnel 1D, [86](#)
- modèle tunnel 1D et planaire
 - comparaison, [88](#)
- nanofil, réalisation, [49](#)
- réfrigérateur à dilution
 - câblage, [61](#), [65](#)
 - principe, [59](#)
 - température, [65](#)
- statistique, échantillons, [153](#)
- WKB, approximation, [76](#)