



HAL
open science

Rectifications optique et thermique générées à l'aide de jonctions tunnel planaires électromigrées

Marie-Maxime Mennemanteuil Gourier

► **To cite this version:**

Marie-Maxime Mennemanteuil Gourier. Rectifications optique et thermique générées à l'aide de jonctions tunnel planaires électromigrées. Physique [physics]. Université Bourgogne Franche-Comté, 2017. Français. NNT : 2017UBFCK032 . tel-01873494

HAL Id: tel-01873494

<https://theses.hal.science/tel-01873494>

Submitted on 13 Sep 2018

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.

UBFC

UNIVERSITÉ
BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ



**THESE DE DOCTORAT DE L'ÉTABLISSEMENT
UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ**

École doctorale Carnot Pasteur

Rectifications optique et thermique générées à l'aide de
jonctions tunnel planaires électromigrées

**Thèse présentée à l'Université de Bourgogne pour obtenir le grade de
Docteur en Physique**

par

Marie-Maxime MENNEMANTEUIL - GOURIER

Soutenue le **12 Décembre 2017** devant la commission d'examen composée de :

Destouches Nathalie	Professeur, Univ. St Etienne	<i>Présidente du Jury</i>
Anthore Anne	Maître de conférence, Univ. Paris Diderot	<i>Rapporteuse</i>
Haidar Riad	Directeur de Recherche, ONERA	<i>Rapporteur</i>
Mayer Alexandre	Professeur, Univ. Namur	<i>Examineur</i>
Baffou Guillaume	Chargé de recherche, Institut Fresnel	<i>Examineur</i>
Finot Christophe	Professeur, Univ. Bourgogne	<i>Examineur</i>
Bouhelier Alexandre	Directeur de recherche, Univ. Bourgogne	<i>Directeur de thèse</i>

Remerciements

Ce travail de thèse représente avant tout 4 belles années au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne au sein de l'équipe OSNC. Je tiens à remercier ici l'ensemble des personnes que j'ai côtoyé et qui ont rendu ces années inoubliables.

Je voudrais tout d'abord adresser mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse Alexandre Bouhelier, sans qui cette recherche n'aurait pas été possible. Je lui suis infiniment reconnaissante de m'avoir accordé sa confiance (ce qui lui a valu de me supporter pendant un temps non négligeable). Travailler sous sa direction fut un réel plaisir notamment grâce à son énergie et son enthousiasme pour la Recherche mais aussi pour ses conseils toujours très avisés. Je souhaite lui exprimer toute ma gratitude pour la grande disponibilité qu'il m'a accordée tout au long de ce travail et ce, malgré ses nombreuses responsabilités. Plus généralement, je le remercie de m'avoir conseillée, guidée, encouragée, parfois même bousculée (les longues heures où tu m'as laissée seule devant ce microscope confocal pour l'aligner resteront gravées dans ma mémoire mais ont été indéniablement bénéfiques!). Je suis maintenant convaincue que la thèse, en plus d'être un travail de longue haleine, est une aventure remplie de formidables rencontres enrichissantes autant sur le plan professionnel que personnel et tu en es l'exemple même.

Je remercie le Directeur Alain Dereux, qui m'a accueilli au sein de son laboratoire ainsi que le Centre National de la Recherche Scientifique, le financeur de mon doctorat.

Je remercie particulièrement Anne Anthore et Riad Haidar d'avoir accepté la lourde tâche de rapporter mon manuscrit. Je remercie également Nathalie Destouches, Guillaume Baffou, Alexandre Mayer et Christophe Finot de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury de soutenance de doctorat.

Un grand merci à Gérard Colas-Des-Francis pour son aide très précieuse sur Comsol et sur les (horribles) équations de la rectification optique et de la modélisation du transport tunnel. Je remercie également Philippe Ben-Abdallah et Mondher Besbes (Institut d'optique Graduate School ParisTech) ainsi que Javier Alda et Alexander Cuadrado (Universidad Complutense Madrid) pour leurs simulations numériques visant à confirmer mes résultats expérimentaux.

Je remercie Laurent Markey ainsi que Juan Arocas pour m'avoir formée et conseillée sur les procédés de nanofabrication. Je souhaite également remercier le service électronique pour la réalisation des cartes électroniques qui ont grandement facilité la connexion (délicate) de mes échantillons. Je remercie le service mécanique et plus particulièrement Brice Gourier pour la fabrication des porte-échantillons qui ont énormément simplifié la mise en œuvre de mes expériences mais qui ont également mené à notre rencontre, à la

naissance de notre fils Jules et à notre mariage (et tout ça avant la fin de la thèse!). Je ne te remercierai jamais assez pour le soutien et l'aide que tu m'as apportés pendant les durs moments qu'ont été la période de rédaction et la préparation de la soutenance.

Je n'oublie pas mon « collègue de cellule » Mickael Buret avec qui j'ai beaucoup aimé travailler quotidiennement. Nos sujets de recherche très complémentaires ont permis des discussions scientifiques très enrichissantes et un soutien mutuel plus qu'appréciable. Ta bonne humeur et ton écoute ont adouci les moments pénibles d'échec, de doute et de remise en question que peuvent vivre n'importe quel thésard!

Je n'oublie pas également mes collègues Cédric et Jean-Emmanuel (qui sont les prochains, avec Mickael, à passer sur le banc des accusés, bon courage les gars!) ainsi que Andrea, Adrian, Reinaldo, Arindam, Nicolas P. mais aussi Thibault, Thomas, Stéphane, Simon, Sviatlana, Nicolas C. qui sont partis du Laboratoire avant moi.

Enfin, je ne saurais terminer ces remerciements sans exprimer ma gratitude envers ma famille, plus particulièrement envers mes parents qui m'ont soutenue tout au long de mes études.

Table des matières

Introduction générale	6
1 Influence d'un faisceau laser focalisé sur le transport électronique d'un nanofil d'or	9
1.1 Introduction	9
1.2 Fabrication des nanofils d'or	10
1.2.1 Lithographie électronique	10
1.2.2 Lithographie UV	12
1.3 Mesure du transport électronique	13
1.3.1 Mesure en 2 points de la résistance du nanofil	13
1.4 Mesures optiques	15
1.4.1 Génération de seconde harmonique	15
1.4.2 Photoluminescence non linéaire	16
1.5 Mesure de la résistance du nanofil lors d'une excitation optique directe . .	16
1.6 Commande optique à distance de la résistance du nanofil	19
1.6.1 Description de la géométrie	20
1.6.2 Mesure en 4 points de la résistance du nanofil	21
1.6.3 Chauffage localisé des nanodisques d'or	23
1.6.4 Calibration de la résistance en température	26
1.6.4.1 Détermination de la température du nanofil lors de son excitation laser	28
1.6.4.2 Température du nanofil lors de l'excitation des nanodisques	29
1.6.4.3 Simulation du gradient de température du nanofil	30
1.6.5 Transfert de chaleur à longue portée	31
1.6.6 Chauffage localisé de nanostructures anisotropes	33
1.6.7 Comparaison entre une excitation continue et une excitation pulsée	34
1.7 Conclusion	35
2 Courant thermo-induit dans les nanostructures métalliques	37
2.1 Introduction	37
2.2 Mesure du courant thermo-induit en fonction de l'intensité laser	39
2.3 Évolution du courant I_{thermo} en présence d'un courant extérieur	40
2.3.1 Dispositif expérimental	40
2.3.2 Mesure du courant thermo-induit en fonction de V_b	42
2.4 Évolution de la tension V_T avec la résistance de la constriction	51
2.5 Évolution de la tension V_T avec l'intensité laser moyenne	52
2.6 Mesure d'un courant thermo-induit sur une micro-piste métallique de sec- tion constante	54

2.7	Mesure d'un courant thermo-induit pour une excitation optique déportée	55
2.8	Conclusion	56
3	De la piste métallique à la rectenna optique : formation d'une jonction sub-nanométrique	57
3.1	Introduction	57
3.2	Mécanisme de l'électromigration	58
3.3	Electromigration des nanofils d'or	60
3.3.1	Méthode de la rampe unique	60
3.3.2	Méthode des paliers successifs	62
3.3.3	Electromigration avec boucle de contre-réaction	63
3.3.4	Electromigration en tension continue	65
3.4	Suivi de l'électromigration et localisation de la nanojonction	66
3.5	Sélection de la zone d'électromigration	73
3.6	Caractérisation électronique des nanojonctions électromigrées	76
3.6.1	Description de l'effet tunnel	76
3.6.2	Caractéristiques des nanojonctions électromigrées	78
3.6.3	Calcul des paramètres A , d , Φ et $\Delta\Phi$ de la nanojonction avec un modèle théorique	79
3.7	Conclusion	83
4	Rectennas Optiques : mesure d'un courant tunnel photo-induit	85
4.1	Introduction	85
4.2	Rectification Optique au sein d'une nanojonction planaire	86
4.2.1	Asymétrie de la nanojonction	87
4.2.1.1	Asymétrie des matériaux	87
4.2.1.2	Asymétrie géométrique	88
4.2.1.3	Asymétrie thermique	89
4.2.2	Temps de réponse de la rectenna	89
4.3	Description classique et semi-classique de la rectification optique	90
4.3.1	Description classique	90
4.3.2	Description semi-classique de la rectification optique (Photo-Assisted Tunneling theory (PAT))	92
4.4	Étude expérimentale	95
4.4.1	Caractérisation électronique de la rectenna	95
4.4.2	Étude du courant photo-assisté généré par une excitation laser continue de la rectenna	97
4.4.2.1	En fonction de l'intensité laser	99
4.5	Sensibilité de la rectenna optique	105
4.5.0.1	En fonction de la position du laser	106
4.5.1	Étude du photocourant généré par une excitation optique pulsée de la rectenna	110
4.6	Conclusion	113
	Conclusion générale et perspectives	115
	Annexe	118
	Table des figures	128

Bibliographie

146

Introduction Générale

Dans un contexte où les méthodes et les dispositifs utilisés pour transmettre une information sont en constante évolution en termes de miniaturisation, de rapidité et de réduction de la consommation, la nécessité de développer de nouvelles technologies pour la communication est devenue un enjeu incontournable.

Cette thèse s'intègre dans un projet visant à développer une nouvelle méthode de transmission de l'information à l'échelle du nanomètre. Ces travaux de recherche proposent une solution alternative pour l'adressage optique de composants intégrés en utilisant des dispositifs fonctionnels, de taille extrêmement réduite, facilement intégrables sur puce et peu énergivores. L'élaboration de tels composants s'appuie sur la conjugaison de deux domaines de recherche novateurs : la photonique et la nano-électronique avec pour concept une antenne optique multifonctionnelle capable de convertir les photons en électrons et vice-versa. Cette nouvelle approche, où la source de lumière et le détecteur sont intégrés dans une même structure métallique, remplacerait ainsi des dispositifs hétérogènes plus complexes déjà existants.

Le travail présenté ici se concentre sur la partie détectrice du dispositif. Son fonctionnement est basé sur la rectification du champ optique au sein d'une antenne métallique constituée de deux électrodes séparées d'une distance nanométrique.

La rectification optique est un phénomène non linéaire conduisant à la conversion d'un champ électromagnétique oscillant en une puissance statique dans un circuit.

Historiquement, la rectification d'un rayonnement a d'abord été observée aux fréquences micro-ondes. Ce processus fut découvert au début du XXe siècle par Nikola Tesla [1] mais ne fut exploité que dans les années 1960 par William Brown [2]. Ce dernier a en effet pu démontrer, par le calcul, la possibilité de transférer à un hélicoptère toute la puissance électrique nécessaire pour assurer son vol, grâce à l'envoi d'un faisceau de fréquence 2,45 GHz. Cette méthode de transmission de puissance sans fil a finalement été concrétisée en 1975.

D'un point de vue technique, une rectenna micro-onde ("rectifying antenna") est un élément passif constitué d'une antenne réceptrice et d'un composant, aux caractéristiques non-linéaires, permettant la rectification du rayonnement [3, 4]. Un filtre passe-bas est placé entre l'antenne et le système de redressement afin de supprimer la génération de plus hautes harmoniques captées par l'antenne et ainsi d'optimiser l'efficacité du système. Cette efficacité, traduite par le rapport de la puissance d'entrée par la puissance de sortie du système dépend alors du type d'antenne utilisé (dipôle, Yagi-Uda, ...)[5], du système de redressement utilisé (FET (Field Effect Transistor), HEMT (High Electron Mobility Transistor),...) ainsi que de la puissance incidente [4]. Tandis que le premier dispositif créé par William Brown présentait un taux de conversion de 40 %, aujourd'hui les rectennas fonctionnant en régime micro-onde présentent en général un rendement autour de 80 % et peuvent même atteindre un rendement de 90 % dans certains cas [2].

L'extension de ces dispositifs micro-ondes au régime optique visible ou infra-rouge présentent d'importants avantages pour certaines applications telles que le photovoltaïque [6]. La mise en place des rectennas optiques est également un atout indéniable pour la transmission et/ou la réception d'informations puisqu'elle permet notamment d'accéder à des temps de réponses beaucoup plus rapides (10^{15} Hz).

La transposition vers des longueurs d'onde plus petites impose cependant plusieurs contraintes sur l'antenne et le système de redressement. Une faible capacité est en effet nécessaire pour que la constante de temps de la rectenna soit plus petite que l'inverse de la fréquence de fonctionnement.

En régime optique, la rectification est un processus où le passage des électrons à travers une barrière de potentiel est assisté par l'onde électromagnétique incidente (PAT pour Photo-Assisted Tunneling). En 1988, Lucas *et al.* ont démontré que l'excitation laser d'une nanojonction formée entre une pointe de STM en or et un échantillon semi-conducteur conduit à la génération d'un courant [7]. La rectenna optique joue alors le même rôle qu'une rectenna fonctionnant en régime micro-onde. Dans le cas du STM, la pointe favorise l'exaltation du champ optique (antenne réceptrice) qui est rectifié par la nanojonction formée entre l'échantillon et la pointe. Le passage de ce courant photo-assisté est alors conditionné par une énergie des photons incidents supérieure à la bande interdite du semi-conducteur [8]. Le même processus a été démontré sur une jonction STM entièrement métallique à la fréquence optique [9] mais également micro-onde [10].

Plus récemment, Ward *et al.* ont constaté que l'illumination laser d'une nanojonction planaire métallique menait également à une rectification du champ optique [11]. Ces nanojonctions réalisées par électromigration sont en effet capables de fonctionner aux fréquences pétahertz, requises pour les rectennas optiques, puisque leur dynamique est régie par le temps de transit de l'électron dans la barrière.

L'intégration monolithique d'éléments plasmoniques et électroniques imposée par ce concept de rectenna optique métallique requiert une connaissance détaillée des mécanismes de transport thermique et électronique à l'échelle du nanomètre. Les antennes optiques employées, permettant d'accroître l'efficacité de l'interaction lumière/matière, génèrent un champ électromagnétique intense sous l'effet d'un rayonnement optique [12]. Les propriétés électroniques des éléments connectés et situés à proximité, voire même intégrés aux éléments plasmoniques peuvent alors être affectées, entre autre, par l'échauffement produit par ces champs électromagnétiques.

Tandis que les processus de transport des électrons au sein de nanostructures semi-conductrices [13–17] ainsi que l'impact de la température sur leurs propriétés électroniques [18, 19] sont bien connus, les effets de la température sur des dispositifs plasmoelectroniques entièrement métalliques où le champ optique est exalté au sein de l'architecture électronique sont nettement moins référencés [20–22]. Les variations de température significatives observées lors de l'excitation d'un plasmon de surface localisé, et utilisées notamment en nanomédecine [23, 24], indiquent pourtant qu'il s'agit d'un phénomène à ne pas négliger.

Les travaux de Ward sur la rectification au sein de jonctions électromigrées ne mentionnent cependant que brièvement l'influence des effets thermiques inhérents à l'absorption du champ incident. L'absorption du faisceau laser par la rectenna mène en effet, en plus du courant rectifié, à un échauffement du métal. Ces variations de température sont

alors susceptibles de modifier les propriétés électroniques de la rectenna ou même créer des courants thermo-induits. Ces courants thermo-induits ne possédant pas les mêmes caractéristiques temporelles ultra-rapides que le courant généré par rectification optique, il est alors nécessaire de différencier ces courants.

Cette thèse vise donc non seulement à étudier le phénomène de rectification optique au sein d'une nano-antenne métallique connectée électriquement mais également l'ensemble des effets thermiques inhérents à l'excitation optique de ces dispositifs électroniques. Nous avons débuté cette étude avec des nanostructures simples comme des nanofils métalliques pour finalement évoluer vers des dispositifs et des fonctionnalités plus complexes. Ces travaux sont divisés en 4 chapitres. Le **Chapitre 1** décrit les modifications de la résistance de nanofils connectés liées à l'échauffement du métal induite par une excitation optique focalisée. Nous verrons que la diminution de la résistance du système connecté survient pour une excitation optique directe mais également lors de l'excitation d'éléments résonnants adjacents déportés de plusieurs microns. Ce point confirme ainsi la nécessité de considérer l'impact local du pompage optique sur une plus grande échelle. Le **Chapitre 2** décrit les différents effets thermo-électriques entrant en jeu lorsqu'un flux de chaleur traverse un élément plus complexe : une piste métallique de largeur variable (constriction) induisant une chute de potentiel. Ces effets thermo-électriques sont alors susceptibles de perturber l'ensemble des processus électroniques, comprenant dans notre cas, la rectification optique. Ils seront également observés lorsqu'un flux de charge est appliqué simultanément au flux de chaleur. Le **Chapitre 3** présente l'élaboration des rectennas optiques, issues des constriction étudiées dans le chapitre précédent. La rectification du rayonnement optique s'opère au sein d'une nanojonction formée entre deux électrodes métalliques. L'observation d'un courant tunnel lié à l'excitation optique est conditionnée par la taille sub-nanométrique de ces jonctions. Les techniques de nanofabrication usuelles (lithographie électronique ou ionique, gravure, etc.) ne permettant pas une telle résolution, les rectennas optiques sont réalisés par l'électromigration des constriction présentées au chapitre 3. Les différentes techniques d'électromigration sont donc détaillées dans ce chapitre ainsi que la caractérisation électronique des nanojonctions formées. Le **Chapitre 4** et dernier chapitre expose le principe de la rectification optique ainsi que les mesures réalisées sur les constriction électromigrées décrites aux chapitres 2 et 3. L'impact non négligeable de l'échauffement généré par le pompage optique sur le transport électronique est également confirmé au cours de ce chapitre indiquant que le courant issu de l'interaction entre la rectenna et le rayonnement optique n'est pas toujours lié à la rectification optique.

Nous finirons ce manuscrit par une conclusion résumant l'ensemble des travaux réalisés au cours de la thèse. Nous verrons que le développement des rectennas optiques ouvrent de nombreuses possibilités, notamment en spectroscopie électronique moléculaire ou pour la communication sans fil à la fréquence optique.

Chapitre 1

Influence d'un faisceau laser focalisé sur le transport électronique d'un nanofil d'or

1.1 Introduction

Les interactions entre un rayonnement optique et des nano-éléments métalliques font l'objet d'un très fort intérêt par la communauté scientifique depuis plusieurs décennies [25]. Les modes électromagnétiques créés suite à l'absorption de l'énergie optique sont dus à la présence de plasmons de surface [26]. Les nanofils métalliques en particulier sont connus pour propager efficacement ces modes [27–29]. Le même support physique peut ainsi propager simultanément une information encodée optiquement et une commande électrique [30].

Lorsque ces dispositifs plasmoniques sont connectés électriquement, le flux d'électrons est alors susceptible d'affecter la réponse optique et, le cas échéant, la propagation du plasmon de surface [30]. Le développement de composants plasmoelectroniques nécessite donc de comprendre la diaphonie entre la réponse optique et la réponse électrique.

La présence d'un plasmon de surface influence la plupart des propriétés optiques de la structure métallique. Une absorption maximale est en effet observée lorsque la lumière excitatrice oscille à la fréquence du plasmon. Le champ intense résultant de cette forte absorption modifie les paramètres physiques de la structure excitée, telle que sa température. De nombreux domaines, comme la médecine avec la thérapie contre le cancer [23, 24] ou même la chimie catalytique [31–33], exploitent les effets thermiques issus de l'absorption résonante d'une onde électromagnétique oscillant à la fréquence plasmon. Une mesure quantitative de cette élévation de température est généralement obtenue en mesurant les variations de l'indice de réfraction du milieu environnant [34], l'anisotropie de polarisation d'une espèce fluorescente [35] ou son temps de vie [36]. Ces mesures sont effectuées dans le milieu encapsulant la nanosource de chaleur et l'estimation de la température est souvent restreinte à une centaine de nanomètres correspondant à la couche d'eau ou de polymère autour de la particule métallique [37–39].

L'élévation de température photo-induite est alors également susceptible d'interférer avec les réponses électroniques ou même optiques, en dégradant la structure ou en induisant des effets thermo-optiques indésirables [40, 41]. Afin de quantifier l'échauffement photo-induit et son impact sur la réponse électronique du nanofil nous avons choisi de suivre l'évolution de sa résistance au cours d'une excitation laser fortement focalisée. L'élévation

locale de la température du nanofil provoque une augmentation de sa résistivité. La résistivité ρ d'un élément conducteur évolue ainsi linéairement telle que [42] :

$$\rho(T) = \rho_0(1 + \gamma \cdot \Delta T) = R(T) \times \frac{S}{L} \quad (1.1)$$

où ρ_0 est la résistivité du métal à 273 K, γ le coefficient de température en K^{-1} et ΔT la variation de température. Nous négligeons ici la dilatation du matériau en première approximation.

La résistivité ρ du matériau est proportionnelle à la résistance R dépendante des dimensions L et S , la longueur et la section de l'élément connecté.

L'impact thermique de l'excitation optique sera donc décrit au travers de la résistance R du nanofil, mesurée sous l'influence d'un faisceau laser focalisé. L'élévation de température sera ensuite calculée par une méthode aux éléments finis basée sur les données expérimentales recueillies. Une simulation numérique de l'ensemble des conditions expérimentales (paramètres du faisceau laser et des objets excités) confirme avec un accord très satisfaisant les valeurs de température déduites des variations de résistance obtenues expérimentalement.

Nous démontrerons que l'augmentation de la résistivité du nanofil survient également lors de l'excitation d'un nano-élément isolé. Une étude de la résistance en fonction du diamètre d'un nanodisque isolé a été menée afin de confirmer le rôle des plasmons dans le processus d'échauffement du métal. De façon surprenante l'excitation d'un nanodisque résonant induit alors une élévation de température plus importante que l'échauffement mesuré pour une excitation directe du nanofil. Nous verrons également que la chaleur perçue par le nanofil est diffusée par le substrat jusqu'à une distance atteignant plusieurs microns.

1.2 Fabrication des nanofils d'or

Les échantillons utilisés pour cette étude sont élaborés suivant deux étapes de nanofabrication. Les éléments les plus fins sont issus d'une lithographie électronique tandis que les électrodes de connexion macroscopiques sont réalisées par lithographie optique.

1.2.1 Lithographie électronique

Les nanofils sont élaborés par lithographie électronique à l'aide d'un microscope électronique JEOL 6500 sur des lames de verre calibrées en épaisseur (n° 1.5). Deux couches de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) de différents poids moléculaires sont déposées successivement sur ces lames afin d'optimiser la définition des structures lithographiées. Le PMMA 50K forme une première couche de 70 nm et est surmontée d'une deuxième couche de PMMA 200K de 130 nm, déposée après une étape de recuit. L'exposition du PMMA 50K permet l'élargissement du pied de lithographie en fond de gravure, favorisant ainsi le retrait de la résine à la dernière étape de fabrication. De plus, cette combinaison de 2 résines s'avère plus sensible et présente un développement complet pour une dose d'exposition inférieure à celle utilisée pour le PMMA 950K standard. L'ensemble des deux couches de résines positives sont déposées par enduction en suivant les procédures décrites dans le tableau 1.1.

PMMA	poids moléculaire	épaisseur (nm)	Recettes de dépôts par enduction			
			rampe	temps(s)	accélération (rpm)	vitesse max (rpm/s)
1	50K	70	1	1	100	100
			2	5	300	500
			3	50	3000	4000
2	200K	130	1	1	100	100
			2	5	300	500
			3	50	3000	5000

Tableau 1.1 – Tableau récapitulatif des paramètres de dépôt par enduction du PMMA

Les nanofils sont composés d'une partie linéaire allant, au besoin des expériences, de 60 nm à 12 μm de long (Fig. 1.1(a-b)) avec une largeur de 75 nm à 500 nm, située entre deux électrodes de connexion triangulaires. Une autre paire d'électrodes sera ajoutée de part et d'autre du nanofil afin de réaliser une mesure en 4 points de la résistance (Fig. 1.1(c)). Ces électrodes ont été dessinées plus larges pour faciliter la phase d'alignement entre les deux étapes de lithographies. Un échantillon typique compte donc au maximum 24 nanofils pour une configuration en 2 points ou 8 nanofils pour une configuration en 4 points. La lithographie électronique est suivie d'un développement d'une minute dans une solution adaptée¹ à la résine employée, puis d'une évaporation métallique. Celle-ci est composée d'un dépôt au canon électronique d'une couche d'accroche de chrome d'épaisseur 5 nm, suivie d'un dépôt par évaporation thermique de 60 nm d'or. Le retrait de la résine est finalement réalisé dans une solution adéquate chauffée.

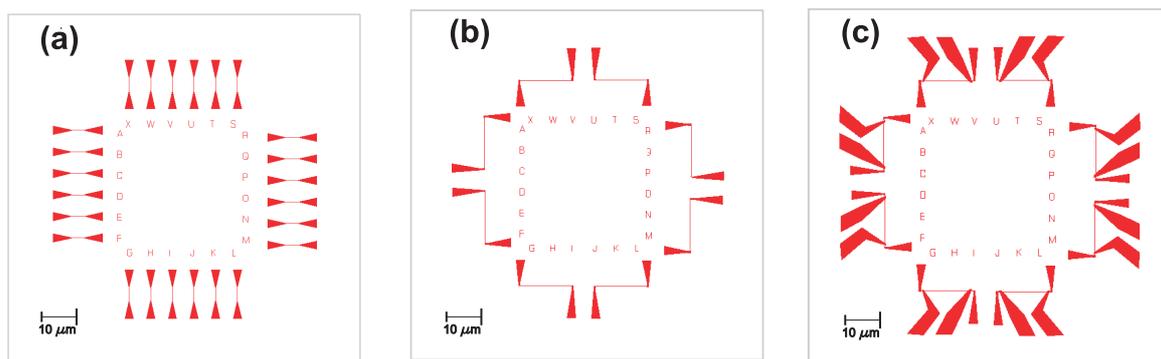


FIGURE 1.1 – Représentation schématique du tracé suivi par le faisceau d'électrons lors de la lithographie électronique des nanofils. (a) Configuration 2 points : 24 nanofils de 4 μm de long terminés par des électrodes de connexion triangulaires. (b) Configuration 2 points : 8 nanofils de 12 μm de long. (c) Configuration 4 points : 8 nanofils de 12 μm de long.

1. détails en Annexe

1.2.2 Lithographie UV

Les électrodes macroscopiques, nécessaires aux connexions électroniques, sont élaborées dans un second temps par photolithographie (Süss MJB4). Une couche d'environ $1\ \mu\text{m}$ d'AZnLOF 2070 est déposée par enduction sur l'échantillon obtenu précédemment. Les paramètres de dépôts de la résine AZnLOF 2070 sont décrits dans le tableau 1.2. L'échantillon est par la suite mis en contact sous vide avec un masque UV dont le motif est présenté à la Fig. 1.2. Les zones opaques du masque protégeant la résine du rayonnement UV sont représentées en bleu et correspondent aux parties retirées lors du développement (résine négative). Ce motif, comprenant une masse commune carrée et 24 électrodes macroscopiques, est aligné avec les nanofils réalisés lors de la première étape de lithographie (en rouge) afin de garantir la connexion complète de l'échantillon. Chaque nanofil est connecté entre la masse commune et une ou 3 électrodes macroscopiques selon la méthode de connexion choisie (respectivement, 2 ou 4 points). Après la phase d'alignement, la résine est insolée avec une puissance de 65 mJ.

rampe	temps (s)	accélération (rpm)	vitesse max (rpm/s)
1	1	100	100
2	5	300	500
3	50	2500	3000

Tableau 1.2 – Paramètres de dépôt de la résine AZnLOF.

Le même procédé d'évaporation métallique (Cr + Au) est ensuite effectué après un développement de 45 secondes dans une solution basique de AZMIF 826 à température ambiante. La résine est ensuite retirée dans une solution d'acétone chauffée à 70°C .

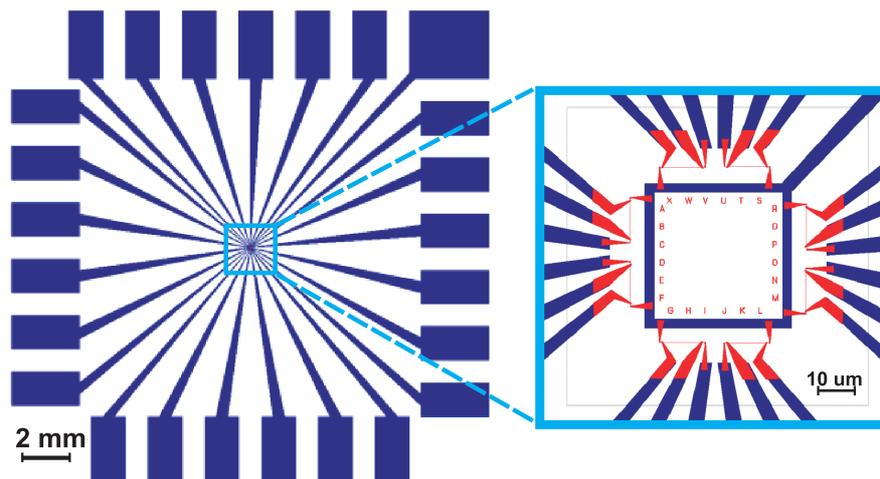


FIGURE 1.2 – Représentation schématique du masque de lithographie UV et de la zone d'alignement entre les deux étapes de lithographie. Un large recouvrement entre les électrodes de connexion (lithographie électronique en rouge) et les électrodes macroscopiques (lithographie UV en bleu) est nécessaire pour assurer la connexion électrique et faciliter la phase d'alignement.

1.3 Mesure du transport électronique

1.3.1 Mesure en 2 points de la résistance du nanofil

Les différents nanofils sont ensuite électriquement connectés. Les 25 électrodes macroscopiques élaborées par photolithographie sont soudées à des fils de cuivre assurant le lien entre l'échantillon et une carte électronique constituée de connecteurs de type LEMO (Fig. 1.3).

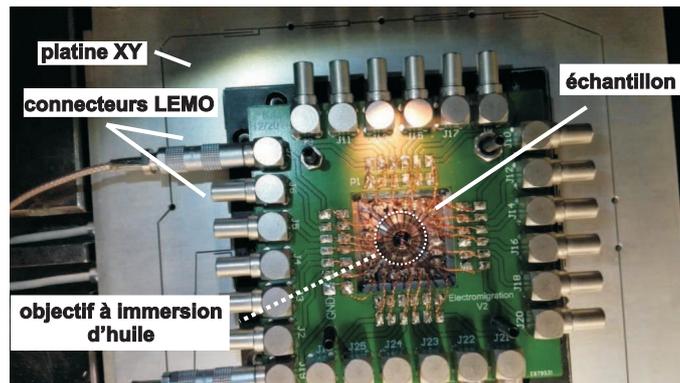


FIGURE 1.3 – Vue de dessus de l'échantillon soudé sur la carte électronique constituée de 25 connecteurs LEMO femelles. Le plan de masse de la carte électronique, relié à la partie externe des connecteurs LEMO et donc à la masse de l'ensemble du circuit permet de limiter le bruit électronique. L'ensemble est placé sur un microscope inversé.

La continuité de la masse est effective jusqu'à l'échantillon afin de pallier d'éventuels problèmes de bruit électronique.

Les propriétés électroniques du nanofil sont caractérisées à l'aide d'un générateur de fonction (Française d'Instrumentation) qui produit une tension alternative d'amplitude $V_{AC} = 20$ mV et de fréquence $F = 12,6$ kHz. La fréquence F a été choisie afin de ne pas correspondre à une harmonique de la fréquence 50 Hz. Cette fréquence est utilisée comme référence externe pour une détection synchrone (UHFLI, Zurich Instrument). Un convertisseur courant/tension (DLPCA-200, Femto GmbH) détecte le courant parcourant le dispositif et envoie le signal converti à la détection synchrone (Fig. 1.4). La sortie de la détection synchrone est alors une tension continue proportionnelle à la valeur efficace du signal modulé à la fréquence F (voir insert Fig. 1.4).

La résistance R du nanofil est ensuite calculée à partir du signal de sortie de la détection synchrone telle que :

$$R = \frac{dv}{di} \quad (1.2)$$

avec dv égal à l'amplitude V_{AC} de la tension alternative appliquée au nanofil et di le signal de sortie de la détection synchrone reconverti en ampère à l'aide du gain d'amplification du convertisseur courant/tension. Cette mesure est représentative d'une mesure de la résistance à tension de polarisation nulle.

La résistance R est enregistrée pour chaque position d'un faisceau laser pulsé focalisé sur l'échantillon afin d'évaluer l'impact du pompage optique sur les différentes régions de l'échantillon comme le substrat, le nanofil ou même les électrodes.

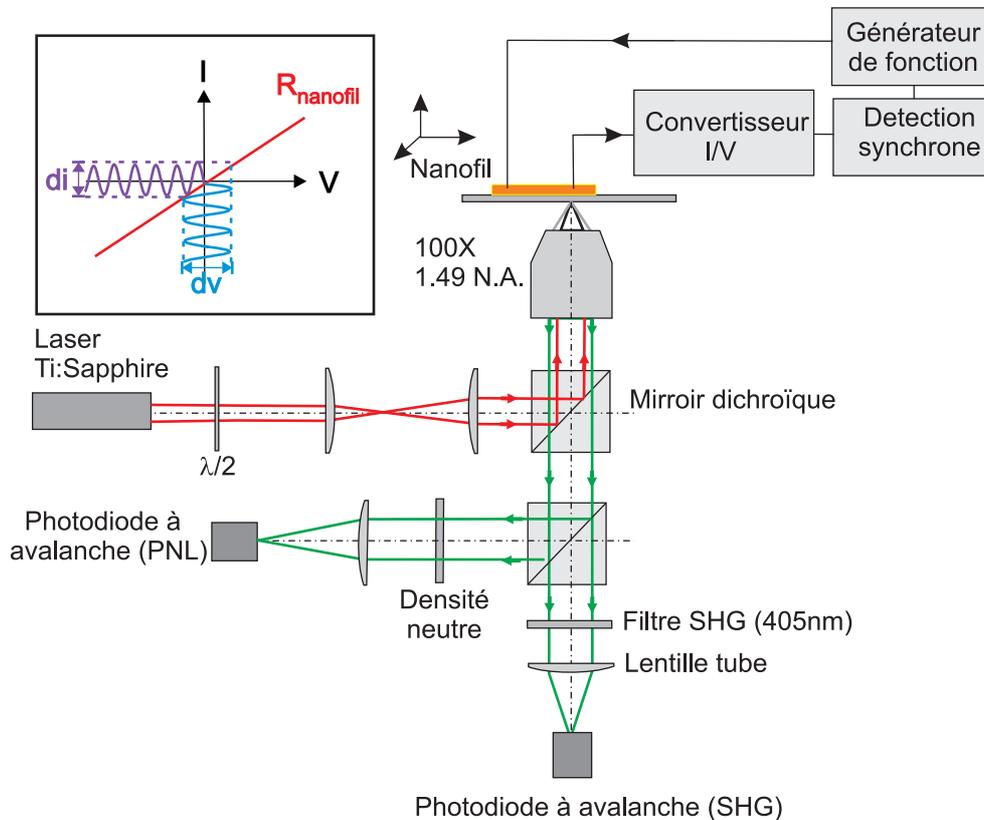


FIGURE 1.4 – Montage expérimental pour la caractérisation optique et électronique des nanofils d'or. La résistance des nanofils est enregistrée en mesurant, par détection synchrone, le courant généré par l'application d'une tension alternative aux bornes du nanofil. Les modifications de la résistance du nanofil sont suivies lors du pompage optique du nanofil par un laser impulsionnel fortement focalisé. Les réponses optiques non linéaires (SHG et PNL) sont également suivies en parallèle de la mesure électrique.

De récentes études indiquent que dans le cas d'une excitation pulsée, les champs électromagnétiques intenses localisés sur les nanostructures plasmoniques contribuent à la création d'une distribution énergétique non thermique de Fermi-Dirac [43–45], qui dépend notamment de la nature du matériau et de sa géométrie [46]. Les électrons photo-excités, appelés porteurs chauds, sont dans un état hors équilibre les amenant à re-distribuer leur énergie par un processus de relaxation. L'évolution temporelle de la répartition des porteurs chauds suit une dynamique bien établie, menant à terme à un échauffement du métal [47]. En effet, après avoir absorbé l'énergie électromagnétique, les porteurs chauds sont rapidement thermalisés par un mécanisme de diffusion électrons-électrons sur un temps caractéristique de quelques centaines de femtosecondes. Après la thermalisation interne, les porteurs chauds couplent leur énergie à la population de phonons et la relaxation des électrons chauds se poursuit sur une échelle de temps comparables à quelques picosecondes [43, 48] provoquant ainsi une élévation de température du réseau cristallin. Cette élévation de température affecte directement la résistivité du nanofil connecté (eq. 1.1) et donc sa résistance R . La réponse électronique du nanofil est alors différente selon

la position d'excitation et nous pouvons ainsi réaliser une cartographie de la résistance du nanofil dont le contraste lié à la chaleur imposée au nanofil permet d'identifier l'ensemble des éléments.

L'excitation optique pulsée de l'or déclenche également une variété de réponses optiques non linéaires issues du matériau et dépendant du champ électromagnétique, comme la génération de seconde harmonique ou la photoluminescence non linéaire [49]. La réponse optique non linéaire de l'échantillon permet ainsi d'identifier la génération des champs électromagnétiques intenses, conduisant à l'échauffement du métal. Nous avons donc souhaité mettre en regard ce contraste optique non linéaire avec le contraste électronique afin d'identifier une corrélation entre l'exaltation des réponses optiques non linéaires et la variation de résistance du nanofil.

1.4 Mesures optiques

La caractérisation optique des échantillons est réalisée par une étude de la génération de seconde harmonique (SHG pour Second Harmonic Generation) et de la photoluminescence non linéaire (PNL), menée parallèlement à la caractérisation électronique. L'échantillon est excité par un laser Ti : Sapphire dont le faisceau laser focalisé émet des impulsions de 180 fs à une vitesse de répétition de 80 MHz (Cameleon, Coherent). La longueur d'onde est centrée à 810 nm. L'échantillon est placé sur un microscope optique inversé (Eclipse Nikon) équipé d'une platine piezoélectrique 2 axes (NanoLP-100, MadCity Labs), permettant de balayer l'échantillon latéralement dans la région focale. Un objectif 100 \times avec une ouverture numérique de 1,49 focalise le faisceau laser et collecte la réponse optique non linéaire générée par la structure en or. Le faisceau réfléchi est alors filtré par un miroir dichroïque ne laissant passer que les longueurs d'ondes inférieures à 800 nm puis est divisé en deux parties à l'aide d'une lame séparatrice. La première partie passe au travers d'un filtre passe bande centré à 405 nm \pm 5 nm afin de mesurer la seconde harmonique du faisceau réfléchi et est focalisé sur une photodiode à avalanche (Excelitas). La photoluminescence non linéaire correspondant à la deuxième partie du faisceau réfléchi et filtré est recueillie sur une seconde photodiode à avalanche après avoir été atténuée par une densité neutre (Fig. 1.4).

1.4.1 Génération de seconde harmonique

La génération de seconde harmonique (SHG) est un processus optique non linéaire du second ordre non autorisé dans les matériaux centrosymétriques tels que l'or. Toutefois, cet effet de symétrie est brisé à l'interface entre le métal et un diélectrique et la création de photons harmoniques est alors possible. Les cartographies SHG enregistrées pour chaque position de l'échantillon dans la région focale du laser permettent ainsi d'identifier spatialement le nanofil ainsi que les électrodes. Le recouvrement de deux structures métalliques issues de différentes étapes de nanofabrication constituant également une rupture de symétrie, mène à une exaltation du signal SHG. La rugosité de surface inhérente aux structures polycristallines génère une forte réponse SHG [50–52]. La présence d'aspérités ou de défauts cristallins induit en effet une augmentation du champ \vec{E} par effet de pointe. Le signal SHG émis, dépendant quadratiquement du champ électrique, est alors exalté. Les processus non linéaires générés par les nanostructures métalliques sont également gouvernés par la présence de plasmons de surface localisés. Une exaltation de la génération

de seconde harmonique est donc attendue lors de l'excitation de structures plasmoniques résonantes [53, 54].

1.4.2 Photoluminescence non linéaire

Tandis que la génération de seconde harmonique est un processus cohérent, la photoluminescence non linéaire est un mécanisme incohérent possédant un spectre d'émission large [44, 45].

Les mécanismes exacts menant à la photoluminescence non linéaire (PNL) sont encore débattus. Une première hypothèse indique que la non-linéarité se produit suite à un processus inter-bande impliquant l'absorption séquentielle de plusieurs photons [55–57] vers un état final peuplé par des porteurs chauds [44]. Un autre point de vue consiste à expliquer la non-linéarité par la thermodynamique de la relaxation intra-bande d'une distribution d'électrons chauds. La non-linéarité provient alors du processus d'émission plutôt que des événements d'absorption multiphotonique [58].

Le suivi de la PNL est donc complémentaire au suivi du signal SHG puisque ces deux signaux ne présentent pas exactement les mêmes réponses. L'exaltation de la SHG est plus favorable aux ruptures de symétrie des structures en or (interfaces, défauts cristallins) tandis que l'exaltation de la PNL dépendra essentiellement de l'absorption du rayonnement et donc de la présence de résonances plasmoniques [59].

1.5 Mesure de la résistance du nanofil lors d'une excitation optique directe

Dans un premier temps, nous avons étudié l'échauffement local provoqué par la focalisation du laser sur le nanofil. Les cartographies présentées à la Fig 1.5 sont construites pixel par pixel, en mesurant $R(x, y)$ ainsi que les réponses optiques non linéaires $PNL(x, y)$ et $SHG(x, y)$ émises par les structures en or pour chaque position de l'échantillon balayé dans le point focal du laser. Le contraste de l'image confocale sur la Fig. 1.5(a) dépend de l'énergie absorbée par chaque partie du nanofil. Lorsque le laser est focalisé sur le diélectrique la résistance est égale à la résistance intrinsèque du nanofil à température ambiante, soit $151,5 \Omega$. L'énergie du laser absorbée par le verre et transmise au nanofil est considérée comme négligeable. Lorsque le laser est focalisé sur l'or, la température augmente créant ainsi une variation de résistance allant jusqu'à $+2 \Omega$ et un contraste clair apparaît sur l'image. Les variations de résistances sont différentes en fonction de la position du laser sur le métal. En effet, la chaleur générée par l'absorption du laser sera plus facilement dissipée par une électrode de plusieurs microns de large que par un nanofil dont les dimensions sont proches de la centaine de nanomètres. La variation de résistance dépend alors essentiellement de la section efficace d'absorption de la structure et de sa capacité à dissiper la chaleur.

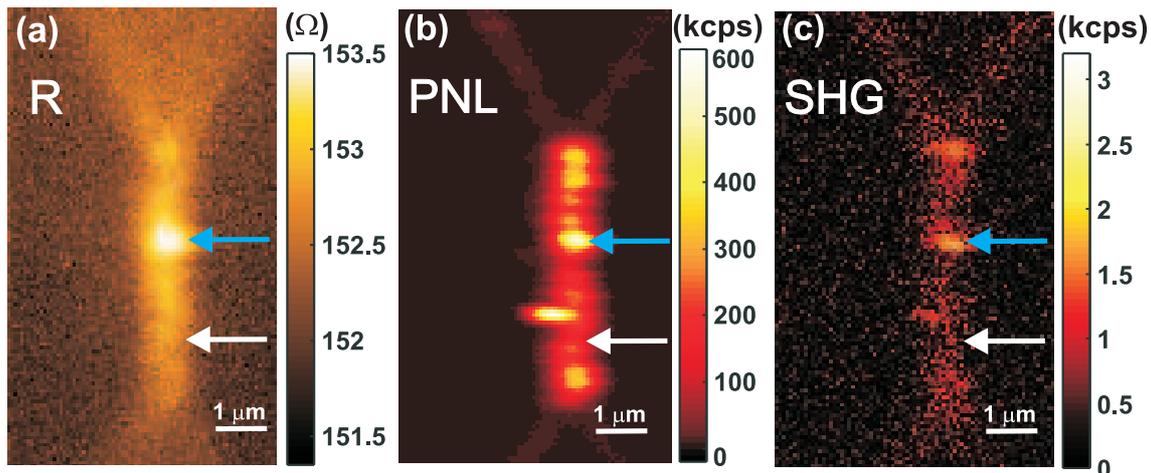


FIGURE 1.5 – Cartographies enregistrées simultanément. Chaque pixel correspond à une position du laser focalisé avec une intensité moyenne de 840 kW cm^{-2} , soit une puissance crête de 58 GW cm^{-2} . (a) Cartographie de la résistance R du nanofil en configuration 2 points. La flèche bleue indique la présence d'un défaut le long du nanofil. Lorsque le laser est focalisé sur cette zone, la résistance de la nanostructure subit une élévation d'environ 2Ω tandis que cette élévation n'est que d' $1,5 \Omega$ lorsque le laser excite le reste du nanofil (flèche blanche). (b) et (c) Cartographies des réponses optiques PNL et SHG, respectivement. Les réponses optiques sont amplifiées par le métal ou lorsque le laser excite un défaut.

Ainsi, la variation de la résistance n'excède pas 1Ω pour une excitation des électrodes. Nous pouvons également observer des variations de résistance le long du nanofil alors que sa largeur est constante. Le point chaud, indiqué par une flèche bleue sur la Fig. 1.5, représente un défaut morphologique du nanofil survenu au cours de la nanofabrication. Il est également mis en évidence grâce à une exaltation des réponses optiques non linéaires PNL et SHG (Fig. 1.5(b-c)), sensibles aux ruptures de symétrie. L'augmentation de la résistance étant accentuée par la présence du défaut, le métal subit donc une élévation de température plus importante que pour une partie intacte (indiquée par une flèche blanche). Les points chauds secondaires le long du nanofil sur la cartographie PNL (Fig. 1.5(b)) tendent à indiquer une structure modale du nanofil liée à l'excitation d'un plasmon de surface.

La résistance d'un autre nanofil a ensuite été mesurée pour différentes intensités laser. La Fig. 1.6 montre l'évolution de la variation de résistance ΔR telle que :

$$\Delta R = R_{\text{nanofil}} - R_{\text{verre}} \quad (1.3)$$

avec R_{nanofil} la résistance mesurée lorsque le laser est focalisé en un point du nanofil et R_{verre} , la résistance mesurée lorsque le laser est focalisé sur le substrat.

La variation ΔR évolue donc linéairement avec l'intensité de l'excitation optique indiquant, d'après l'équation 1.1, une élévation de la température linéaire avec l'intensité laser. Nous allons donc pouvoir quantifier la température induite pour chaque intensité laser. Ces mesures seront réalisées dans un second temps puisque la détermination précise de la variation de température nécessite une mesure de la résistance en 4 points.

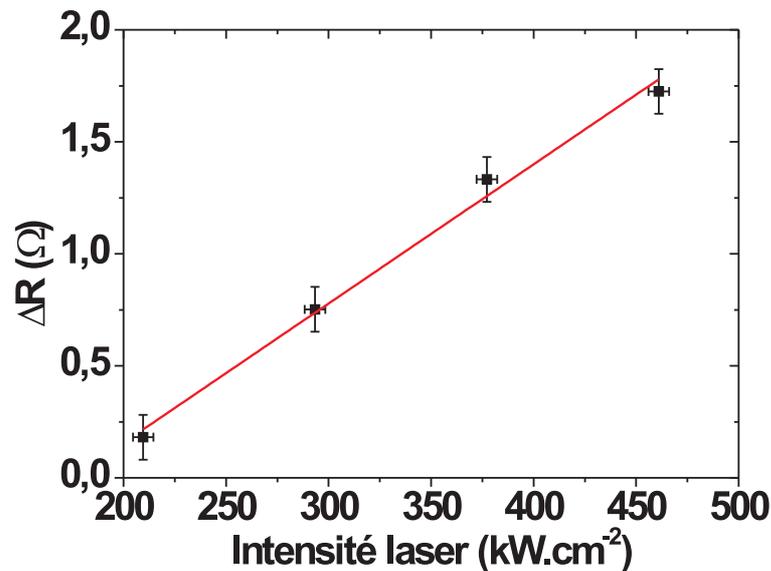


FIGURE 1.6 – Évolution linéaire de la variation de résistance ΔR en fonction de l'intensité laser

Au cours de nos expérimentations, une autre voie d'approfondissement s'est ouverte. En effet, nous venons de démontrer que la résistance d'un nanofil est modifiée par la focalisation d'un laser sur celui-ci. Les variations de la résistance du nanofil peuvent également survenir pour une excitation optique d'un objet éloigné. La Fig. 1.7 montre un nanofil de $4 \mu\text{m}$ connecté en configuration 2 points entre deux électrodes carrées.

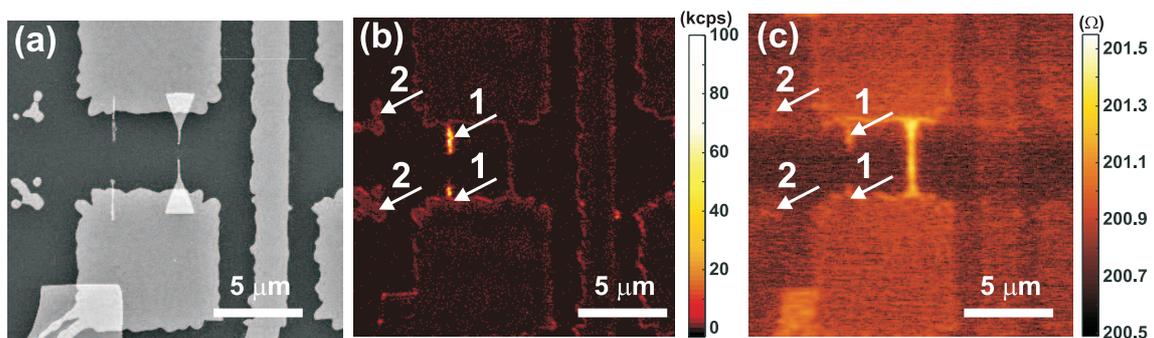


FIGURE 1.7 – (a) Image réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) du nanofil et de ses électrodes réalisée après la caractérisation optique et électronique. Le nanofil a été cassé après la caractérisation lors du dé-soudage des électrodes. Son intégrité a toutefois été préservée lors des différentes caractérisations effectuées en amont. (b) Cartographies de la génération de seconde harmonique (SHG). (c) Cartographie de la résistance R du nanofil en configuration 2 points. L'intensité laser moyenne sur les images (b) et (c) est de 840 kW cm^{-2} et la polarisation d'excitation est perpendiculaire au nanofil. Les flèches blanches numérotées 1 indiquent deux nanobâtonnets tandis que les flèches numérotées 2 indiquent deux îlots en forme d'étoiles.

Chaque électrode présente un bâtonnet de $2 \mu\text{m}$ de long situé à $5 \mu\text{m}$ à gauche du

nanofil (flèches 1). Les deux îlots en forme d'étoile à gauche de l'image sont des repères utilisés entre les deux étapes de lithographie électronique et optique (flèches 2). Le guide d'or situé entre chaque paire d'électrodes carrées assure la continuité de la masse sur l'échantillon. Le nanofil a été cassé lors du dé-soudage de l'échantillon, après la caractérisation électronique et optique. Son intégrité a été préservée au cours des différentes caractérisations confocales. L'excitation des bâtonnets par le faisceau laser provoque une forte réponse optique non linéaire ainsi qu'une variation de résistance visible, du même ordre de grandeur que celle enregistrée lors de l'excitation des électrodes. La Fig. 1.7 révèle également la possibilité de modifier la résistance du nanofil en focalisant le laser sur un îlot en or complètement indépendant du dispositif connecté. En effet, l'illumination des deux structures en forme d'étoile situées à gauche des Fig. 1.7 (b) et (c) induit une réponse optique non linéaire significative ainsi qu'une augmentation de la résistance du nanofil situé $10\ \mu\text{m}$ plus loin du même ordre de grandeur que la réponse du bâtonnet (flèches blanches). Le nanofil connecté en or subit une élévation d' $1\ \Omega$ lorsque le laser est focalisé directement sur le nanofil et une variation d'environ $0,5\ \Omega$ lorsque les électrodes, les bâtonnets et les îlots sont éclairés.

Ces résultats indiquent qu'il est possible de modifier à distance la résistance du nanofil connecté par l'excitation de nanostructures induisant une forte réponse optique non linéaire et donc un échauffement important. La chaleur générée sur l'îlot situé à plusieurs microns du nanofil se diffuse alors par le substrat et affecte la résistance R .

1.6 Commande optique à distance de la résistance du nanofil

Suite à cette observation, nous pouvons présumer que l'excitation de structures métalliques situées en périphérie du nanofil connecté et placées dans des conditions optimales d'absorption (résonances plasmoniques), serait susceptible d'induire une élévation de température suffisante pour réaliser une commande optique à distance de la résistance du nanofil.

Les variations de résistance permettraient de réaliser une mesure électrique de la variation de température photo-induite. Des approches alternatives bien connues sont basées sur l'utilisation de dispositifs bolométriques ou de thermocouples afin de sonder la température à l'échelle nanométrique [60–62]. Les élévations de température issues de ces expériences suggèrent que la diffusion thermique dans le substrat est un facteur qui ne doit pas être négligé [63–65], en particulier dans le cas où les composants électroniques adressés optiquement, susceptibles de chauffer, sont en contact direct avec une interface. Herzog *et al.* ont démontré que la chaleur générée par le pompage optique d'un dispositif plasmonique connecté peut perturber le transport électronique en augmentant la résistance de la structure métallique [62]. Le caractère local de l'excitation laser n'a cependant pas été pris en compte et les variations de résistances ont été associées à un échauffement global du nanofil. Cette détermination mène alors à une sous-estimation de la température. Nous avons donc étudié l'impact d'un chauffage, à distance et induit par l'excitation de nanostructures plasmoniques, sur le transport électronique du nanofil connecté. Les variations de résistance étant dépendantes de la température, nous avons réalisé une calibration afin de déterminer l'élévation globale puis locale de la température.

1.6.1 Description de la géométrie

Les procédés de fabrication des nanostructures sont les mêmes que ceux décrits précédemment. Nous avons choisi dans un premier temps d'utiliser des nanodisques symétriques pour générer une source de chaleur déportée. Les nanodisques sont élaborés en même temps que le nanofil lors de l'étape de lithographie électronique.

Le nanofil a ici une longueur de $15\ \mu\text{m}$ et une largeur de $75\ \text{nm}$. Les 4 électrodes de connexion nécessaires à la mesure de la résistance en 4 points sont placées le long du nanofil, la longueur centrale du nanofil L_{mw} est alors égale à $10\ \mu\text{m}$ (Fig. 1.8(a)). Nous souhaitons réaliser une mesure en 4 points ici afin de déterminer avec précision la variation de résistance du nanofil liée à l'excitation laser. Les nanodisques sont disposés de part et d'autre du nanofil avec un diamètre variant de $90\ \text{nm}$ à $410\ \text{nm}$ afin de couvrir la résonance plasmon avec la longueur d'onde d'excitation du laser ($810\ \text{nm}$). L'ensemble des nanostructures et des électrodes macroscopiques (photolithographie) sont constituées d'une couche de $5\ \text{nm}$ de Cr et de $60\ \text{nm}$ d'Au.

La Fig. 1.8(b) est un agrandissement de la partie centrale du nanofil où sont disposés les nanostructures plasmoniques. En dessous du nanofil nous avons placé des nanodisques avec des diamètres croissants de gauche à droite tandis qu'au dessus du nanofil le même jeu de nanodisques est disposé de manière aléatoire. La distance de centre à centre entre le nanofil et les nanodisques est de $1\ \mu\text{m}$. Nous aurions souhaité une distance de séparation plus faible afin de maximiser les effets thermiques. Cependant, la résolution de notre microscope, proche de $300\ \text{nm}$, limite notre capacité à chauffer le nanofil de manière optimale par l'intermédiaire des nanodisques sans chauffer directement le nanofil connectée. De la même manière, la distance entre deux nanodisques est fixée à $500\ \text{nm}$ afin d'éviter un éventuel couplage entre deux nanostructures plasmoniques. Les nanodisques s'étendent sur une distance de $5\ \mu\text{m}$ le long du nanofil et sont placés symétriquement par rapport au centre de celui-ci afin de minimiser l'influence des électrodes de connexion sur la température locale perçue par le nanofil.

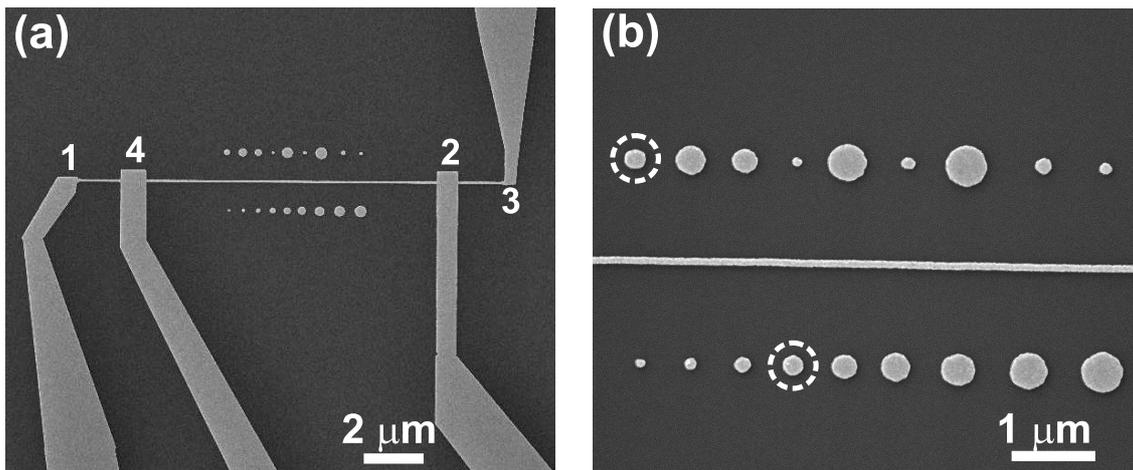


FIGURE 1.8 – (a) Image MEB d'un nanofil d'or connecté en configuration 4 points et décoré, de part et d'autre, de nanodisques d'or. (b) Image MEB des nanodisques placés en haut et en bas du nanofil. En haut de l'image, les nanodisques sont disposés par diamètres aléatoires. En bas de l'image, les nanodisques sont disposés par diamètres croissants de gauche à droite. Les nanodisques entourés sont résonants avec la longueur d'onde laser utilisée.

Une étude préliminaire réalisée sur des nanofils plus courts a révélé une variation de résistance du nanofil qui dépendait de la position longitudinale d'un nanodisque de diamètre fixe. La Fig. 1.9(a) représente la cartographie de la résistance R mesurée en configuration 2 points d'un nanofil de $4 \mu\text{m}$ de long, décoré de nanodisques. Les nanodisques, de diamètres identiques sont disposés à $1 \mu\text{m}$ du nanofil et s'étendent sur toute sa longueur. La modification de la résistance mesurée lors du pompage optique d'un nanodisque situé près du centre du nanofil diffère de celle observée lors du pompage optique d'un nanodisque de même diamètre placé à proximité des électrodes.

La Fig. 1.9 (b) décrit l'évolution de la résistance du nanofil observée pour l'illumination de chaque nanodisque de même diamètre situé à droite sur la Fig. 1.9 (a) en fonction de sa position par rapport au centre du nanofil repéré par la ligne en pointillés. Alors qu'une valeur de résistance constante est attendue pour chaque nanodisque, la chute de résistance pour les nanodisques situés près des électrodes indiquent clairement que celles-ci agissent comme un radiateur. La température perçue par le nanofil est en effet plus faible lorsque la source de chaleur est placée à proximité des électrodes, facilitant la dissipation thermique. Il s'est donc avéré nécessaire d'augmenter la longueur des nanofils afin de limiter les interactions entre les nanoparticules et les électrodes de connexion. La même expérience a été ré-itérée avec un nanofil identique à celui décrit en Fig. 1.8, décoré de nanodisques de même diamètre. La variation de résistance du nanofil ne dépendant plus de la position de la nanoparticule excitée, nous pouvons donc considérer que, pour un nanofil de $15 \mu\text{m}$ de long, l'influence des électrodes sur les échanges thermiques peut être négligée.

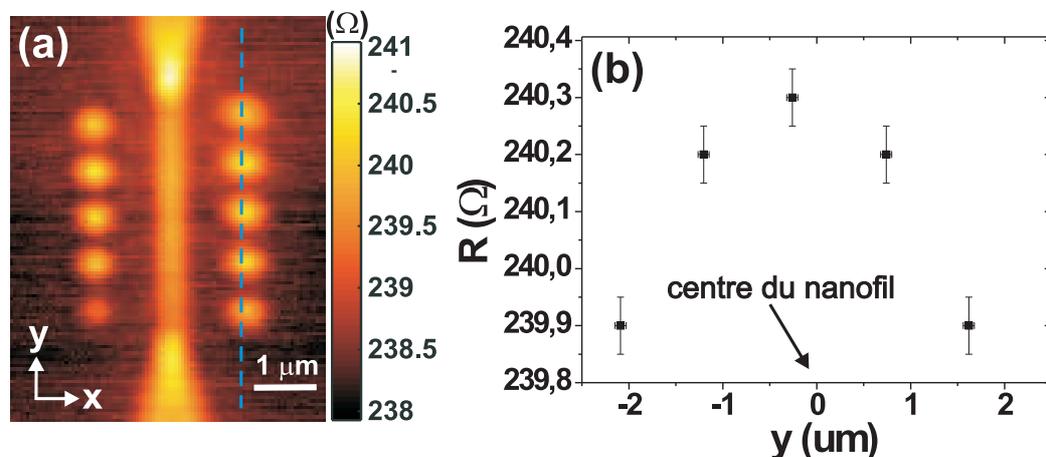


FIGURE 1.9 – (a) Cartographie de la résistance R d'un nanofil connecté en configuration 2 points. Le nanofil a une longueur de $4 \mu\text{m}$ pour une largeur de 200 nm et est balayé latéralement dans le point focal du laser. Les nanodisques disposés à $1 \mu\text{m}$ du nanofil ont tous un diamètre de 250 nm . (b) Coupe longitudinale de la figure (a), représentée en pointillés indiquant l'évolution de la résistance selon la position du nanodisque excité.

1.6.2 Mesure en 4 points de la résistance du nanofil

La résistance R regroupe une résistance de contact liée au montage électrique et la résistance du nanofil lui-même. La détermination de l'impact thermique lié à la variation de résistance doit passer par une mesure en 4 points de la résistance R afin de s'affranchir de cette résistance de contact et obtenir une mesure précise de la température.

Les résistances des différentes parties du nanofil sont évaluées en appliquant une tension dv_{ij} à chaque paire d'électrodes i, j et en mesurant les courants correspondant di_{ij} modulés à la fréquence F et détectés par la détection synchrone. Les indices i, j font référence aux numéros des électrodes de connexion allant de 1 à 4, comme décrit dans la Fig. 1.8(a).

Les résistances de chaque portion du nanofil dépourvue de contacts sont notées $R_{L_{ij}}$ où L_{ij} est la distance entre l'électrode nommée i et l'électrode nommée j . Les résistances de contact de chaque électrode sont appelées R_i^c . Nous considérons que $R_{ij} = R_i^c + R_j^c + R_{L_{ij}}$.

L'élimination des résistances de contact se fait telle que :

$$\begin{aligned} R_{13} - R_{14} + R_{24} - R_{23} &= R_3^c - R_4^c + R_{L_{13}} - R_{L_{14}} - R_3^c + R_4^c + R_{L_{24}} - R_{L_{23}} \\ &= R_{L_{13}} - R_{L_{14}} + R_{L_{24}} - R_{L_{23}} \\ &= 2R_{L_{24}} \end{aligned} \quad (1.4)$$

La résistance de la portion centrale du nanofil R_{nw} correspondant à la résistance $R_{L_{24}}$, nous obtenons alors :

$$R_{nw} = \frac{(R_{13} - R_{14}) + (R_{24} - R_{23})}{2}. \quad (1.5)$$

Lors du pompage optique du nanofil, les 4 courants di_{ij} et donc les 4 résistances R_{ij} ne peuvent pas être mesurés simultanément. La résistance de contact globale doit donc être déterminée en amont de la caractérisation optique et électronique du nanofil en configuration 2 points. La tension $V_{ij} = 20$ mV est appliquée aux électrodes 1 et 3. La résistance R_{13} , déduite du signal de sortie de la détection synchrone est alors égale à la somme de 2 résistances de contacts inconnues R_1^c et R_3^c , et des résistances des différentes sections du nanofil $R_{L_{14}}$, R_{nw} et $R_{L_{23}}$. Les résistances inconnues peuvent être calculées à partir de la résistivité des couches Cr + Au. En effet, cette valeur est supposée constante sur l'ensemble de l'échantillon et est déduite de la valeur de R_{nw} , telle que $\rho = R_{nw} \times \frac{S}{L_{nw}}$ avec S la section du nanofil.

$$\begin{aligned} R &= R_{13} \\ &= R_1^c + R_3^c + R_{L_{14}} + R_{nw} + R_{L_{23}} \\ &= R_1^c + R_3^c + \frac{\rho}{S}(L_{14} + L_{23}) + R_{nw}. \end{aligned} \quad (1.6)$$

L_{14} et L_{23} représentent les longueurs entre les électrodes 1-4 et 2-3, respectivement. Connaissant la résistance R_{nw} du nanofil (Eq. 1.5), la résistance R_{13} mesurée par la détection synchrone et la résistance $\frac{\rho}{S}(L_{14} + L_{23})$, nous pouvons en déduire la valeur des résistances de contacts $R_1^c + R_3^c$. La contribution totale des connexions $R_1^c + R_3^c + \frac{\rho}{S}(L_{14} + L_{23})$ est considérée indépendante de la position du laser puisqu'elles caractérisent des régions qui ne subissent pas d'excitation laser. Cette résistance de contact globale peut donc être soustraite à la résistance R_{13} , mesurée pour chaque position du laser afin de constituer une image confocale cartographiant uniquement la résistance du nanofil.

1.6.3 Chauffage localisé des nanodisques d'or

Lorsque le faisceau laser est focalisé sur un nanodisque, l'énergie absorbée est convertie en chaleur. Cette chaleur est ensuite dissipée par différents moyens. Elle est dissipée par les électrodes métalliques par un phénomène de conduction thermique. Elle est également dissipée, de manière négligeable, dans l'air au dessus de l'échantillon par radiation et convection. Le dernier mode de dissipation est finalement la diffusion par le substrat. L'énergie dissipée dans l'air n'excède l'énergie dissipée par le substrat que dans certaines conditions expérimentales telles que une haute pression ou lorsque le nanofil est isolé du substrat [66]. La chaleur diffuse donc jusqu'au nanofil à travers le verre. La variation de température perçue par le nanofil déporté d' $1\ \mu\text{m}$ induit une augmentation de la résistance, qui dépend linéairement de la température du nanofil [67].

Conformément à la méthode de mesure décrite précédemment, nous avons mesuré la résistance en 4 points des nanofils d'or décorés de nanodisques. La résistance des nanofils peut varier en fonction des échantillons en raison des conditions de fabrication qui fluctuent d'une série d'échantillon à une autre. Pour cette étude, nous ne considérerons qu'un seul nanofil ayant une résistance $R_{nw} = 175\ \Omega$, calculée à l'aide de l'équation 1.5, qui correspond à une résistivité métallique $\rho = \frac{R_{nw}S}{L} = 6,5\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Cette valeur est en accord avec la résistivité de l'or des structures mésoscopiques [68]. Nous pouvons en déduire que $\frac{\rho}{S}(L_{14} + L_{23}) = 63\ \Omega$ et que la résistance des connexions $R_1^c + R_3^c = 409\ \Omega$ (Eq. 1.6). La contribution totale des contacts est donc de $472\ \Omega$. Cette valeur est soustraite à la résistance obtenue à partir des mesures de la détection synchrone en configuration 2 points lors des mesures optiques. Elle est considérée fixe pendant toute la durée de la mesure puisque les parties métalliques contribuant à la résistance totale des contacts ne sont pas éclairées par le laser.

L'intensité laser moyenne arrivant sur l'échantillon est de $420\ \text{kW cm}^{-2}$ (soit une puissance crête de $29\ \text{GW cm}^{-2}$) et la polarisation du faisceau laser focalisé est perpendiculaire au nanofil afin d'homogénéiser les réponses non linéaires le long de la structure.

Une augmentation de la résistance R_{nw} allant de $1,5\ \Omega$ à $2,8\ \Omega$ est clairement observée sur la Fig. 1.10(a), lorsque les nanodisques sont illuminés. Le contraste est constant lorsque le laser est directement focalisé sur le nanofil avec une modeste augmentation de sa résistance de $0,95\ \Omega$. Cependant, lorsque les nanodisques sont excités par le laser, la variation de la résistance du nanofil ΔR_{nw} devient dépendante du diamètre des nanodisques. Des variations de R_{nw} supérieures à $1,5\ \%$ sont enregistrées pour des nanodisques ayant un diamètre de $\sim 210\ \text{nm}$ (nanodisques indiqués par des flèches). Ces nanodisques sont les éléments résonants entourés dans la Fig. 1.8(b). Pour la plupart des diamètres étudiés, la variation de résistance observée est plus importante quand le laser excite les nanodisques isolés que pour une illumination directe du nanofil.

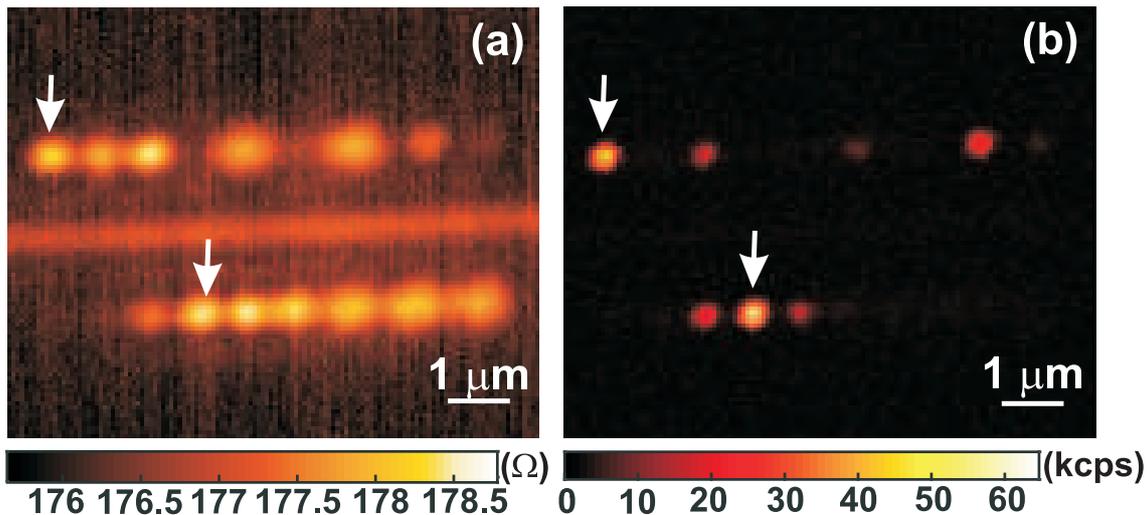


FIGURE 1.10 – (a) Cartographie de la résistance du nanofil R_{nw} pour un balayage latéral de l'échantillon dans le point focal du laser. La chaleur générée par le laser sur les différentes parties métalliques provoque une augmentation de la résistance du nanofil. (b) Cartographie de la photoluminescence non linéaire acquise simultanément et émise par les structures en or. Les nanodisques résonants avec le laser (flèches) induisent la variation de résistance la plus importante ainsi qu'une plus forte réponse optique non linéaire.

La chaleur dissipée au cours de l'excitation optique des nanodisques dépend directement de leur capacité d'absorption, qui peut être exaltée à la résonance de plasmon de surface. L'apparition de la résonance est clairement identifiée par la photoluminescence non linéaire produite par les nanodisques [40, 69], comme illustré sur la cartographie confocale 1.10(b). La résonance est confirmée numériquement en simulant la section d'absorption σ_a d'un nanodisque telle que :

$$\sigma_a(\omega) = \frac{P_a(\omega)}{\psi_i(\omega)}. \quad (1.7)$$

$\sigma_a(\omega)$ est définie pour une onde plane monochromatique incidente de fréquence ω comme le ratio de la puissance absorbée

$$P_a(\omega) = \frac{\omega}{2} \int_v |E|^2 \text{Im}(\varepsilon) dV \quad (1.8)$$

par le flux incident

$$\psi_i(\omega) = \frac{1}{2} \left(\frac{\epsilon_0}{\mu_0} \right)^{1/2} |E|^2. \quad (1.9)$$

Ici, ε représente la permittivité électrique de l'absorbant de volume V , E est le champ électrique local et ϵ_0 et μ_0 sont la permittivité du vide et la perméabilité, respectivement. Les sections d'absorption des nanodisques et du nanofil sont calculées par résolution des équations de Maxwell avec une méthode à élément finis combinée à une description analytique du champ diffusé à l'interface du substrat [70].

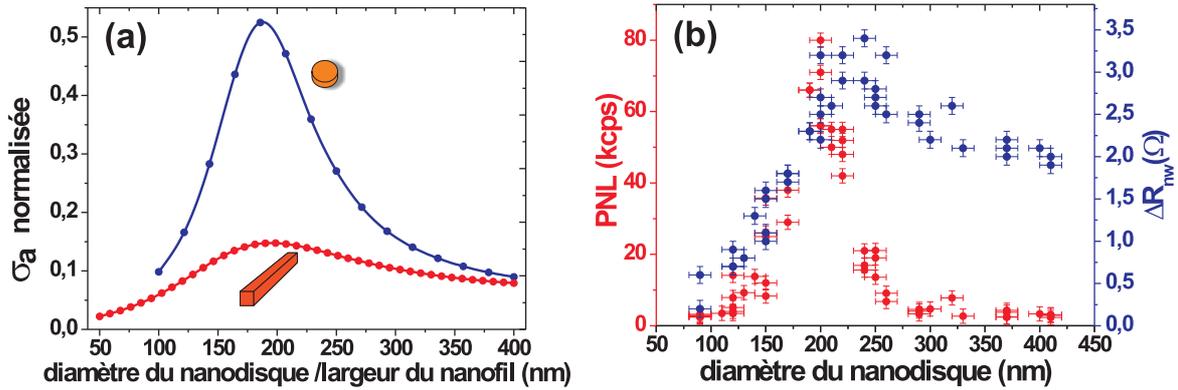


FIGURE 1.11 – (a) Courbe bleue : Simulation numérique de l'efficacité d'absorption d'un nanodisque d'or placé sur un substrat de verre en fonction de son diamètre. L'absorption résonante simulée apparaît pour un diamètre de ~ 200 nm. Courbe rouge : Efficacité d'absorption pour une nanofil en fonction de sa largeur. La polarisation est perpendiculaire à l'axe principal du nanofil. (b) Evolution expérimentale de la variation de la résistance ΔR_{nw} et de la photoluminescence non linéaire (PNL) avec le diamètre des nanodisques. La résonance plasmon est clairement identifiée pour un diamètre de 210 nm. La courbe regroupe les données enregistrées sur 3 échantillons.

La section d'absorption calculée du nanodisque est représentée par la courbe bleue de la Fig.1.11(a) après une normalisation par la surface d'absorption. La présence d'un substrat de verre est prise en compte dans nos calculs. Les simulations indiquent clairement une exaltation de l'efficacité d'absorption pour une particule de diamètre ~ 200 nm. Cette absorption apparaît 10 fois plus importante que l'absorption d'un nanofil d'une largeur de 75 nm (courbe rouge Fig. 1.11(a)) et confirme la faible variation de R_{nw} obtenue pour l'excitation directe du nanofil (Fig. 1.10(a)). La courbe rouge de la Fig. 1.11(b) est une mesure expérimentale de la dépendance de la photoluminescence non linéaire avec la taille du nanodisque, obtenue avec 3 nanofils différents. A la longueur d'onde utilisée dans cette étude, le nanodisque ayant un diamètre de 210 nm présente une résonance marquée. La plus forte variation ΔR_{nw} de la Fig. 1.10(a) est également observée pour ce diamètre. Ces résultats confirment le rôle de la résonance du plasmon de surface qui génère une exaltation de l'absorption et donc une élévation de la résistance dépendant de la température [62]. Cependant, la variation de la résistance avec le diamètre du nanodisque excité suit une tendance différente de celle suivie par la photoluminescence non linéaire comme le montre la courbe bleue de la Fig. 1.11(b). ΔR_{nw} augmente jusqu'à un maximum de $3,5 \Omega$ pour un nanodisque de ~ 220 nm de diamètre puis diminue jusqu'à atteindre un plateau à 2Ω pour les diamètres supérieurs à 350 nm. Ce diamètre limite correspond approximativement à la taille du point focal. L'évolution de ΔR_{nw} est alors la convolution d'un profil relié à la résonance plasmon avec un profil dépendant de la taille lié à la limite géométrique de l'absorption pour des nanodisques plus larges que le point focal du laser.

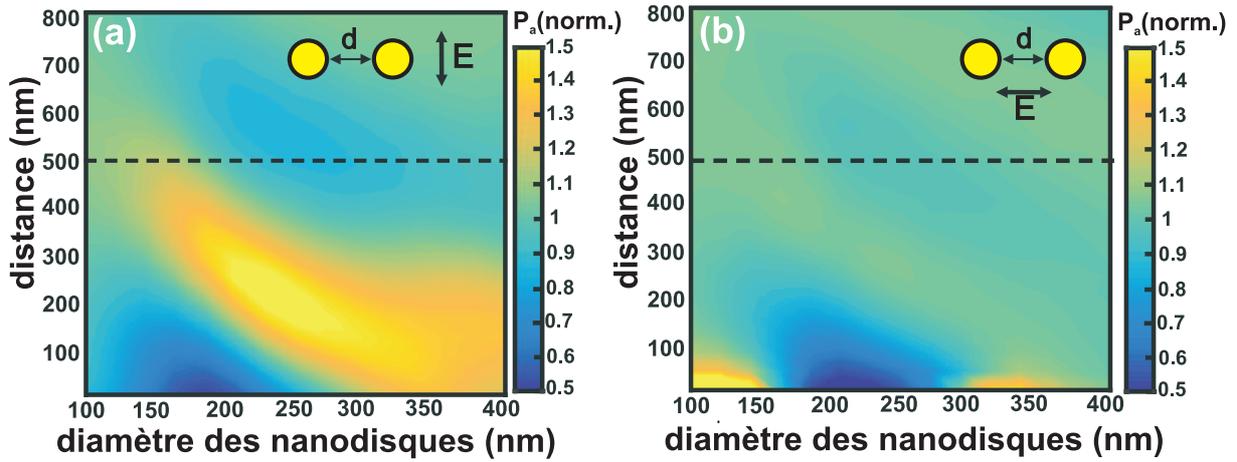


FIGURE 1.12 – (a) et (b) Dépendance de la puissance absorbée P_a par un nanodisque en présence d'un deuxième en fonction de la distance bord à bord et du diamètre des nanodisques. Les cartographies sont calculées pour une polarisation TE et TM, respectivement. La puissance absorbée P_a est normalisée par l'absorption d'un seul nanodisque isolé. Dans ce cas, quand un nanodisque n'est pas couplé P_a est égale à 1. L'excitation est une onde plane perpendiculaire à l'interface avec une longueur d'onde $\lambda = 810$ nm. La courbe en pointillée correspond à la distance expérimentale minimale entre deux nanodisques dans la Fig. 1.8 confirmant que l'interaction mutuelle est négligeable entre les nanodisques.

Nous avons vérifié numériquement que les interactions mutuelles entre les nanodisques adjacents peuvent être négligées avec la distance interparticule choisie dans cette étude. L'ensemble des résultats numériques a été produit par Philippe Ben-Abdallah et Mondher Besbes du laboratoire Charles Fabry, Université Paris-Saclay. La Fig. 1.12 décrit l'évolution de l'absorption optique σ_a d'un nanodisque excité en présence d'un deuxième nanodisque d'or de même taille placé à une distance d du premier, et ce, pour les deux polarisations. Les calculs prévoient que l'absorption optique d'un nanodisque peut être modifiées en ajustant l'un de ces trois paramètres. En effet, l'excitation en polarisation parallèle de deux nanodisques séparés de 50 nm (Fig.1.12 (b)) induira, pour un diamètre de particules de 100 nm, une amplification de la puissance absorbée d'une particule seule d'un facteur 1,5 tandis que pour un diamètre de 200 nm cette même puissance sera réduite d'un facteur 2. La ligne en pointillée représente la distance bord à bord utilisée expérimentalement entre les particules. A une distance de 500 nm entre les nanodisques, l'absorption optique d'une structure isotrope n'est pas perturbée par la présence d'une deuxième structure même si elle est excitée à sa résonance. Cette indépendance est implicitement décrite sur la cartographie de résistance de la Fig. 1.10(a) où la variation de résistance pour un nanodisque donné placé au dessus ou en dessous du nanofil est la même malgré un environnement adjacent différent.

1.6.4 Calibration de la résistance en température

Afin d'estimer l'élévation de température subie par le nanofil, nous avons calibré la dépendance en température de la résistance $R_{nw}(T)$ en plaçant l'échantillon sur un module contrôlé en température comme le reporte Herzog et ses co-auteurs [62] et Stolz *et al.* [22].

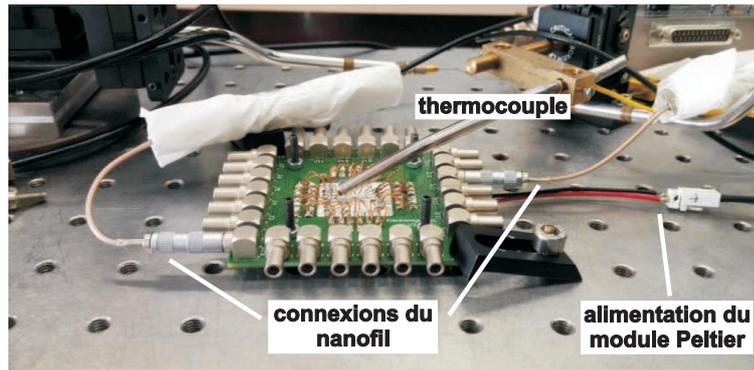


FIGURE 1.13 – Montage expérimental pour la calibration de la résistance en température. Un module Peltier chauffe l'échantillon par sa face arrière en contact avec une fine couche de graisse thermique. La température est relevée à l'aide d'un thermocouple et la résistance est suivie par le même protocole utilisé lors de l'excitation optique.

L'échantillon est placé sur un élément Peltier alimenté électriquement. Le transfert thermique entre l'élément chauffant et le substrat de verre est assuré par une fine couche de graisse thermique. Un thermocouple en contact avec l'échantillon enregistre la température induite par la tension appliquée au Peltier (Fig. 1.13). Lors de la calibration nous mesurons ΔR_{nw} pour une série de température T_{global} , supérieure à la température de la pièce, appliquée à l'intégralité de l'échantillon. L'élévation de ΔR_{nw} avec la température est représentée sur la Fig. 1.14. Les données ont été ajustées avec une régression linéaire ayant une pente $\Delta R_{\text{nw}}/dT_{\text{global}} = 0,41 \Omega \cdot \text{K}^{-1}$. Cette valeur dépend de la résistivité du nanofil et de ses dimensions caractéristiques. La variation ΔR_{nw} enregistrée lors du balayage latéral du nanofil dans le point focal du laser (Fig.1.10(a)) peut être reliée, en première approximation, à l'élévation de température au delà de la température ambiante dT_{global} . Une variation de résistance $\Delta R_{\text{nw}} = 0,95 \Omega$ mesurée sur la Fig. 1.10(a) quand le laser excite directement le nanofil correspond alors à une variation de température $dT_{\text{global}} = 2,3 \text{ K}$.

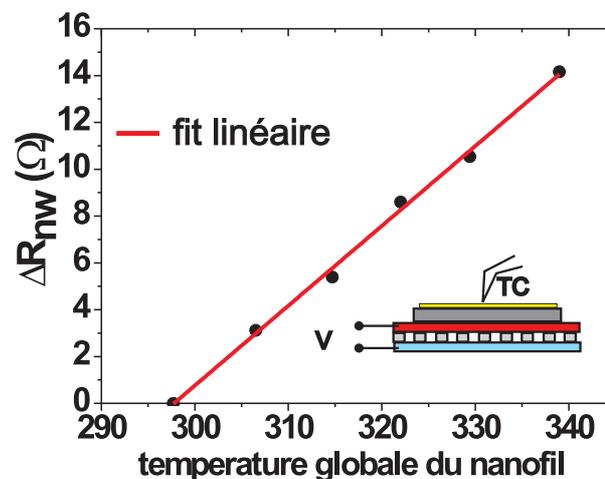


FIGURE 1.14 – Évolution de la résistance R_{nw} avec une élévation globale de la température de l'échantillon. TC est un thermocouple mis en contact avec le substrat de verre.

1.6.4.1 Détermination de la température du nanofil lors de son excitation laser

La température déduite par cette procédure est valable uniquement dans le cas d'un nanofil chauffé de manière homogène sur toute sa longueur. Cette approximation n'est cependant pas représentative d'une excitation locale du nanofil par un faisceau laser fortement focalisé. Dans ce cas, un gradient de température existe et la calibration réalisée précédemment par chauffage global de l'échantillon n'est plus appropriée. Afin de justifier cette hypothèse, une simulation numérique par éléments finis (Comsol multiphysics) de la distribution longitudinale de $\Delta T_{\text{nw}}^{\text{local}}$ produite par une source de chaleur simulée au centre du nanofil avec une dimension correspondant au point focal a été réalisée.

Les géométries du nanofil et des nanodisques utilisées lors des simulations numériques sont issues des nanostructures expérimentales dépourvues de couche d'accroche de Cr. Deux contacts de $500 \text{ nm} \times 20 \mu\text{m}$ en or, mimant les électrodes de connexion sont placées aux extrémités du nanofil. Le nanofil, les nanodisques et les contacts sont déposés sur un cube de verre de dimension $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$. Les propriétés des matériaux utilisées pour les simulations numériques sont pour la capacité thermique ; $C^{\text{Au}} = 129 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and $C^{\text{glass}} = 730 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, pour la conductivité thermique : $\kappa^{\text{Au}} = 317 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et $\kappa^{\text{glass}} = 1,4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, et pour la conductivité des électrons : $\sigma^{\text{Au}} = 45,6 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$ et $\sigma^{\text{glass}} = 1 \times 10^{-14} \text{ S m}^{-1}$. La température initiale aux limites de la fenêtre de calcul est $296,15 \text{ K}$. L'émissivité de surface pour l'or est $\epsilon^{\text{Au}} = 0,02$ et pour le verre $\epsilon^{\text{glass}} = 0,94$.

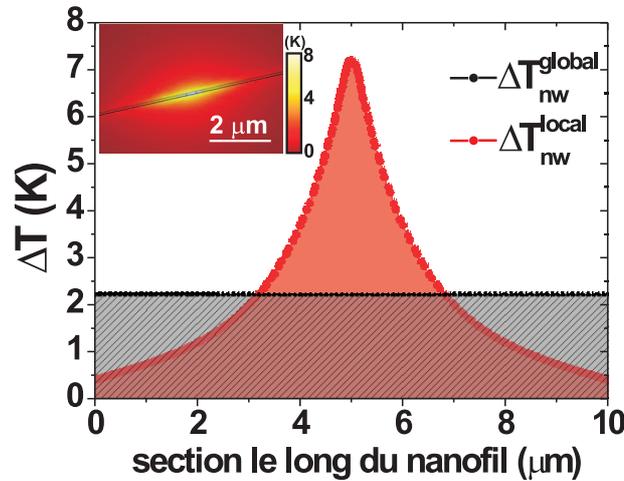


FIGURE 1.15 – Évolution de la variation de température ΔT le long du nanofil. Courbe Noire : Température constante le long du fil estimée à partir du coefficient $dR_{\text{nw}}/dT_{\text{global}}$ et de la valeur ΔR_{nw} enregistrée par la détection synchrone lors de l'excitation optique du nanofil. Courbe rouge : simulation numérique de la distribution de la température le long du nanofil pour un échauffement localisé au centre du nanofil. La température maximale est calculée en égalisant l'aire sous la courbe rouge à celle obtenue pour la courbe noire. Insert : cartographie de la température calculée numériquement.

Le système est considéré à l'équilibre et la température n'évolue pas avec le temps. La simulation prend en compte la contribution radiative du transfert thermique. Cependant, pour la gamme de température étudiée ici, Cheng *et al.* ont démontré que les pertes

radiatives peuvent être négligées [71]. L'énergie dissipée dans l'air par radiation et convection peut devenir prédominante par rapport à l'énergie dissipée par le substrat uniquement dans certaines conditions (haute pression, nanofil isolé du substrat). Nos conditions expérimentales et théoriques ne font pas partie de ce régime restrictif.

La courbe noire de la Fig. 1.15 décrit alors l'évolution de la température le long du nanofil déduite de la variation de résistance ΔR_{nw} . L'échantillon étant chauffé de manière homogène, la température reste constante sur toute la longueur du nanofil. La distribution de la chaleur dans le système calculé est décrite dans l'inset de la Fig. 1.15. La température locale de la source de chaleur est estimée en égalisant la variation de résistance due à un chauffage homogène dont l'élévation de température est $\Delta T_{\text{nw}}^{\text{global}}$ avec la variation de résistance induite par un chauffage localisé dont la température est $\Delta T_{\text{nw}}^{\text{local}}(x)$. x est la coordonnée le long du nanofil de longueur L_{nw} . Pour une résistivité dépendant de la température, cette égalité s'écrit :

$$\Delta R_{\text{nw}} = \frac{\rho(\Delta T_{\text{nw}}^{\text{global}})L_{\text{nw}}}{S} = \int_0^{L_{\text{nw}}} \frac{\rho(\Delta T_{\text{nw}}^{\text{local}}(x))}{S} dx. \quad (1.10)$$

Étant donné la relation linéaire qui lie R_{nw} et $\Delta T_{\text{nw}}^{\text{global}}$ (Fig. 1.14(a)), l'équation n'est valable que si les aires sous les courbes $\Delta T_{\text{nw}}^{\text{local}}(x)$ et $\Delta T_{\text{nw}}^{\text{global}}(x)$ sont égales. Le profil de $\Delta T_{\text{nw}}^{\text{local}}(x)$ étant imposé par la source de chaleur localisé au centre du nanofil, il suffit de calculer la température locale maximale $\Delta T_{\text{nw}}^{\text{local,max}}$ pour satisfaire cette égalité. Sur la Fig. 1.15, une température $\Delta T_{\text{nw}}^{\text{local,max}} = 7,2$ K est obtenue afin de faire correspondre les aires sous les deux courbes. Pour une même variation de résistance la température maximale perçue par le nanofil $\Delta T_{\text{nw}}^{\text{local,max}}$ est alors trois fois supérieure pour une source de chaleur localisée de la taille du point focal que pour un chauffage global du système.

1.6.4.2 Détermination de la température du nanofil lors de l'excitation des nanodisques

L'approche décrite précédemment est ensuite appliquée afin d'estimer la distribution de la température le long du nanofil pour une excitation laser des nanodisques. Dans cette configuration, la chaleur se diffuse au travers du substrat et affecte la résistance du nanofil. Un exemple de la procédure suivie est montré en Fig. 1.16 pour le nanodisque résonant identifié sur la cartographie de ΔR_{nw} de la Fig. 1.10(a).

La courbe rouge de la Fig. 1.16(a) est calculée numériquement en suivant les étapes suivantes. Nous déterminons dans un premier temps la valeur expérimentale ΔR_{nw} du nanofil quand un nanodisque est excité par le laser. Dans le cas considéré ici, $\Delta R_{\text{nw}} = 2,8$ Ω . En utilisant le coefficient de température globale $dR_{\text{nw}}/dT_{\text{global}} = 0,41$ $\Omega \cdot \text{K}^{-1}$, nous estimons ensuite la variation de température globale nécessaire pour induire une telle variation de résistance $\Delta T_{\text{global}} = 6,9$ K. Cette température hypothétique est distribuée de manière homogène le long du nanofil (courbe noire en pointillée sur la Fig. 1.16(a)). En tenant compte de l'excitation localisée du nanodisque par le faisceau laser, nous calculons la distribution à deux dimensions de la température le long du nanofil dans un système considérant un nanodisque chauffé (voir insert de la Fig. 1.16(a)). Nous retenons ensuite le profil de température subi par le nanofil (courbe rouge de la Fig. 1.16(a)) et ajustons la température de la source de chaleur du système par simulation numérique afin d'obtenir une égalité des aires sous les deux profils de température. Lorsque le nanodisque atteint une température de 108 K, les surfaces sous les courbes de la Fig. 1.16(a)

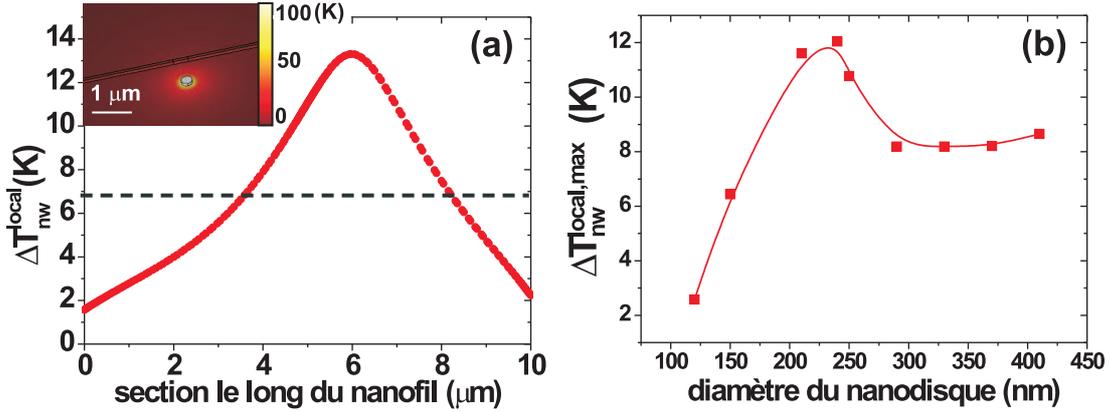


FIGURE 1.16 – (a) Profil de température calculé le long du nanofil lorsqu'un nanodisque de diamètre 210 nm est chauffé à une distance de 1 μm et provoque une élévation expérimentale de 2,8 Ω sur la résistance du nanofil. Ligne en pointillé : température globale requise pour modifier la résistance de 2,8 Ω . Insert : Distribution spatiale de la température simulée dans le système de calcul. (b) Température maximale déduite des variations expérimentales de résistances du nanofil en fonction du diamètre des nanodisques.

sont identiques. L'élévation de température maximale perçue par le nanofil est alors de $\Delta T_{\text{nw}}^{\text{local,max}} = 13$ K. La Fig. 1.16(b) est finalement construite en ré-itérant ce procédé pour l'ensemble des diamètres de nanodisques considérés dans cette étude.

L'utilisation d'un coefficient dR/dT calculé pour un chauffage global de l'échantillon, comme peut le faire Herzog *et al.* [62] induit une sous-estimation de la température. L'élévation de température générée par le chauffage optique d'un nanofil doit prendre en compte le gradient de température produit sur le dispositif connecté.

1.6.4.3 Simulation du gradient de température du nanofil lors de l'excitation de nanodisques

Par la suite, nous avons calculé l'élévation de température subie par le nanofil en se basant uniquement sur des données simulées. L'objectif est de vérifier la fiabilité de nos variations de températures déduites de l'approche utilisée avec l'équation 1.10. Pour se faire, le problème est résolu par simulation aux éléments finis des différents processus physiques intervenant dans cette étude. La température des nanodisques n'est plus déduite des variations de résistances, mais est directement simulée à partir du problème électromagnétique consistant à calculer la puissance absorbée par un nanodisque d'or sous l'illumination d'un faisceau laser focalisé simulé.

Le calcul de la puissance absorbée par chaque nanodisque est représenté sur la Fig. 1.17(a). Le nanodisque agissant comme une source de chaleur dont la puissance est égale à l'énergie absorbée, la quantité de chaleur dissipée jusqu'au nanofil peut ainsi être déterminée pour chaque diamètre. La distribution longitudinale de la température du nanofil à l'équilibre est donc calculée pour différents nanodisques, identiques à ceux utilisés expérimentalement. Les résultats sont reportés sur la Fig. 1.17 (b). La plus importante variation de température obtenue par simulation $\Delta T_{\text{nw}}^{\text{local,max}} = 12$ K est en accord avec la température déterminée à partir des mesures de R_{nw} . De plus, les calculs reproduisent le plateau observé pour les diamètres les plus larges sur la Fig. 1.16(b). Ces

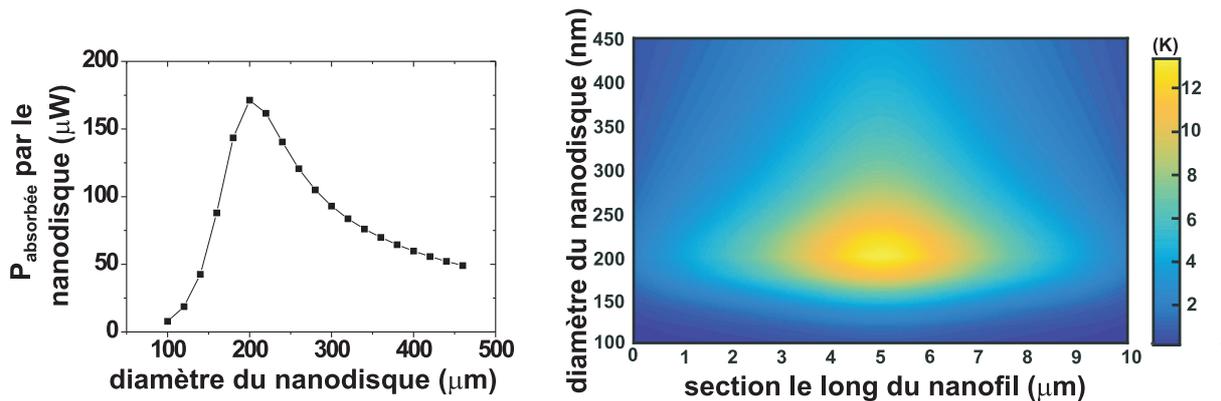


FIGURE 1.17 – (a) Puissance absorbée par le nanodisque d’or en fonction de son diamètre calculée par analyse à éléments finis tenant compte des conditions expérimentales (laser focalisé, puissance incidente et taille des structures). (b) Simulation numérique du gradient de température le long du nanofil pour différents nanodisques placés à une distance de 1 μm . Pour chaque diamètre, le nanodisque représente une source de chaleur dont la puissance thermique est issue des calculs numériques de la courbe (a). La dissipation de cette quantité de chaleur jusqu’au nanofil est ensuite calculé numériquement comme représenté en Fig. 1.16.)

similitudes démontrent la consistance de notre analyse des variations de la résistance afin d’en déduire l’élévation locale de température du nanofil $\Delta T_{\text{nw}}^{\text{local,max}}$. Pour les diamètres excédant la taille du faisceau laser, la température $\Delta T_{\text{nw}}^{\text{local,max}}$ simulée est deux fois plus faible que la valeur expérimentale correspondante. Le profil de température le long du nanofil utilisé pour les calculs de $\Delta T_{\text{nw}}^{\text{local,max}}$ est obtenu par la diffusion d’une source de chaleur homogène à travers le substrat de verre. Cette approximation est correcte si le nanodisque plasmonique est plus petit que le faisceau laser. Pour les diamètres les plus larges, l’excitation optique des nanodisques ne peut donc plus être comparée à une source de chaleur homogène, ce qui en fait la source d’erreur la plus probable.

1.6.5 Transfert de chaleur à longue portée

Afin d’approfondir notre recherche, la chaleur diffusée au travers du substrat induite par le pompage optique d’un nanodisque d’or est étudiée. Des nanodisques résonants sont placés à différentes distances du nanofil connecté, allant de 800 nm à 6 μm . Le nanofil considéré ici a une résistance $R_{\text{nw}} = 138 \Omega$ et les conditions optiques précédentes sont maintenues.

La Fig. 1.18 est une cartographie de la résistance R_{nw} enregistrée lorsque l’échantillon est balayé latéralement dans le point focal du laser. Sur la partie gauche du nanofil, la distance de séparation entre le nanofil et le nanodisque augmente de bas en haut tandis que sur la partie droite les différentes distances sont disposées aléatoirement.

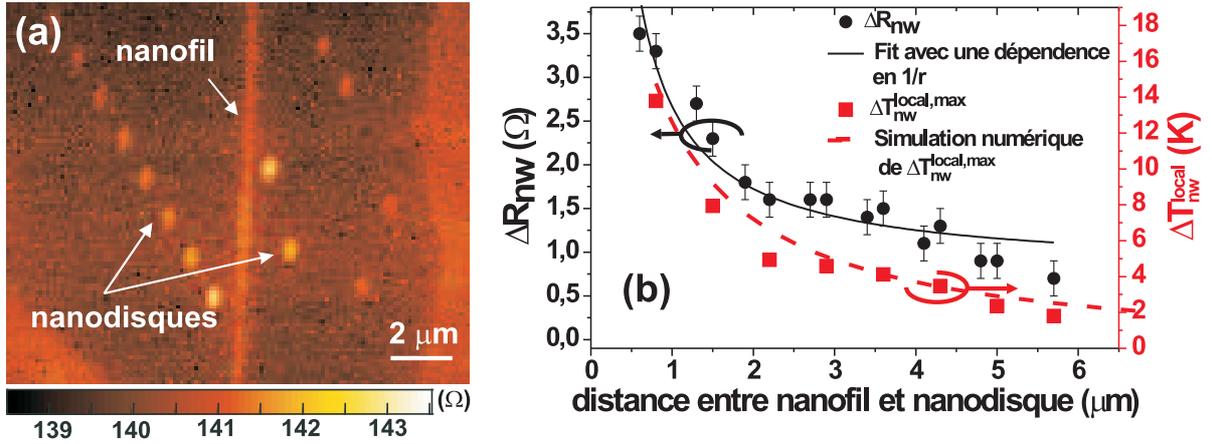


FIGURE 1.18 – (a) Cartographie de la résistance du nanofil quand la structure est balayée dans le point focal du laser. La résistance augmente lorsque le laser chauffe les structures plasmoniques. Sur la partie gauche du nanofil la distance des nanodisques augmente régulièrement. Sur la partie droite, les distances sont ordonnées aléatoirement. (b) Axe de gauche : (cercle) variation de la résistance du nanofil ΔR_{nw} en fonction de la distance entre les nanodisques et les nanofil. Ligne noire solide : ajustement des données expérimentales considérant une dépendance de la distance en $1/r$ où r est la distance entre la source de chaleur et le nanofil. La décroissance caractéristique est de $1,8 \mu\text{m}$. Axe de droite : (carré) Estimation de la variation maximale de température perçue par le nanofil. Ligne rouge en pointillés : Simulation numérique de la variation maximale de température.

Nous observons le même contraste que la Fig. 1.10(a) avec une augmentation de la résistance du nanofil lorsque les nanodisques sont chauffés par le laser. La Fig. 1.18(b) décrit sur l'axe de gauche la variation de la résistance ΔR_{nw} en fonction du déplacement latéral des nanodisques. La chaleur générée par le laser focalisé sur la structure plasmonique placée à $6 \mu\text{m}$ et diffusée au travers du substrat de verre provoque une élévation de la résistance mesurable. Formellement, la température d'un point source dans un système à 3 dimensions évolue telle que $C/r \times \text{erf}[r/\sqrt{4Dt}]$ où D est la diffusivité du matériau, C est une constante dépendant de la puissance dissipée par la source, r est la distance de la source et erf est la fonction erreur [72]. Quand t devient suffisamment important (état d'équilibre) la température varie en $1/r$, en analogie au champ généré en champ lointain par un dipôle local. L'ajustement des données avec une dépendance en $1/r$ indique une longueur de diffusion de $1,8 \mu\text{m}$.

En suivant la méthode décrite dans la partie précédente, nous avons calculé la variation de température maximale $\Delta T_{nw}^{local, max}$ à l'aide du coefficient de calibration dR_{nw}/dT_{global} déterminé par un chauffage global de l'échantillon (1.14(a)) et la distribution spatiale de la température déterminée par l'analyse numérique (Fig. 1.16(a)). La variation de température maximale $\Delta T_{nw}^{local, max}$ est tracée sur l'axe de droite de la Fig. 1.18(b). A 800 nm du nanofil, l'excitation d'une structure résonante augmente la température du nanofil de 14 K . Pour le même nanodisque placé à $6 \mu\text{m}$, $\Delta T_{nw}^{local, max}$ chute à 2 K . La courbe rouge représente la variation de température $\Delta T_{nw}^{local, max}$ calculée en utilisant uniquement des données théoriques et est en accord avec les valeurs déduites des variations de résistances

expérimentales ΔR_{nw} .

1.6.6 Chauffage localisé de nanostructures anisotropes

Nous avons démontré que l'échauffement des nanodisques en or suite à leur excitation optique dépend essentiellement de l'absorption des photons par le métal. Nous avons donc souhaité observer les variations de résistance du nanofil dans le cas de l'excitation de bâtonnets d' $1 \mu\text{m}$. Ces structures anisotropes présentent une section efficace d'absorption sensible à la polarisation du champ incident.

Des échantillons comportant ces nanobâtonnets disposés en périphérie du nanofil connecté ont donc été élaborés. La Fig.1.19 montre les cartographies de photoluminescence non linéaire (à gauche) et de la résistance R_{nw} du nanofil pour deux polarisations croisées. Lorsque la polarisation \vec{P} est parallèle aux nanobâtonnets, le signal de photoluminescence est exalté pour l'excitation des extrémités de chaque bâtonnet. La réponse du nanofil et du corps des bâtonnets est plus faible en raison de l'absence d'effet d'exaltation [55] (Fig.1.19(a)). La résistance R du nanofil augmente également pour l'excitation des extrémités de chaque bâtonnet indiquant une augmentation de la chaleur générée par le laser (Fig.1.19(b)). A l'inverse, lorsque la polarisation du faisceau incident est perpendiculaire aux bâtonnets et au nanofil, la photoluminescence émise pour l'excitation du nanofil et le centre de chaque bâtonnet est un peu plus importante (Fig.1.19(c)) et la variation de résistance reste constante pour l'excitation du bâtonnet sur toute sa longueur (Fig.1.19(d)). La chaleur générée est donc homogène quelque soit la position du laser sur le bâtonnet.

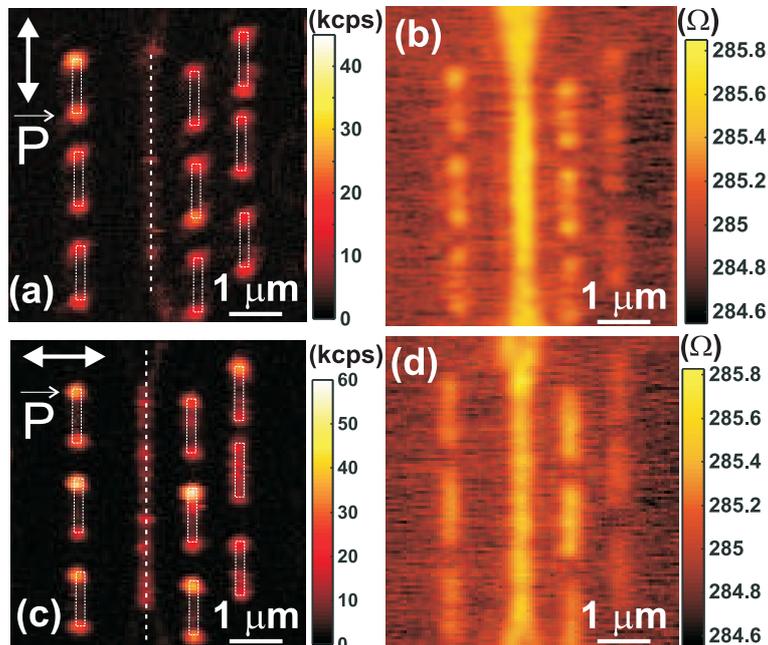


FIGURE 1.19 – (a)(b) Cartographies de la photoluminescence non linéaire et de la résistance R_{nw} d'un nanofil connecté autour de nano-bâtonnets verticaux d'une longueur de $1 \mu\text{m}$ de long. La polarisation de l'excitation est parallèle au nanofil. (c)(d) Cartographies de la photoluminescence non linéaire et de la résistance du même nanofil R_{nw} pour une polarisation perpendiculaire au nanofil.

Sur des nanostructures anisotropes, la polarisation engendre donc des variations de

température différentes selon les zones excitées. Nous pouvons ainsi contrôler à distance la résistance du nanofil en exploitant, non seulement les résonances plasmoniques des éléments excités, mais également les effets de pointes survenant lors de l'excitation de structures anisotropes comme les bâtonnets présentés ici.

1.6.7 Comparaison entre une excitation continue et une excitation pulsée

Nous avons finalement vérifié que les conclusions décrites précédemment ne dépendaient pas de l'utilisation d'un laser pulsé. Nous réaliserons en effet au chapitre 4 une étude rectennas pour ces deux types d'excitations. Il est donc nécessaire de déterminer la température générée par l'excitation impulsionnelle.

La Fig. 1.20 montre deux cartographies de la variation de la résistance ΔR_{nw} d'un même nanofil décoré de nanodisques de différents diamètres et excité par un laser pulsé (Fig. 1.20 (a)) puis par un laser continu (Fig. 1.20 (b)). La variation ΔR_{nw} correspond à la différence entre les résistances R_{nw} mesurées avec et sans excitation optique.

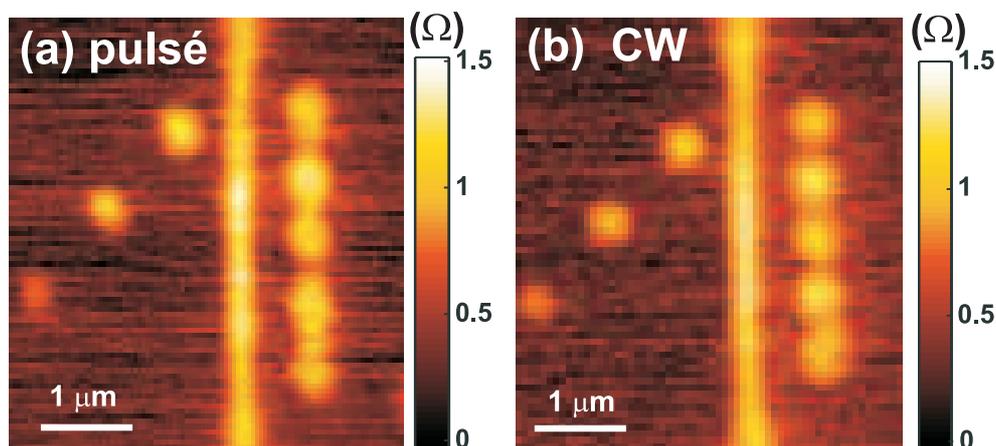


FIGURE 1.20 – (a) Cartographie de la variation de résistance du nanofil ΔR_{nw} pour une excitation laser pulsée avec une longueur d'onde de 810 nm. (b) Cartographie de la variation de résistance du nanofil ΔR_{nw} pour une excitation laser continue avec une longueur d'onde de 785 nm. L'intensité laser est gardée constante (intensité moyenne pour le laser pulsé).

La mesure de la résistance est moyennée dans le temps et ne devrait pas être dépendante de la présence d'impulsions laser. Exceptée la luminescence non linéaire, non générée lors d'une excitation continue, des résultats similaires ont en effet été obtenus pour un laser continu de même intensité et émettant à 785 nm.

Les variations de résistances étant identiques sur les deux cartographies, la température générée par le pompage optique est considérée comme indépendante de l'utilisation d'impulsions laser. La valeur de résistance du nanofil mesurée avant les caractérisations confocales est restée constante, confirmant ainsi que le nanofil n'a pas été détérioré entre les deux cartographies.

1.7 Conclusion

Ces travaux ont permis de mettre en regard la réponse optique d'une nanostructure métallique et sa réponse électronique. Les zones illuminées induisant un intense champ électromagnétique sont en effet sujettes à un échauffement issu de la relaxation d'électrons photo-excités. Cette élévation de température mène à une augmentation de la résistance du nanofil d'or lorsqu'il est directement excité ou situé à proximité de la source de chaleur. La comparaison des cartographies de résistance R , PNL et SHG indiquent une corrélation entre l'exaltation de la réponse optique non linéaire du métal et les variations de résistance du nanofil.

Nous avons donc démontré que l'échauffement photo-induit de la nanostructure est essentiellement lié à l'absorption du rayonnement optique par le métal. Nous avons analysé quantitativement l'impact de l'absorption du laser à la résonance plasmonique, en mesurant la résistance du nanofil d'or $R_{nw}(T)$ dépendant essentiellement de la température [22, 62, 73]. Un calcul numérique aux éléments finis, basé sur les données expérimentales et tenant compte de la nature de l'excitation locale, a été réalisé afin d'établir le gradient de température réellement perçu par l'élément conducteur. Nous avons déduit des variations de résistance une élévation de température locale maximale de 13 K pour une intensité laser moyenne de 420 kW cm^{-2} lors du pompage optique d'une particule résonante située à un micron du nanofil. Par contraste, l'excitation photo-thermique du nanofil induit une élévation de température maximale deux fois moins importante. Les électrodes de connexion reliées au nanofil se comportant comme des dissipateurs de chaleur, leurs contacts avec le substrat de verre contribuent alors un refroidissement effectif du nanofil par conduction thermique [74]. Malgré cela, nous avons déterminé une température maximale du nanofil supérieure à celle déduite d'une calibration de la résistance en température utilisant un chauffage global de l'échantillon [22, 62, 73].

Nous avons démontré que cette élévation de température est plus faible pour une excitation directe du nanofil que pour une nanoparticule résonante isolée disposée à côté du nanofil. La diffusion thermique à travers le substrat de verre suit une décroissance de $1.8 \mu\text{m}$ et un nanodisque excité situé à $6 \mu\text{m}$ génère une variation de 2 K du nanofil. L'ensemble des expériences a été réalisé en régime permanent mais une transposition au régime temporel de la modulation thermo-plasmonique du transport électronique du nanofil est réalisable [75].

Pour conclure, nous avons démontré que des mesures électriques relativement simples peuvent être implémentées dans un système optique afin de sonder à distance l'activité photo-thermique des structures plasmoniques excitées. Par extension, la mesure des variations de résistances d'un réseau de sondes thermiques permettrait d'établir la carte tomographique d'une source de chaleur localisée, basée sur la diffusion thermique.

Une diminution ou une exaltation de la diffusion thermique peut être envisageable en manipulant les interactions électromagnétiques d'un ensemble de nanoparticules en agissant sur leurs tailles ou sur la distance les séparant (Fig. 1.12). Une optimisation de la conductivité thermique du substrat [76], serait également une voie à explorer afin de contrôler le flux directionnel de la chaleur produite par l'absorption résonante.

Pour la suite de nos travaux nous avons souhaité évoluer vers l'étude d'une nanostructure métallique plus complexe. Les nanofils sont donc remplacés par une piste métallique dont la largeur varie afin de former une constriction. Ces dispositifs mèneront,

après électromigration, aux rectennas optiques. La variation de section de ces constriction induit notamment une chute de potentiel mais également une modification de l'absorption le long de la structure. Nous verrons ainsi dans quelles mesures ces variations affectent les propriétés électroniques.

Chapitre 2

Courant thermo-induit dans les nanostructures métalliques

2.1 Introduction

Nous avons mis en évidence au chapitre précédent l'impact du chauffage optique sur les variations de la résistance d'un nanofil métallique sensible aux élévations de température. Dans ce chapitre, nous aborderons les effets thermiques photo-induits sous un autre angle en observant directement les contributions supplémentaires de courant liées à l'excitation laser. La mesure d'un tel photocourant interviendra notamment lors de la caractérisation de la rectification optique, décrite au chapitre 4. Nous souhaitons ainsi réaliser une étude préliminaire des différents courants générés lors de l'excitation lumineuse d'un composant plasmélectronique.

Les échantillons sont élaborés en suivant deux étapes de lithographie, comme décrit au chapitre précédent. Deux électrodes triangulaires reliées par leurs extrémités en formant une constriction de 200 nm sont réalisées par lithographie électronique (Fig. 2.1(a)). Nous avons choisis ces constriction pour l'étude du courant photo-induit puisqu'elles mèneront, après un processus d'électromigration, aux rectennas optiques étudiées au chapitre 4.

Dans un premier temps, nous avons observé le courant généré par l'excitation optique en fonction de la position de l'excitation pulsée sur la constriction. L'échantillon est placé sur le microscope confocal et est connecté électriquement sans qu'aucune tension ne soit appliquée à la constriction. Le courant mesuré au cours du balayage de l'échantillon dans la région focale du laser est amplifié par un facteur 10^7 afin de détecter des variations commensurables au nanoampère. La cartographie du courant traversant la constriction est présentée sur la Fig. 2.1(b). Le courant mesuré lorsque le laser est focalisé sur le substrat est nul tandis que l'illumination des électrodes induit la création d'un courant de ± 150 nA. Ce courant est alors uniquement issu de l'interaction entre le rayonnement optique et le métal et possède une polarité différente selon l'électrode excitée.

Lors du balayage de l'échantillon, l'électrode haute est éclairée en premier (balayage latéral de haut en bas). Cette électrode est alors chauffée à une température $T_{\text{ambiante}} + \Delta T$ tandis que l'électrode basse reste à la température de la pièce T_{ambiante} . Un gradient de température est donc imposé à la constriction et orienté en direction de l'électrode chauffée. Le courant photo-induit observé correspond alors à l'un des effets thermo-électriques : l'effet Seebeck, survenant lorsque qu'un gradient de température est appliqué à un élément conducteur.

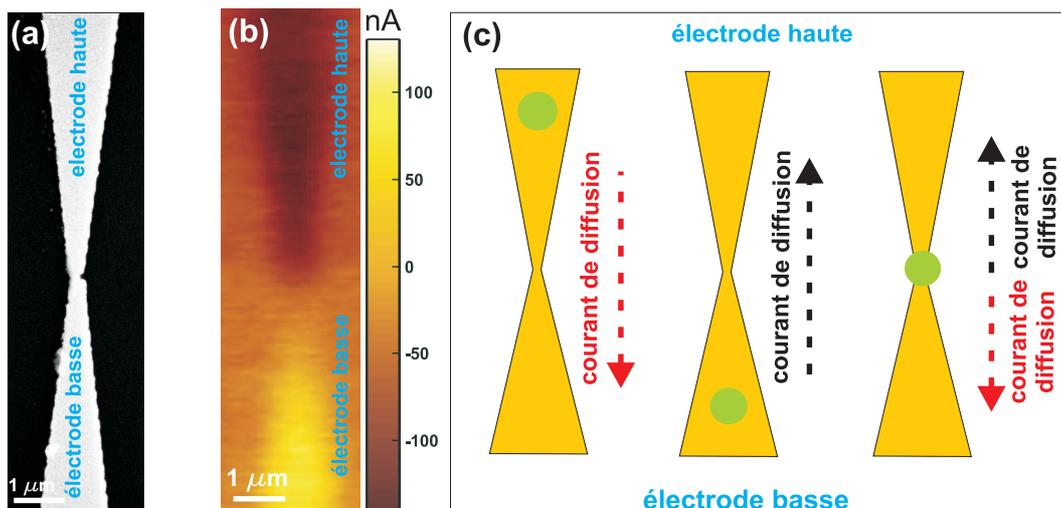


FIGURE 2.1 – (a) Image MEB des constrictionnements utilisés. (b) Cartographie du courant traversant la constriction pour une excitation laser pulsée à 785 nm avec une intensité de 468 kW.cm^{-2} . Le laser induit un courant de même valeur mais de polarités opposées pour chaque électrode excitée. (c) Schéma de principe expliquant l'opposition des courants mesurés pour l'excitation optique de chaque électrode. Le rond vert indique la position du faisceau laser focalisé.

L'élévation de température asymétrique d'un matériau entraîne un flux de chaleur \vec{q} qui s'écoule de l'extrémité chaude à l'extrémité froide, suivant la loi de Fourier :

$$\vec{q} = -\lambda \vec{\nabla} T \quad (2.1)$$

avec λ la conductivité thermique du matériau et $\vec{\nabla} T$ le gradient de température.

Dans les métaux, la chaleur n'est transportée que par les électrons. La conductivité thermique λ_e due aux électrons et la résistivité électrique ρ sont reliés par la loi de Wiedemann-Franz tel que [77]

$$\lambda_e = \frac{L}{\rho} T \quad (2.2)$$

avec L le nombre de Lorenz et T la température absolue.

Les électrons de la région chaude vont alors diffuser vers la région froide (Eq. 2.1). La région chaude va se charger positivement et la région froide négativement (Fig. 2.1(c)). Quand l'équilibre est atteint, le champ électrique Seebeck crée un courant de retour qui annule, en circuit ouvert, le courant de diffusion. En circuit fermé, la force électromotrice Seebeck permet de réaliser un générateur électrique. Le champ électrique Seebeck \vec{E} induit par le gradient de température est alors décrit par la relation :

$$\vec{E} = \alpha(T) \vec{\nabla} T \quad (2.3)$$

Le coefficient $\alpha(T)$ est le coefficient Seebeck du matériau et indique la tension thermo-électrique induite par une variation d'un Kelvin. Pour les métaux, les coefficients de Seebeck sont de l'ordre de quelques $\mu\text{V.K}^{-1}$. Ces valeurs résultent du faible rapport entre

le nombre d'électrons impliqués dans l'excitation thermique du matériau, contribuant au courant de diffusion, par rapport au nombre d'électrons contribuant au courant de conduction de retour. Le coefficient $\alpha(T)$ peut être positif ou négatif, influençant de fait le sens du champ Seebeck.

L'effet Seebeck est généralement observé à la jonction de deux métaux de natures différentes [78]. La tension thermo-électrique induite est alors dictée par le coefficient $\alpha(T)$ relatif des deux métaux. Ce phénomène peut également intervenir dans un métal homogène présentant des sections de différentes tailles comme les constriction présentées ici [79–81]. La chute de potentiel présente à la constriction induit en effet une variation du coefficient Seebeck le long de la structure et donc la génération d'une tension thermo-électrique.

Le courant photo-induit mesuré sur la Fig. 2.1(b) est donc d'origine thermique et correspond au courant de diffusion des électrons (Fig. 2.1(c)). Il sera noté I_{thermo} pour la suite de ce chapitre.

Le changement de polarité du courant I_{thermo} observé précédemment est directement lié au sens du gradient de température qui s'inverse en fonction de la position du laser. Le courant de diffusion I_{thermo} , circulant de la région chaude à la région froide, change donc de signe selon l'électrode excitée (Fig. 2.1(c)). Le signe du courant apparaissant sur la Fig. 2.1(b) n'est cependant que relatif. La polarité mesurée dépend en effet de la connexion électrique de l'échantillon.

L'amplitude du courant I_{thermo} enregistrée pour l'excitation de l'électrode haute est égale à celle enregistrée pour l'électrode basse. Cette égalité s'explique par la symétrie géométrique de la constriction. L'absorption des photons et donc l'échauffement sont symétriques de part et d'autre du centre de la constriction. Le courant relevé lorsque le laser est focalisé sur cette position est d'ailleurs nul en raison de la symétrie géométrique. L'excitation optique du centre de la constriction provoque une accumulation locale de charges positives tandis que les charges négatives s'accumulent symétriquement de part et d'autre sur les électrodes haute et basse. Deux courants de diffusion de mêmes amplitudes et de signes opposés sont ainsi créés et s'annulent l'un l'autre, n'induisant pas de courant I_{thermo} mesurable (Fig. 2.1(c)).

2.2 Mesure du courant thermo-induit en fonction de l'intensité laser

Nous avons mesuré le courant thermo-induit pour chaque électrode excitée en fonction de l'intensité laser. L'augmentation de l'intensité lumineuse induit une élévation de la température de l'électrode excitée et nous permet donc de déterminer l'impact du gradient de température sur le courant Seebeck.

La Fig. 2.2 présente le courant thermo-induit généré pour différentes intensités lumineuses lorsque le laser est focalisé en un point de l'électrode basse (courbe noire) ou de l'électrode haute (courbe rouge). Nous observons une évolution linéaire du courant thermo-induit avec l'intensité laser appliquée [82]. L'étude de la résistance du nanofil en fonction de l'intensité laser présentée au chapitre 1, nous a permis de démontrer la relation linéaire liant la température de l'élément excité avec l'intensité lumineuse. Le courant thermo-induit mesuré sur la Fig. 2.2 évolue donc bien linéairement avec le gradient de température imposé à la constriction, comme l'atteste la relation de Seebeck (Eq. 2.3).

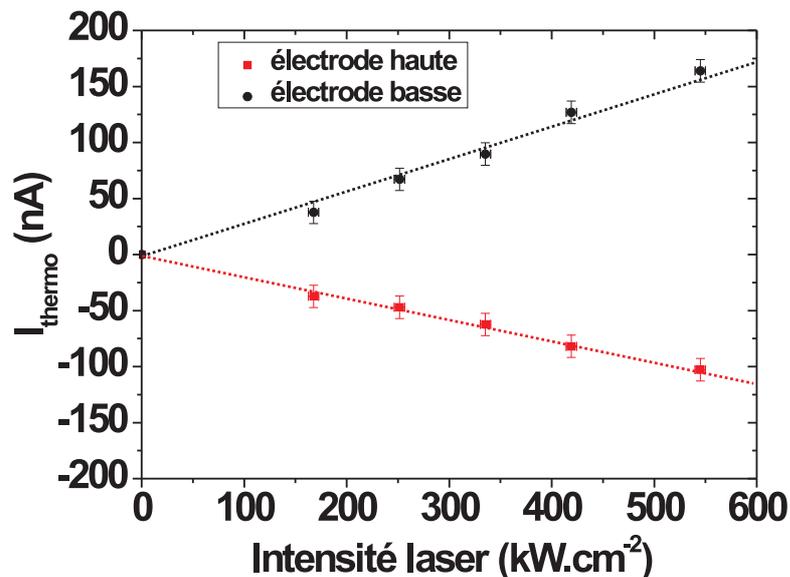


FIGURE 2.2 – Évolution du courant thermo-induit pour différentes intensités laser lorsque le laser est focalisé en un point de l'électrode basse (courbe noire) ou de l'électrode haute (courbe rouge).

2.3 Évolution du courant I_{thermo} en présence d'un courant extérieur

Nous avons souhaité observer l'évolution du courant I_{thermo} en présence d'un courant extérieur parcourant la constriction. Nous restons en effet dans l'objectif d'analyser ces résultats au regard des mesures qui seront réalisées sur les rectennes polarisées.

2.3.1 Dispositif expérimental

Le montage expérimental utilisé pour la détermination du courant I_{thermo} est le même que décrit dans le chapitre précédent. La résistance R de la constriction est déterminée par détection synchrone grâce à l'application d'une tension alternative V_{AC} de fréquence F . Une tension continue V_b , sommée à la tension alternative V_{AC} , est également appliquée. Le courant total I_b résultant est enregistré après amplification à la sortie du convertisseur courant-tension (Fig. 2.3).

Sous excitation laser et lorsque $V_b \neq 0$, le courant thermo-induit I_{thermo} s'ajoute au courant total I_b parcourant la constriction. Cette variation de courant n'est cependant pas perceptible sur le signal I_b en raison des 3 ordres de grandeurs existant entre les deux courants (quelques centaines de nanoampères pour le courant thermo-induit contre un courant total de l'ordre de 10^{-4} A). Le courant I_{thermo} est alors extrait par détection synchrone. Le faisceau laser incident est périodiquement coupé à une fréquence $F_{chopper}$ à l'aide d'un hacheur optique (Fig. 2.3). Le courant total I_b est ainsi démodulé à cette même fréquence afin de déduire le courant I_{thermo} uniquement issu de l'excitation laser. L'analyse du courant démodulé I_{thermo} par détection synchrone peut se faire à l'aide de plusieurs signaux de sorties : S , X , Y et ϕ où S et ϕ sont respectivement le module et la

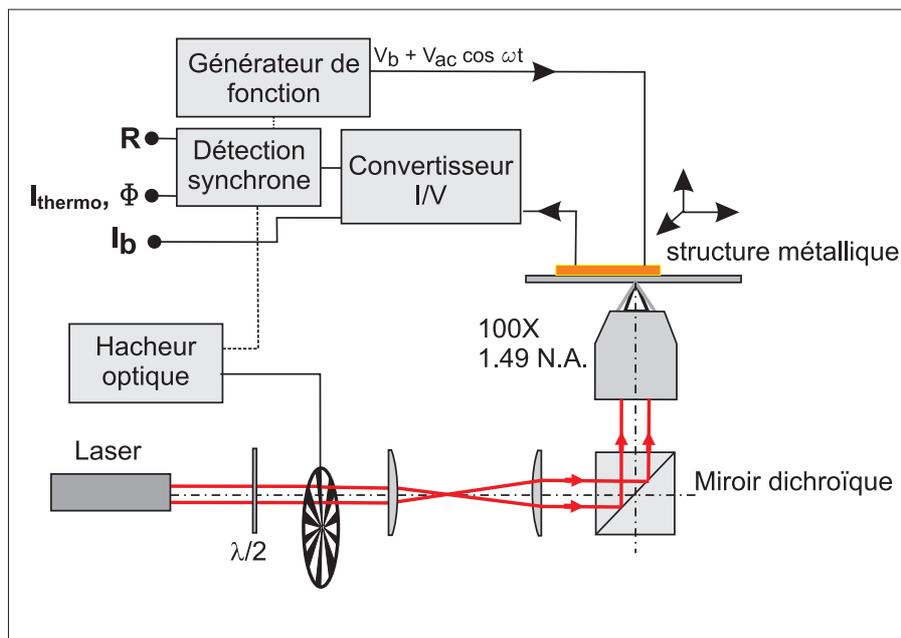


FIGURE 2.3 – Montage expérimental pour la mesure du courant induit par une excitation laser. Au cours du balayage laser, la résistance de la constriction est enregistrée en sortie de détection synchrone à la fréquence F du signal délivré par le générateur de fonction. Le courant I_{thermo} induit par le laser est enregistré à la fréquence $F_{chopper}$ du hacheur optique coupant alternativement le faisceau laser. Le courant total I_b non démodulé est, quant à lui, enregistré directement à la sortie du convertisseur courant-tension après amplification.

phase du signal démodulé tandis X et Y sont les termes en quadratures tels que :

$$\begin{cases} X = S \cos \phi \\ Y = S \sin \phi \\ S = \sqrt{X^2 + Y^2} \\ \phi = \arctan \frac{X}{Y} \end{cases} \quad (2.4)$$

Le module S est choisi pour le suivi du courant thermo-induit, celui-ci ne dépendant pas de la différence de phase entre le signal et la référence. S est proportionnel à l'amplitude du signal I_b démodulé à la fréquence de référence, soit dans ce cas, le courant thermo-induit I_{thermo} .

La phase du signal démodulé est observée au travers du signal ϕ , enregistré simultanément au cours de l'excitation laser. Les variations du signal ϕ au cours de la mesure nous renseignent sur la polarité du courant thermo-induit.

Les 3 signaux R , I_{thermo} et ϕ sont enregistrés simultanément pour chaque position de l'échantillon dans la région focale du faisceau laser. Le temps de mesure est choisi suffisamment grand pour considérer le système dans un état stationnaire (gradient de température considéré constant pendant toute la durée d'acquisition d'un pixel de l'image confocale). Le choix des constantes de temps pour chaque signal est détaillé en Annexe.

2.3.2 Mesure du courant thermo-induit en fonction de V_b

Nous avons donc mesuré l'ensemble des signaux R , I_{thermo} et ϕ pour différentes tensions V_b appliquées à la constriction. L'intensité laser a été fixée à 468 kW.cm^{-2} pour l'ensemble des mesures et chaque tension V_b est appliquée pendant toute la durée du balayage de l'échantillon. Les cartographies I_{thermo} et ϕ enregistrées pour $V_b = 0$ sont présentées à la Fig. 2.4(a). Nous observons un courant thermo-induit d'environ 150 nA, généré de façon quasi-symétrique par rapport au centre de constriction. Le centre de symétrie de la constriction est repéré par un trait en pointillé sur la Fig. 2.4(a) et correspond à une zone dont l'excitation n'induit pas de courant I_{thermo} (flèche rouge). Ce résultat est conforme à la mesure précédente présentée à la Fig. 2.1(b).

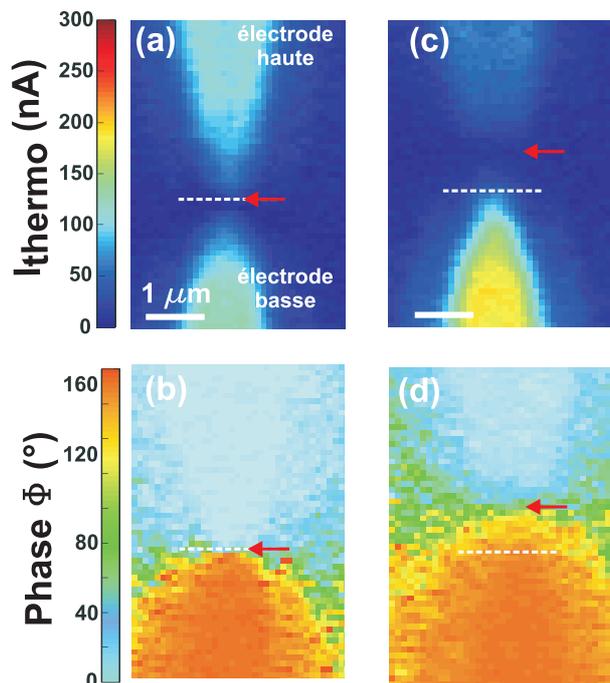


FIGURE 2.4 – (a) Cartographie du signal I_{thermo} pour une puissance laser fixée à 468 kW.cm^{-2} à une tension V_b nulle. La flèche rouge indique la zone excitée n'induisant pas de thermo-courant. La ligne en pointillées indique la position de la constriction. (b) Cartographie du signal ϕ enregistrée simultanément à la cartographie (a). (c-d) Cartographies I_{thermo} et ϕ lorsque $V_b = 9 \text{ mV}$.

L'observation de la phase ϕ du signal I_{thermo} indique un déphasage de 180° entre le courant produit lors de l'excitation de l'électrode basse et celui produit lors de l'excitation de l'électrode haute (Fig. 2.4(b)). Ce déphasage survient pour l'illumination du centre de la constriction et est associé à la mesure d'un courant I_{thermo} nul.

Un déphasage de 180° entre les deux signaux révèle un changement de polarité du courant mesuré. Les équations 2.4 des signaux X, Y, R, ϕ liés à l'excitation de chaque électrode s'écrivent telles que :

$$\begin{cases} X_{haut} = S_{haut} \cos \phi_{haut} \\ Y_{haut} = S_{haut} \sin \phi_{haut} \\ S_{haut} = \sqrt{X_{haut}^2 + Y_{haut}^2} \end{cases} \begin{cases} X_{bas} = S_{bas} \cos \phi_{bas} \\ Y_{bas} = S_{bas} \sin \phi_{bas} \\ S_{bas} = \sqrt{X_{bas}^2 + Y_{bas}^2} \end{cases} \quad (2.5)$$

avec X_{haut} , Y_{haut} , S_{haut} et ϕ_{haut} les signaux enregistrés pour l'excitation de l'électrode haute et X_{bas} , Y_{bas} , S_{bas} et ϕ_{bas} pour l'excitation de l'électrode basse.

D'après la Fig. 2.4(b), $\phi_{haut} = 0$ et $\phi_{bas} = \pi$, les signaux X, Y peuvent alors se simplifier :

$$\begin{cases} X_{bas} = -S_{bas} \\ Y_{bas} = 0 \\ |S_{haut}| = |S_{bas}| \end{cases} \begin{cases} X_{haut} = S_{haut} \\ Y_{haut} = 0 \\ |S_{bas}| = |S_{haut}| \end{cases} \quad (2.6)$$

Deux signaux dont les modules S_{bas} et S_{haut} sont égaux et déphasés de π impliquent donc nécessairement que $S_{haut} = -S_{bas}$. Le signal S étant proportionnel à I_{thermo} , les courants liés à l'excitation de chaque électrode circulent donc bien en sens contraire. L'inversion de polarité du courant thermo-induit passe alors nécessairement par un courant I_{thermo} nul correspondant à l'excitation du centre de symétrie de la constriction.

Lorsque qu'une tension $V_b > 0$ est appliquée à la constriction, nous observons une variation du courant I_{thermo} associé à chaque électrode. Ainsi, une tension $V_b = 9$ mV induit une diminution de 50 nA sur le courant I_{thermo} pour l'excitation de l'électrode haute et une augmentation de 45 nA pour l'électrode basse, soit respectivement 100 et 200 nA mesurés (Fig. 2.4(c)). La cartographie ϕ associée au courant thermo-induit indique également un décalage du déphasage. La position du laser induisant un courant I_{thermo} nul (flèche rouge) ne correspond alors plus au centre de la constriction mais à une position décalée d'un micron du côté de l'électrode haute (Fig. 2.4(d)).

Afin d'interpréter au mieux ces résultats, nous avons tenté de comprendre les conséquences de l'application simultanée d'un flux de chaleur et d'un flux de charges à la constriction métallique.

Lorsqu'un gradient de température est appliqué à un élément conducteur, la présence d'un flux de charge induit alors l'échauffement ou le refroidissement du matériau. Il s'agit de l'effet thermo-électrique Thomson.

Cet effet découle directement d'un autre effet thermo-électrique bien connu : l'effet Peltier. Quelques années après la découverte de Thomas Johann Seebeck, les expériences de Jean-Charles Peltier, en 1834, ont démontré qu'un gradient de potentiel appliqué à un matériau conducteur provoque un flux de charge \vec{j} mais également un flux de chaleur \vec{q} . Chaque électron transporte en effet non seulement sa charge mais également son énergie au sein du matériau (Eq. 2.2). L'effet Peltier est décrit par la relation :

$$\vec{q} = \pi(T) \vec{j} \quad (2.7)$$

avec $\pi(T)$ le coefficient de Peltier du matériau, pouvant être négatif ou positif et \vec{j} le flux d'électrons.

L'équation 2.7 implique que pour deux matériaux A et B de coefficients Peltier π_a , π_b et reliés électriquement en circuit fermé, le flux de charge \vec{j} traversant les jonctions des deux matériaux s'accompagnera d'une variation du flux de chaleur au niveau des jonctions. Ainsi, pour un flux circulant du matériau A vers le matériau B, la jonction se refroidit si $\pi_a > \pi_b$ ou s'échauffe si $\pi_a < \pi_b$ (Fig. 2.5(a)). Ce phénomène est directement relié à la structure de bande de chaque matériau. Selon la nature des matériaux, les électrons

perdent de l'énergie lors du passage du matériau A au matériau B et provoquent une libération de chaleur (la jonction refroidit) ou gagnent de l'énergie et absorbent de la chaleur (la jonction s'échauffe).

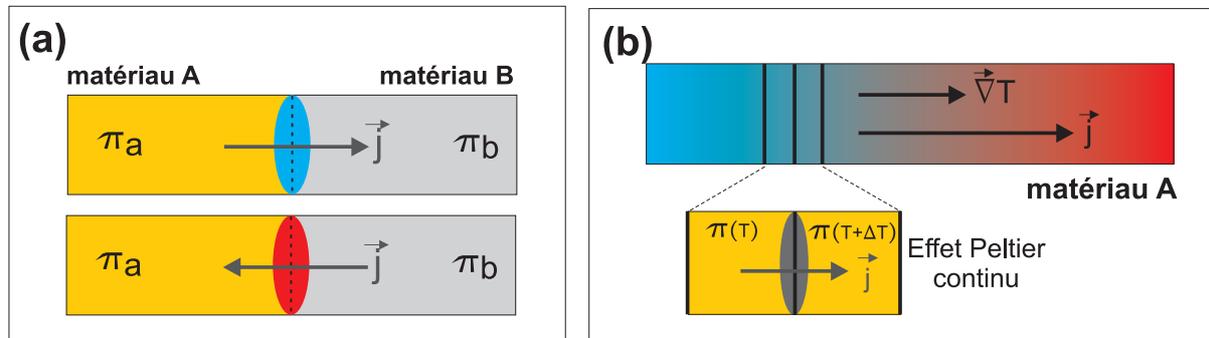


FIGURE 2.5 – (a) Schéma de principe décrivant l'effet Peltier. Le passage d'un flux de charges \vec{j} au travers d'une jonction entre deux matériaux A et B s'accompagne d'un refroidissement ou d'un échauffement de la jonction selon le sens du flux. (b) Schéma de principe décrivant l'effet Thomson. Le découpage du matériau, soumis à un gradient de température et à un flux de charges, en tranches élémentaires où la température est supposée constante, illustre l'effet Thomson comme un effet Peltier continu.

William Thomson, mieux connu sous le nom de Lord Kelvin, met en évidence un troisième effet thermo-électrique reliant les effets Seebeck et Peltier. L'intrication des 3 effets thermo-électriques est décrite au travers des relations de Kelvin :

$$\begin{cases} \pi(T) = \alpha(T)T \\ \tau(T) = \frac{d[\pi(T)]}{dT} \end{cases} \quad (2.8)$$

avec τ le coefficient Thomson.

Ces équations montrent que l'effet Peltier est également observable dans un élément conducteur homogène en raison de la dépendance en température du coefficient π . Prenons l'exemple d'un matériau A de coefficient π_a soumis à un gradient de température et traversé par un flux de charges \vec{j} . La variation du coefficient Peltier le long de la structure métallique entraîne un refroidissement ou un échauffement selon le sens du flux de charges et la valeur relative des coefficients $\pi(T)$ et $\pi(T + \Delta T)$ (Fig. 2.5(b)). L'effet Thomson est alors être perçu comme un effet Peltier continu et met en évidence l'échange de chaleur réalisé avec l'extérieur lorsque le métal est soumis simultanément à un flux de charges et de chaleur.

D'après les relations de Kelvin (Eq. 2.8), l'évolution du coefficient π avec la température est donnée par le coefficient Thomson τ . La quantité de chaleur Q émise ou absorbée par le métal par unité de temps et unité de volume s'exprime alors telle que :

$$Q = \tau(T) \vec{j} \cdot \vec{\nabla}T \quad (2.9)$$

avec \vec{j} le flux d'électrons et $\vec{\nabla}T$ le gradient de température appliqué.

Le coefficient $\tau(T)$ peut être négatif ou positif. Dans le cas d'un effet Thomson positif, survenant pour des métaux comme le cuivre, l'argent ou l'or, la région chaude est considérée à un plus fort potentiel que la région froide. Nous avons vu en effet précédemment

que l'accumulation des électrons s'effectue du côté froid du métal. Lorsque le gradient de potentiel appliqué impose un déplacement des charges de la région froide à la région chaude, les électrons gagnent de l'énergie, le métal prend donc de l'énergie au système extérieur et un échauffement de l'élément métallique est observé (Fig. 2.6(a)) [83–86].

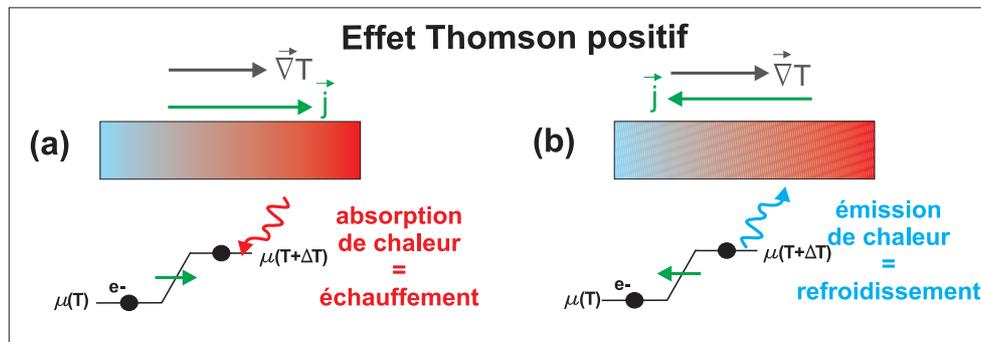


FIGURE 2.6 – Schéma de principe décrivant l'effet Thomson positif. (a) Les flux de charges et de chaleur sont orientés dans le même sens. Les électrons gagnent de l'énergie en traversant le métal et un échauffement est observé. (b) Les flux de charges et de chaleur sont orientés en sens opposé. Les électrons perdent de l'énergie en traversant le métal et un refroidissement est observé.

Lorsque les électrons (flux de charges \vec{j}) circulent de la région chaude vers la région froide, ils perdent cette fois de l'énergie, le métal doit donc céder de l'énergie au système extérieur et un refroidissement de l'élément métallique est observé (Fig. 2.6(b)). Généralement, l'effet Thomson est négligé devant l'effet Joule lié au flux de charges appliqué.

Dans notre cas d'étude, le refroidissement ou l'échauffement de la constriction par effet Thomson lorsqu'une tension V_b est appliquée induit alors une variation du courant I_{thermo} mesuré.

A tension nulle, le courant I_{thermo} correspond au courant de diffusion créé par le gradient de température (Fig. 2.4(a)). Lorsque nous appliquons une tension V_b positive, un courant I_b circule de l'électrode haute à l'électrode basse. La focalisation du laser sur l'électrode haute induit donc un gradient de température dans le sens opposé au courant I_b . D'après l'effet Thomson positif, cette configuration entraîne un refroidissement de la constriction puisque les électrons perdent de l'énergie en traversant le métal (Fig. 2.7(a)). Le gradient de température est donc plus faible qu'à tension nulle. L'accumulation des électrons sur l'électrode basse est moins importante et le courant de diffusion mesuré à travers le signal I_{thermo} diminue.

L'ensemble des courants traversant la constriction sont schématisés à la Fig. 2.7(b). Le courant en pointillés rouge représente le courant de diffusion créé par le gradient de température à tension nulle. Le courant I_b , circulant dans le même sens, participe à la diffusion des électrons et le courant I_{thermo} mesuré apparaît ainsi plus faible qu'à tension nulle.

Lorsque le laser est focalisé sur l'électrode basse, le courant I_b et le gradient de température ont la même direction. La constriction s'échauffe alors par un effet Thomson positif puisque les électrons gagnent de l'énergie en traversant le métal (Fig. 2.7(a)). Le

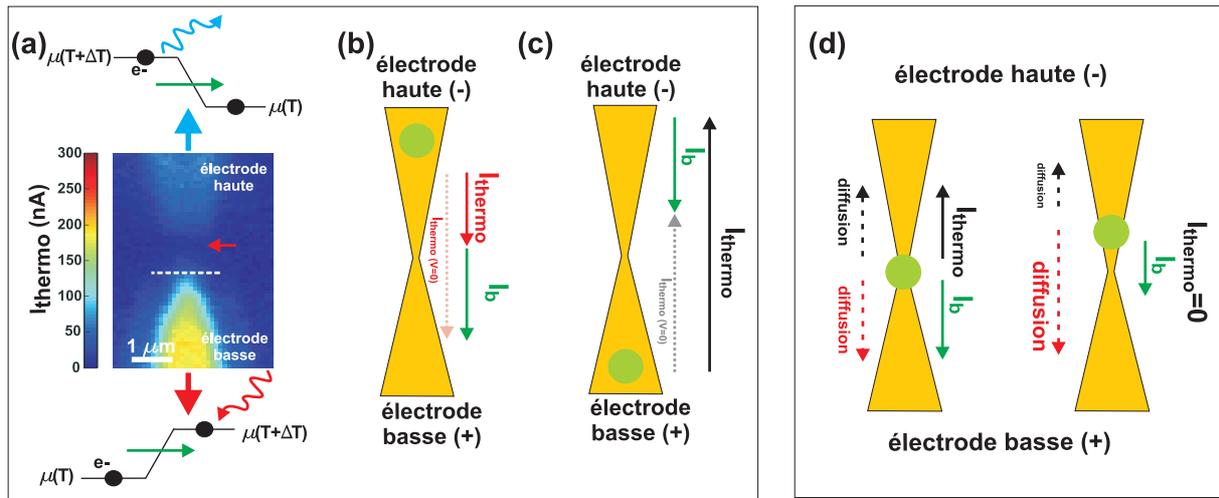


FIGURE 2.7 – (a) Cartographie I_{thermo} lorsque $V_b = 9$ mV. Le courant I_b provoque un refroidissement de la constriction lorsque le laser est sur l'électrode haute et un échauffement lorsque l'électrode basse est éclairée. (b-d) Bilan de tous les courants parcourant la constriction connectée lorsque $V_b > 0$, pour différentes positions d'excitation (rond vert). Le courant en pointillés rouge représente le courant de diffusion créé par le gradient de température en l'absence de courant I_b . Le courant I_b induit une diminution ou une augmentation du signal I_{thermo} .

courant I_b continue donc à chauffer l'électrode basse, le gradient de température est plus important et le courant de diffusion I_{thermo} augmente. La Fig. 2.7(c) montre l'ensemble des courants circulant à travers la constriction lors de l'excitation de l'électrode basse. Le courant I_b circule dans le sens opposé à la diffusion thermique des électrons. Le courant I_{thermo} mesuré est alors plus important qu'à tension nulle puisqu'il doit "compenser" le courant I_b .

La variation de ± 50 nA sur le courant thermo-induit pour $V_b = 9$ mV (diminution pour l'électrode haute et augmentation pour l'électrode basse) est symétrique puisque la quantité d'énergie perdue par les électrons dans le sens haut-bas est la même que la quantité d'énergie gagnée dans le sens bas-haut. Nous avons observé toutefois un décalage de la zone excitée induisant un courant thermo-induit nul et un déphasage ϕ de 180° (Fig. 2.4(c-d)). A tension nulle, l'illumination du centre de la constriction provoque la création de deux courants de diffusion égaux et de sens opposés schématisés sur la Fig. 2.7(d). Ces courants sont issus d'une accumulation symétrique des électrons sur les électrodes haute et basse.

Lorsque nous appliquons une tension V_b positive, le courant I_b circulant du haut vers le bas ne participe à la diffusion des électrons que sur l'électrode basse. Le courant I_b est alors dans le sens opposé au courant de diffusion allant du centre à l'électrode haute et un courant I_{thermo} est mesuré. Il existe alors une position d'excitation décentrée pour laquelle le courant I_{thermo} est égal à 0. L'excitation d'un point décalé vers l'électrode haute induit deux courants de diffusion opposés et asymétriques. Le courant I_b participe alors au ré-équilibre des électrons le long de la constriction et aucun courant I_{thermo} n'est mesuré.

Nous avons par la suite observé l'évolution du courant thermo-induit pour des tensions

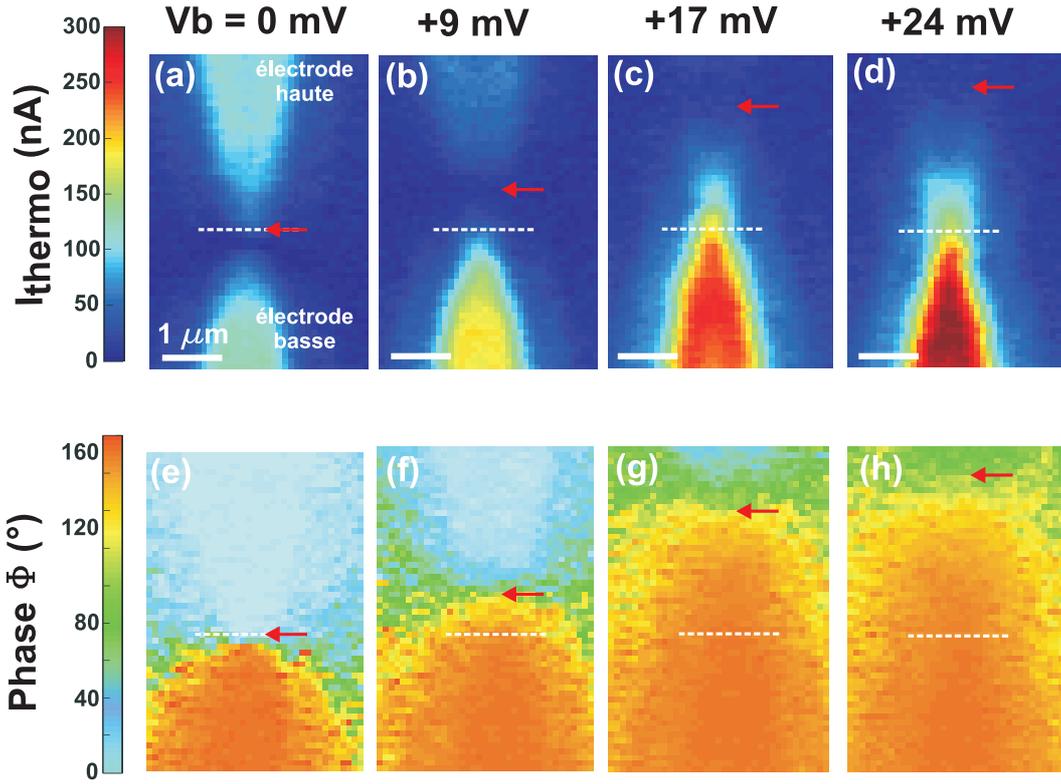


FIGURE 2.8 – (a)-(d) Cartographies du signal I_{thermo} pour une puissance laser fixée à 468 kW cm^{-2} enregistrées lorsque différentes tensions V_b positives sont appliquées à la constriction. La flèche rouge indique la zone excitée induisant un courant I_{thermo} nul. La ligne en pointillés indique la position de la constriction. (e)-(h) Cartographies du signal ϕ enregistrées simultanément aux cartographies (a)-(d). La variation de ϕ entre les deux électrodes est de 180° lorsque $V_b = 0$ et de 90° lorsque $V_b = +24 \text{ mV}$.

V_b appliquées plus importantes. Les cartographies R , I_{thermo} et ϕ ont été enregistrées pour chaque tension V_b appliquée à la constriction. Les Fig. 2.8(a-d) présentent les cartographies I_{thermo} pour l'application d'une tension V_b positive croissante. Comme nous venons de le démontrer, nous observons une diminution du courant thermo-induit lorsque le laser est focalisé sur l'électrode haute tandis que l'excitation de l'électrode basse provoque une augmentation de ce courant. Lorsque $V_b = 24 \text{ mV}$, le courant thermo-induit en diminution sur l'électrode haute atteint une valeur nulle (Fig. 2.8(d)) tandis que le courant I_{thermo} mesuré sur l'électrode basse est deux fois supérieur à la valeur enregistrée à $V_b = 0$. L'évolution de la phase ϕ en fonction de la position du laser pour $V_b = 24 \text{ mV}$ indique un déphasage de 90° entre les courants issus de chaque électrode (Fig. 2.8(e-h)). Dans ce cas de figure, l'Eq. 4.11 décrivant la sortie ϕ de la détection synchrone devient :

$$\phi = \arctan \frac{Y}{X} = \frac{\pi}{2} \quad (2.10)$$

L'unique solution à cette équation est alors $\frac{Y}{X} = \pm\infty$ et donc $X = 0$. La relation $X = S \cos \frac{\pi}{2}$ (Eq. 2.5) indique alors que l'amplitude S , proportionnelle au courant thermo-induit, est nécessairement nulle. L'application d'une certaine tension V_b à la constriction entraîne donc une annulation du courant de diffusion généré par le gradient de température. Cette tension d'annulation est nommée V_T pour la suite de ce chapitre.

Lorsque le laser est focalisé sur l'électrode haute, la tension V_T implique la circulation d'un courant I_b suffisant pour réaliser la compensation totale du courant de diffusion. Le courant I_b contribue alors au refroidissement total de l'électrode haute et aucun courant I_{thermo} n'est mesuré. Réciproquement, lorsque le laser est focalisé sur l'électrode basse, la quantité d'énergie précédemment "évacuée" par le courant I_b est dans ce cas absorbée par l'électrode basse. Le courant I_b contribue à l'échauffement de l'électrode basse créé par le laser et nous mesurons ainsi un courant I_{thermo} égal à deux fois la valeur enregistrée à $V_b = 0$ (Fig. 2.9(a)).

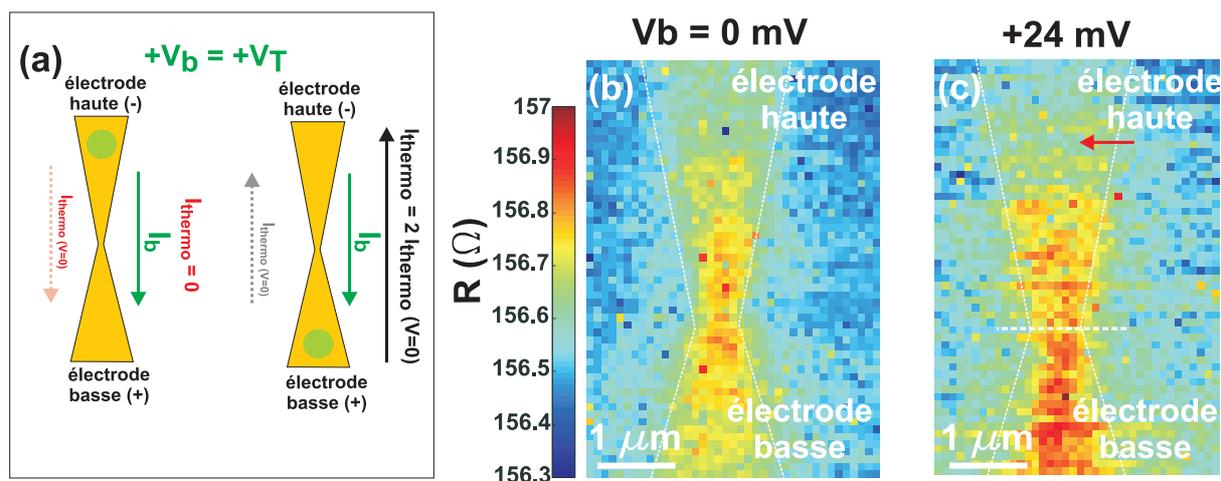


FIGURE 2.9 – (a) Bilan de tous les courants parcourant la constriction lorsque $V_b = V_T$ en fonction de l'électrode excitée. Le rond vert indique la position du laser. (b-c) Cartographies R enregistrées simultanément aux cartographies I_{thermo} et ϕ pour $V_b = 0$ et $V_b = 24$ mV. La flèche rouge indique le déphasage de 90° observé sur la cartographie I_{thermo} .

Si le courant I_b favorise le refroidissement ou l'échauffement de la constriction, les variations de température doivent nécessairement impacter la résistance R de la constriction. Nous avons donc observé l'évolution des cartographies R avec la tension V_b . Les cartographies R , enregistrées simultanément aux cartographies I_{thermo} et Φ sont présentées aux Fig. 2.9(b-c) pour une tension nulle et lorsque $V_b = V_T$. La résistance mesurée à tension nulle en fonction de la position du laser apparaît symétrique par rapport au centre de la constriction. Nous pouvons donc considérer que la variation de température induite par l'excitation optique est équivalente pour chaque électrode, confirmant l'effet Seebeck observé précédemment. L'excitation du centre induit une élévation plus importante en raison de la réduction de la largeur de la constriction et donc de l'échauffement produit. A $V_b = V_T$, nous obtenons une cartographie R très différente de la précédente. Le signal R mesuré n'est plus symétrique par rapport au centre de la constriction et nous relevons cette fois une résistance maximale pour l'excitation de l'électrode basse. Cette variation signifie que la température générée par le laser est plus importante lorsque celui-ci est focalisé sur l'électrode basse. Le courant I_b , circulant dans le même sens que le gradient de température, contribue donc à cet échauffement par effet Thomson comme nous avons pu le démontré sur la Fig. 2.8(d).

Réciproquement, le refroidissement de la constriction lorsque le laser est focalisé sur l'élec-

trode haute induit un contraste moins prononcé sur la cartographie R .

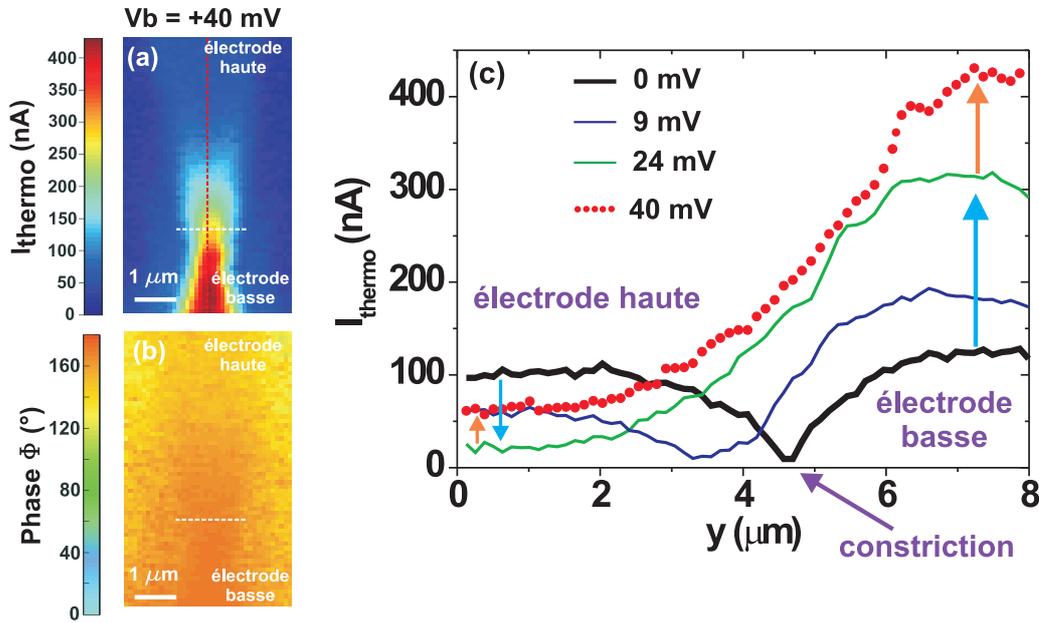


FIGURE 2.10 – (a) Coupes longitudinales des cartographies I_{thermo} enregistrées pour différentes tensions V_b appliquées. La courbe en pointillés rouge représente l'évolution du courant thermo-induit le long de la structure lorsque $V_b \gg V_T$. (b-c) Évolution des signaux I_{thermo} et Φ lorsque la tension V_b devient très supérieure à la tension V_T .

Nous avons ensuite observé l'évolution du courant thermo-induit lorsque la tension appliquée excède la tension d'annulation V_T . Une tension $V_b = 40$ mV a donc été appliquée à la constriction et la cartographie I_{thermo} est présentée à la Fig. 2.10(a).

Nous mesurons un courant I_{thermo} de 450 nA lorsque le laser est focalisé sur l'électrode basse, soit un courant 1,5 fois plus grand que celui enregistré à V_T . Nous observons également, que l'excitation de l'électrode haute induit à nouveau un courant I_{thermo} . Il n'existe alors pas de position d'illumination associée à un courant I_{thermo} nul. La cartographie ϕ (Fig. 2.10(b)) révèle une phase constante quelque soit la position du laser. Le courant thermo-induit conserve ainsi sa polarité quelque soit l'électrode excitée.

La Fig. 2.10(c) montre les coupes longitudinales réalisées à partir des cartographies I_{thermo} enregistrées pour les différentes tensions V_b appliquées au cours de cette étude. Ces coupes confirment que l'excitation de l'électrode haute induit un courant I_{thermo} tendant à diminuer avec la tension appliquée tandis que l'excitation de l'électrode basse induit un courant croissant avec V_b (flèches bleues). Le décalage spatial de l'annulation du courant thermo-induit le long de la constriction, est également visible.

Lorsque la tension appliquée excède la tension $V_T = 24$ mV (courbe rouge en pointillée), l'évolution du courant thermo-induit pour l'excitation de l'électrode haute s'inverse tandis que le courant I_{thermo} mesuré pour l'excitation de l'électrode basse continue d'augmenter (flèches oranges). Au delà de V_T , les deux courants thermo-induits augmentent et il n'existe plus de position d'excitation induisant un thermo-courant nul.

Nous pouvons faire l'hypothèse que cette évolution croissante du courant thermo-induit, indépendamment de la direction du gradient de température peut être attribuée à l'effet Joule généré par le courant extérieur traversant la structure. Dès lors qu'une tension V_b est

appliquée à la constriction, celle-ci s'échauffe par effet Joule avec une puissance thermique telle que $P = R \times I_b^2$.

A faibles tensions, cet échauffement peut être négligé, nous permettant ainsi d'observer l'effet Thomson. Lorsque le courant extérieur excède la quantité de courant contribuant efficacement au refroidissement de l'électrode, la structure chauffe de manière globale par effet Joule, induisant une augmentation des deux courants thermo-induits. L'asymétrie des courants I_{thermo} générés par l'excitation des deux électrodes est toutefois préservée, l'effet Joule n'impactant pas le sens du gradient de température et le sens du courant extérieur.

L'impact de la température générée par l'effet Joule sur les propriétés optiques de la constriction est également à considérer. Les variations des propriétés optiques du métal entraînent nécessairement une variation de l'absorption et donc du courant de diffusion mesuré au travers de I_{thermo} . De récents travaux indiquent que la fonction diélectrique de films minces en or tend à varier significativement avec la température [87]. L'interprétation du courant I_{thermo} mesuré pour des tensions V_b plus élevées est donc plus complexe et nécessiterait une étude plus approfondie.

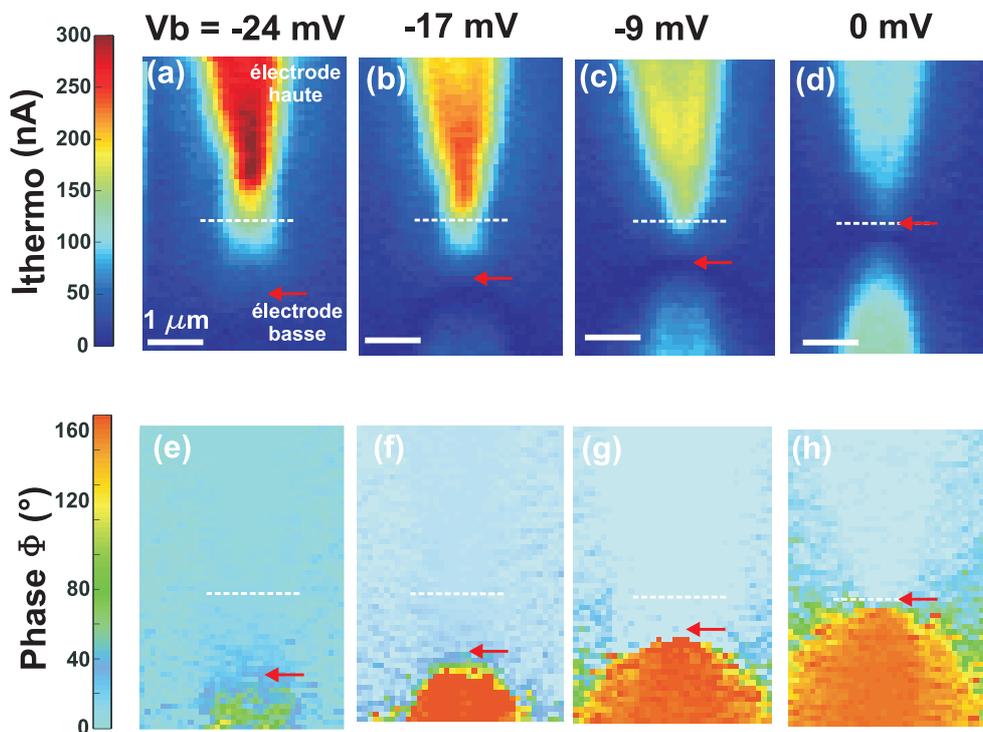


FIGURE 2.11 – (a)-(d) Cartographies du signal I_{thermo} pour une puissance laser fixée à 468 kW cm^{-2} enregistré lorsque différentes tensions V_b négatives sont appliquées à la constriction. La flèche rouge indique la zone excitée n'induisant pas de thermo-courant. La ligne en pointillés indique la position de la constriction. (e)-(h) Cartographies du signal ϕ enregistrées simultanément aux cartographies (a)-(d). La variation de ϕ entre les deux électrodes est de 180° lorsque $V_b = 0$ et de 90° lorsque $V_b = -24 \text{ mV}$.

Nous avons finalement réalisé la même étude avec des tensions V_b négatives afin de vérifier la réciprocité du phénomène observé précédemment. Les cartographies I_{thermo} et ϕ présentées sur la Fig. 2.11 indiquent une évolution similaire mais inversée du courant thermo-induit. La diminution de I_{thermo} est cette fois observée pour l'excitation de l'élec-

trode basse avec un décalage du changement de phase vers le bas. L'annulation du courant I_{thermo} est obtenue pour $-V_T = -24$ mV.

2.4 Évolution de la tension V_T avec la résistance de la constriction

Afin de déterminer l'évolution de la tension V_T avec la résistance des constriction, nous avons réalisé une mesure de la résistance en 4 points des nanostructures. Les mesures décrites précédemment ont en effet été réalisées en configuration "2 points", le balayage de l'échantillon dans la région focale du laser n'étant pas réalisable en configuration "4 points".

La tension V_T mesurée ne correspond donc pas à la tension effective appliquée à la constriction mais à la tension globale appliquée à l'ensemble du dispositif comprenant les contacts électriques.

Nous avons réalisé le suivi des cartographies I_{thermo} et Φ pour différentes constriction dont la résistance mesurée préalablement en 4 points varie entre 9 et 20 Ω . La tension V_T obtenue pour chaque dispositif a été identifiée par l'observation de l'extinction du signal I_{thermo} sur l'une des électrodes excitées accompagnée d'un déphasage du signal de 90° entre les électrodes. Nous avons ensuite recalculé cette tension V_T afin de connaître la tension effective appliquée à la constriction telle que $V_T^{effective} = R_{4points} \times I_b$.

La tension $V_T^{effective}$ obtenue pour chaque nanostructure excitée par un faisceau laser d'intensité lumineuse fixe est présentée à la Fig. 2.12. L'évolution linéaire de cette tension d'annulation en fonction de la résistance de la structure excitée (loi d'Ohm), confirme que le courant de diffusion généré par le gradient de température dépend essentiellement de la variation de température et donc de l'intensité laser.

Cependant, cette variation de température peut être impactée par d'autres paramètres comme la géométrie de la constriction, qui elle-même modifie la résistance de la structure. Un changement des dimensions de la constriction ou de sa géométrie est alors susceptible de modifier l'absorption et donc la température générée. L'évolution linéaire de la courbe $V_T^{effective} = f(R)$ présentée ici nous permet de faire l'hypothèse que la gamme de résistance observée est suffisamment faible pour considérer l'absorption constante et donc un gradient de température identique pour chaque structure. L'excitation de structures métalliques présentant des résistances plus grandes peut toutefois induire un courant I_{thermo} ne suivant pas cette évolution linéaire.

La pente de la courbe $V_T^{effective} = f(R)$ indique que le courant extérieur I_b permettant d'annuler le courant de diffusion créé par le gradient de température est égal à 291 μA .

Ce courant apparaît donc beaucoup plus important que le courant de diffusion mesuré avec ou sans détection synchrone à tension nulle, soit 150 nA. Nous pouvons faire l'hypothèse que seule une petite fraction du courant I_b participe à la diffusion des électrons correspondant au courant Seebeck. Un courant I_b de 291 μA est alors nécessaire pour refroidir la constriction et compenser un courant de diffusion de 150 nA. Cette hypothèse confirme le faible coefficient Seebeck lié au métaux en raison d'un faible rapport entre le nombre d'électrons impliqués dans l'excitation thermique du matériau et contribuant au courant de diffusion, par rapport au nombre d'électrons contribuant au courant de conduction de retour.

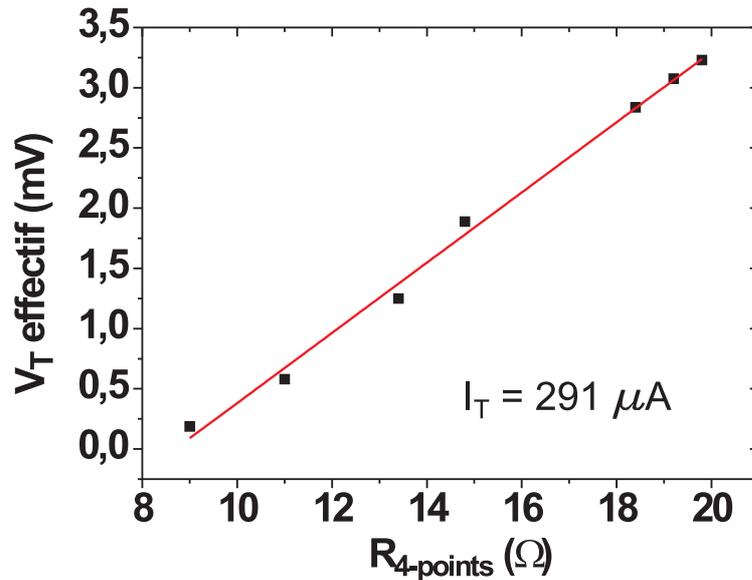


FIGURE 2.12 – Évolution de la tension d'annulation $V_T^{effective}$ en fonction de la résistance de la structure métallique mesurée en configuration "4 points".

2.5 Évolution de la tension V_T avec l'intensité laser moyenne

La tension d'annulation V_T dépend de la température appliquée à la constriction. Nous avons donc utilisé différentes intensités laser afin d'augmenter le gradient de température. Nous avons choisi un laser continu afin de ne pas détériorer la constriction métallique. Une évolution linéaire de la tension V_T en fonction de la variation de température et donc de l'intensité laser est attendue (Eq. 2.3).

Nous avons identifié la tension V_T pour chaque intensité laser par l'observation de l'extinction du signal I_{thermo} sur l'une des électrodes excitées accompagnée d'un déphasage du signal de 90° entre les électrodes. Nous avons choisi une dizaine d'intensités laser sur une gamme comprise entre 180 kW cm^{-2} et 1400 kW cm^{-2} . En dépit de nos attentes, la tension V_T déterminée s'est avérée constante quelque soit l'intensité laser appliquée. Afin de comprendre ce résultat nous avons souhaité quantifier la variation de température sur la gamme d'intensités utilisées.

Nous avons mesuré une variation $\Delta R^{min} = 0,3 \text{ } \Omega$ pour la plus faible intensité lumineuse permettant l'observation d'un courant I_{thermo} au dessus du bruit de mesure ainsi qu'une variation $\Delta R^{max} = 0,7 \text{ } \Omega$ pour l'intensité laser utilisée la plus grande. Ces ΔR^{min} et ΔR^{max} correspondent, d'après la calibration présentée à la Fig. 2.13, à des températures globales de la constriction de 10 K et 23,3 K, respectivement. Comme détaillé dans le chapitre précédent, nous avons calculé numériquement l'élévation de température locale créée par le faisceau laser en nous basant sur ces variations de températures globales. Nous avons donc modélisé la constriction et placé la source de chaleur à $2 \text{ } \mu\text{m}$ du centre de la constriction, soit la zone correspondant à l'inversion de phase sur la Fig. 2.11(e). La tension de transition V_T dépend en effet de la variation de

température à cette position. Nous obtenons donc une variation $\Delta T^{local,min} = 22,9$ K et une variation $\Delta T^{local,max} = 53,5$ K au niveau de la source de chaleur (Fig. 2.13(b)).

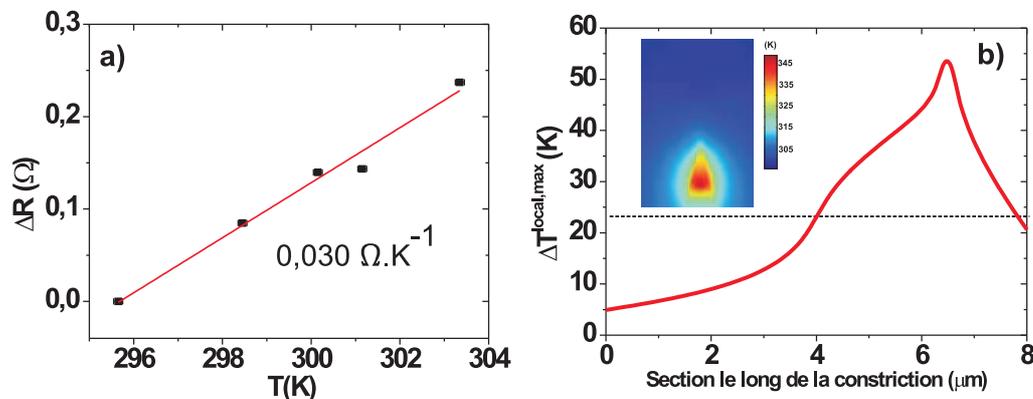


FIGURE 2.13 – (a) Calibration Résistance-Température pour les constriction. Le coefficient $\frac{dR}{dT}$ obtenu est de $0,03 \Omega.K^{-1}$. (b) Gradient de température le long de la constriction calculé numériquement lorsque la source de chaleur modélisant le faisceau laser est placée sur l'électrode basse. Ce gradient correspond à une température globale de $23,3$ K (ligne en pointillés), la variation de température pour l'intensité laser la plus grande.

Nous allons donc déterminer quelle variation de la tension V_T devrait être observée sur cette gamme d'intensités.

Pour exemple, considérons un élément métallique homogène soumis à un gradient de température. Les électrons de conduction du métal possèdent une énergie de l'ordre de $k_b T$, avec k_b la constante de Boltzmann et T la température. A faible intensité laser, la température de l'électrode excitée est de $296 \text{ K} + \Delta T^{local,min}$, soit $318,9$ K. L'énergie des électrons est telle que :

$$E_{min} = k_b \times T = k_b \times 318,9 = 27,5 \text{ meV} \quad (2.11)$$

Avec $k_b = 8,61733 \cdot 10^{-5}$ en eV.K^{-1} .

A forte intensité laser, la température de l'électrode s'élève à $296 \text{ K} + \Delta T_{max}$, soit $349,5$ K et la nouvelle énergie des électrons est telle que :

$$E_{max} = k_b \times T = k_b \times 349,5 = 30,1 \text{ meV} \quad (2.12)$$

La variation que nous devrions observer sur la tension V_T entre la plus faible et la plus forte intensité laser est alors telle que :

$$\frac{E_{max}}{e} - \frac{E_{min}}{e} = 2,6 \text{ mV} \quad (2.13)$$

Cette variation est alors proche la limite de résolution de notre mesure (au millivolt près), il est alors difficile d'observer une variation significative de la tension V_T traduisant le courant de conduction parcourant la constriction, en fonction de l'intensité laser. Seule la mesure du courant Seebeck à tension nulle en fonction de l'intensité laser permet de déterminer l'évolution du courant thermo-induit avec la température (Fig. 2.2)

2.6 Mesure d'un courant thermo-induit sur une micro-piste métallique de section constante

Les effets thermo-électriques apparaissent généralement en présence d'un contact formé entre deux métaux de nature différente. La tension thermo-électrique Seebeck ou l'échauffement/refroidissement liés aux effets Peltier ou Thomson provient alors directement de la différence des coefficients thermoélectriques α , π et τ entre les deux métaux.

Les expériences réalisées au cours de ce chapitre montrent que ces effets peuvent également survenir dans un matériau homogène mais présentant une discontinuité de sa section. Szakmany *et al.* ont ainsi développé un thermocouple formé d'un nanofil métallique composé de segments de différentes largeurs [79]. Ils ont démontré que les coefficients Seebeck des films minces ou des nanofils pouvaient être beaucoup plus faibles que les coefficients mesurés à l'échelle macroscopique [81, 88, 89] et que cette dépendance en taille pouvait être attribuée à la diffusion des électrons avec les interfaces de la nanostructure, influençant directement la distribution de Fermi-Dirac [90–92]. Les coefficients de Seebeck mesurés par Szakmany *et al.* sont donc des coefficients relatifs dépendant uniquement de la variation de largeur entre deux sections chauffées.

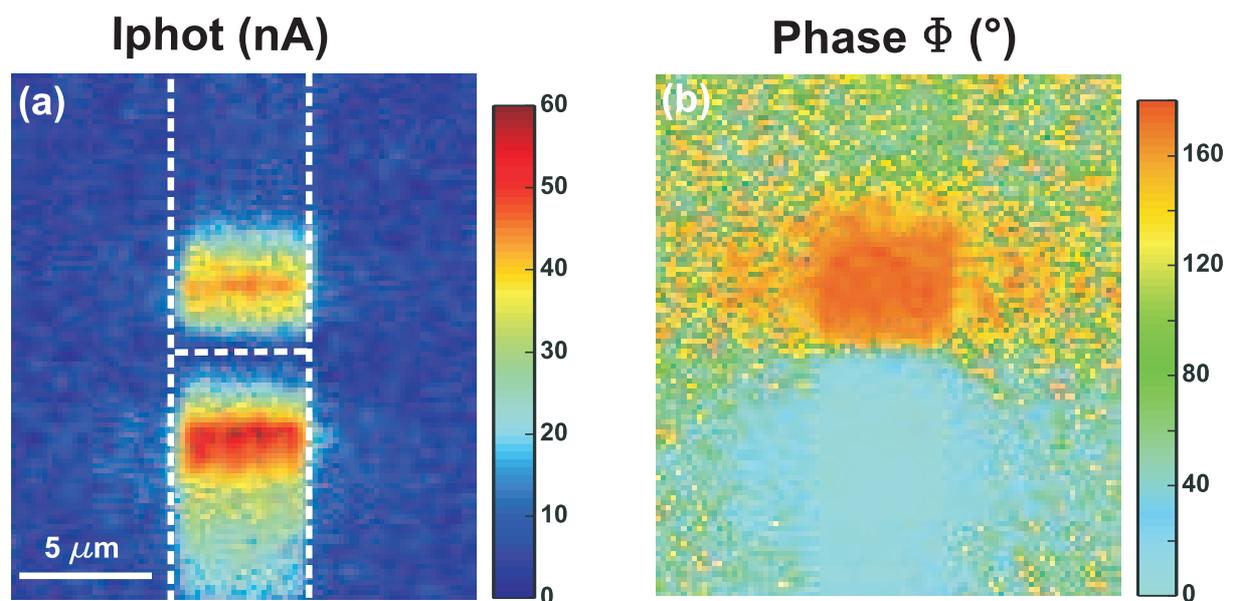


FIGURE 2.14 – (a) Cartographie I_{thermo} enregistrée pour l'excitation d'une bande métallique microscopique de section constante. (b) Cartographie de la phase du courant I_{thermo} enregistrée simultanément.

Les mesures précédentes ont été reproduites sur une micro-piste métallique de section constante. Nous avons donc élaboré une bande de $5 \mu\text{m}$ de large et de $70 \mu\text{m}$ de long par lithographie électronique. La connexion électronique est effectuée à l'aide d'électrodes macroscopiques réalisées par lithographie UV.

La Fig. 2.14(a) représente l'évolution du signal I_{thermo} en fonction de la position du faisceau laser. La fenêtre de balayage est centrée sur le milieu de la bande métallique, les traits en pointillés blancs délimitant les bords de la structure ainsi que l'axe de symétrie transversal de la bande. De la même manière que précédemment, l'excitation du centre de la structure n'induit pas de thermo-courant et un déphasage de 180° entre les courants générés pour

l'excitation de la partie haute et de la partie basse de la bande (Fig. 2.14(b)). La création d'un courant thermo-induit est effective pour l'excitation des zones situées de part et d'autre du centre. L'éloignement de l'excitation optique par rapport au milieu de la bande entraîne une diminution du courant thermo-induit.

La présence d'une discontinuité géométrique n'est donc pas indispensable à l'établissement d'une tension Seebeck mais résulte de sa symétrie. Lorsque la laser est positionné au centre exacte de la structure, deux gradients de température égaux et de signes opposés sont créés, entraînant ainsi deux courants de diffusion également opposés qui se compensent. Lorsque l'excitation optique se décale, l'un des gradients de température provoque un courant de diffusion plus important que l'autre et une tension thermo-électrique s'établit.

2.7 Mesure d'un courant thermo-induit pour une excitation optique déportée

Nous avons démontré au chapitre 1 que l'excitation optique de structures métalliques résonantes amène à un échauffement plus important que lors de l'excitation directe du nanofil connecté. Nous avons réalisé une mesure du courant thermo-induit à distance grâce au pompage optique de nanodisques disposés en périphérie d'un nanofil connecté électriquement.

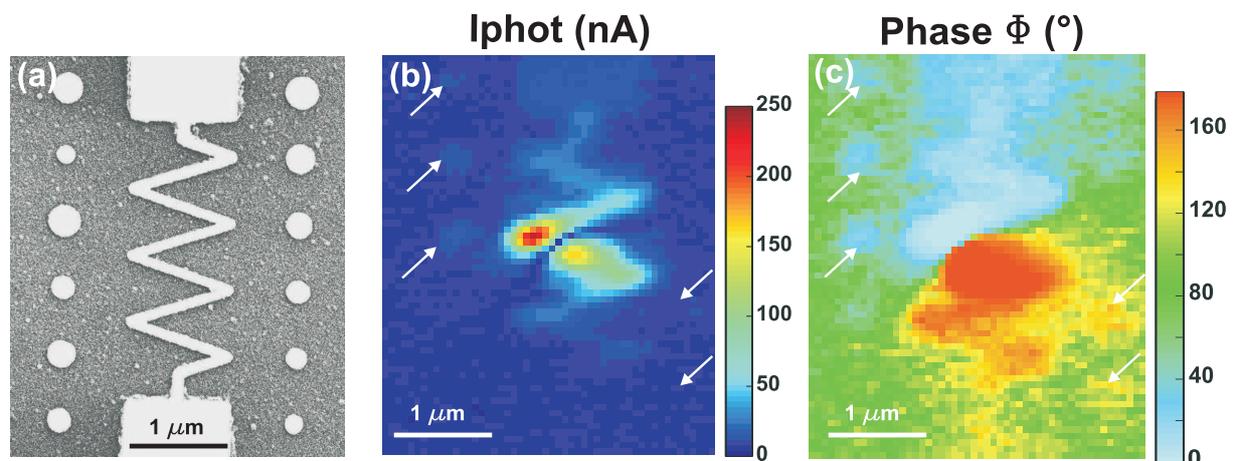


FIGURE 2.15 – (a) Image MEB de nanodisques en or lithographiés en périphérie d'un nanofil. (b)(c) Cartographies du courant thermo-induit et de sa phase pour une excitation optique déportée.

Nous avons choisi un nanofil de 7 μm de long afin d'obtenir une résistance plus élevée. L'augmentation de la résistance induit en effet une sensibilité plus importante à la température [42]. Le nanofil a été dessiné en zig-zag afin de réduire au maximum la zone de balayage laser et donc le temps de formation des images confocales (Fig. 2.15(a)).

Les cartographies de courant thermo-induit I_{thermo} et de sa phase ϕ enregistrées à tension nulle sont représentées à la Fig. 2.15(b-c). Nous observons, comme précédemment, que l'excitation du centre de la structure n'induit pas de courant I_{thermo} et que cette zone correspond également à un déphasage du signal de 180 degrés. Ainsi, le courant I_{thermo} généré par l'excitation de la partie haute du nanofil est de signe opposé au courant thermo-induit généré par l'excitation de la partie basse du nanofil.

Le courant I_{thermo} créé de part et d'autre du centre de la structure est maximal et à tendance à diminuer lorsque l'excitation optique s'éloigne de cette zone [93]. L'excitation optique des nanodisques induit également la génération d'un courant thermo-induit de quelque dizaines de nA généré grâce à transfert thermique à travers le substrat de verre (flèches blanches). La phase ϕ du signal I_{thermo} pour l'excitation des nanodisques suit la phase du signal I_{thermo} généré pour l'excitation de chaque partie du nanofil. Le signe du courant thermo-induit est donc choisi en fonction de la position de la source de chaleur déportée.

2.8 Conclusion

Une étude des différents effets thermo-électriques survenant au cours de l'adressage optique de constriction métalliques connectées électriquement a été réalisée. Lorsque l'excitation optique et donc l'échauffement est localisé, un gradient de température est créé entre la zone éclairée et une zone plus éloignée de la constriction. Nous avons ainsi démontré que le pompage optique de ces constriction induit un échauffement suffisant pour générer des courants thermo-électriques de quelques centaines de nA. Ces effets ne sont pas forcément liés à la présence de jonctions entre métaux de différentes natures et peuvent survenir au sein d'un métal présentant des discontinuités géométriques ou une excitation asymétrique.

Nous avons également démontré que la combinaison d'une excitation optique et électrique d'un dispositif connecté affecte le courant thermo-électrique généré par le laser et provoque un échauffement ou un refroidissement de la structure métallique selon le sens du flux de charges imposé au matériau.

Ces effets thermo-électriques surviennent également pour une excitation optique distante induisant un transport de chaleur à travers le substrat jusqu'à la structure connectée.

Le courant thermo-induit, issu du gradient de température, est donc un facteur à considérer lors de l'étude de dispositifs électroniques adressés optiquement, comme les rectennas présentées plus tard dans ce manuscrit. De nombreux travaux impliquant la mesure d'un courant photo-assisté au sein d'un système partiellement ou totalement métallique ne tiennent pas compte des effets thermo-électriques [20, 94–97]. Une augmentation importante du coefficient Seebeck a pourtant été démontrée dernièrement lorsque le transport électronique de la structure excitée devient balistique ou même tunnel [93, 98–100]. L'excitation optique des dispositifs électro-plasmoniques est alors susceptible d'induire un courant supplémentaire d'origine thermique, avec des caractéristiques temporelles différentes de celles recherchées.

Chapitre 3

De la piste métallique à la rectenna optique : formation d'une jonction sub-nanométrique

3.1 Introduction

Le terme rectenna est issu de l'expression anglaise "rectifying antenna" signifiant antenne redresseuse. Une rectenna optique est composée de deux électrodes métalliques séparées par une jonction tunnel à la caractéristique non-linéaire, jouant le rôle à la fois d'antenne optique et de système redresseur.

Les antennes optiques couplées sont des éléments clés pour le contrôle de l'interaction lumière/matière à l'échelle du nanomètre. Cette interaction électromagnétique est alors exaltée au sein des rectennas, amenant à une concentration du champ dans l'interstice [101]. Néanmoins, lorsque la jonction devient comparable à la distance inter-atomique les effets quantiques sont prépondérants [102, 103]. Les modèles incluant les effets quantiques appliqués aux antennes fortement couplées comme les rectennas prédisent une saturation de l'amplification du champ électromagnétique suivie, pour des interstices plus petits encore, d'une réduction drastique de l'intensité du champ par écrantage [104–106]. L'exaltation du champ électromagnétique peut également être limitée par les effets non-linéaires créés dans des conditions d'excitation intenses [107].

La rectification du champ électromagnétique est conditionnée par la caractéristique non-linéaire liant le potentiel appliqué et le courant tunnel traversant la barrière [22, 73]. L'établissement d'un courant tunnel traversant la rectenna nécessite ainsi une distance de séparation extrêmement petite, proche de la distance inter-atomique [108, 109].

Les techniques de nanofabrication classiques telles que la lithographie par faisceau d'électrons ou par faisceau d'ions focalisé ne permettant pas d'obtenir de tels interstices, nous avons développé une autre voie de fabrication : l'électromigration. Cette méthode provoque un déplacement des atomes métalliques sous l'action d'un flux d'électrons important [110–112] et mène à la rupture de nanostructures métalliques telles que les nanofils ou les constriction étudiées précédemment. L'électromigration fut découverte pour la première fois en 1861 [113] par M. Gérardin mais ce n'est qu'en 1914 qu'une explication fut proposée par F. Skaupy [114]. Elle suscite un intérêt grandissant à la fin des années 1960 avec l'émergence des premiers circuits imprimés. La rupture fréquente des pistes en aluminium des circuits électroniques [115] est alors reliée à ce phénomène physique. En 1967, J.R.

Black propose un modèle mathématique estimant le temps moyen jusqu'à la défaillance d'un circuit microélectronique [116]. Au cours des années 1970, la plupart des concepts physiques associés à l'électromigration sont identifiés et les effets de certains paramètres comme la température ou la rugosité de surface sont démontrés expérimentalement. A la fin des années 1990, l'idée d'utiliser ce phénomène néfaste pour la microélectronique émerge dans le domaine de l'électronique moléculaire. La jonction atomique créée entre deux électrodes métalliques accueille alors une molécule [117–120] ou une particule métallique [111, 121]. Le but étant de déterminer les caractéristiques du transport électronique de l'élément connecté. Les études détaillant la fabrication de ces transistors moléculaires indiquent que le contrôle des différents paramètres de l'électromigration (température, densité de courant) est crucial afin d'obtenir une brisure atomique contrôlée.

Au cours de ce chapitre nous aborderons les différentes méthodes d'électromigration utilisées sur les nanofils et les constriction décrites dans les chapitres précédents. Un suivi de l'avancée de l'électromigration sera réalisé par imagerie confocale, où les points de rupture sont identifiables grâce à l'exaltation des réponses optiques non-linéaires (SHG et PNL). Une étude des caractéristiques électroniques des nanojonctions après électromigration est également menée.

3.2 Mécanisme de l'électromigration

Lorsqu'un élément métallique est soumis à une densité de courant importante, la quantité de mouvement cédée par les électrons aux atomes lors des collisions devient alors suffisante pour les déplacer. Un film mince métallique soumis à une densité de courant de l'ordre de 10^8 A cm⁻² est le siège de deux forces contraires \vec{F}_d et $\vec{F}_{\phi e^-}$ représentées à la Fig. 3.1(a). La force \vec{F}_d est une force électrostatique provenant du champ électrique extérieur agissant sur les ions métalliques tandis que la force $\vec{F}_{\phi e^-}$ résulte d'un transfert de moment cinétique entre les atomes et les porteurs de charges lors de leur collision. La force associée à l'électromigration, composée de ces deux contributions et dépendante du champ \vec{E} appliqué est décrite par la relation suivante [122, 123] :

$$\vec{F}_{EM} = \vec{F}_d + \vec{F}_{\phi e^-} = Z^* e \vec{E} \quad (3.1)$$

avec e la charge d'un électron et Z^* le nombre de charges effectives ($Z^* = Z_d + Z_{\phi e^-}$).

Au cours du processus d'électromigration, les changements morphologiques du nanofil induisent une modification de ses propriétés de conduction. Le mode de déplacement des électrons dans le métal dépend essentiellement de leur libre parcours moyen Λ_e . Cette longueur définit la distance moyenne parcourue par un électron entre deux collisions.

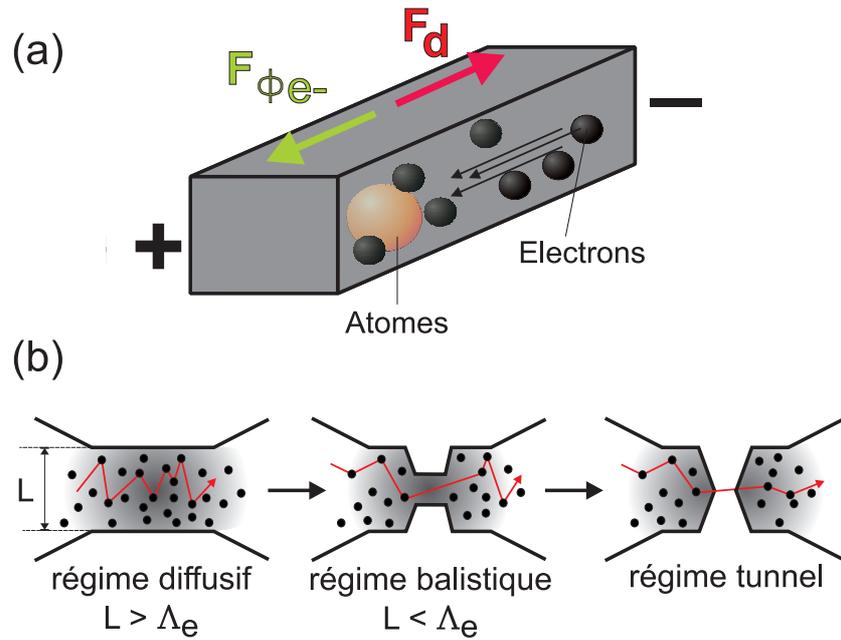


FIGURE 3.1 – (a) Schéma représentant les forces impliquées dans le mécanisme d'électromigration. La force $F_{\phi e^-}$ résulte du transfert de moment cinétique entre les atomes et les électrons tandis que la force F_d provient du champ électrique agissant sur les ions métalliques. (b) Description des différentes étapes de l'électromigration. Les porteurs de charges se déplacent dans un premier temps en régime diffusif puis les électrons entrent en régime balistique lorsque le nanofil s'amincit et en régime tunnel après la rupture.

Lorsque toutes les dimensions du nanofil sont supérieures à Λ_e , le transport électronique est dans un régime de conduction diffusif. Ainsi, le courant traversant le nanofil dépend du nombre de collisions inélastiques entre électrons et est régi par la loi d'Ohm (Fig. 3.1(b)). A partir d'une certaine densité de courant, le moment transféré par les électrons provoque un déplacement de matière. Le nanofil s'amincit jusqu'à ce que l'une de ses dimensions devienne inférieure à Λ_e . Les électrons entrent alors en régime de transport balistique. Le système se comporte comme un guide d'onde électronique comprenant différents canaux de conduction. La conductance du nanofil dépend d'un coefficient de transmission T_n , correspondant à la probabilité qu'un électron soit transmis par le n-ième canal de conduction tel que :

$$G = G_0 \sum_{n=0}^N T_n \quad (3.2)$$

Avec $G_0 = \frac{2e^2}{h} = 7,748.10^{-5}$ S, le quantum de conductance correspondant à la conductance d'un seul canal.

L'amincissement du nanofil progresse ensuite jusqu'à sa rupture, formant ainsi une nanojonction. Si cette jonction est suffisamment fine, les électrons sont alors susceptibles de transiter d'une électrode à l'autre et le système entre en régime de conduction tunnel.

Une fois l'électromigration enclenchée, le processus s'auto-entretient même sans l'apport d'énergie externe, autre que l'agitation thermique. Cette conséquence a été démontrée par Heersche *et al.* avec l'observation *in situ* de la formation d'une jonction

électromigrée à l'aide d'une microscopie électronique en transmission [124]. L'initiation de l'électromigration est essentiellement due à l'importante élévation de température dissipée par effet Joule, induite par la densité de courant parcourant le métal. La température locale du nanofil nécessaire à l'amorçage irréversible de l'électromigration est située aux alentours de 400 K [112, 125, 126]. Cette valeur est indépendante de la température de l'environnement du nanofil. Après l'initiation de l'électromigration la température du nanofil continue à augmenter. En effet, lorsque l'amincissement du nanofil s'initie, la densité de courant, et donc la chaleur dissipée par effet Joule, augmente fortement jusqu'à atteindre une valeur comparable à la température de fusion du métal. La température dissipée par effet Joule mène à une brisure catastrophique, souvent très large et pouvant contenir des résidus inter-électrodes [111, 120].

Lors de l'électromigration d'un nanofil métallique, la localisation du déplacement de matière est en général située aux joints de grains du métal et implique une position de la rupture aléatoire [110]. L'amincissement du nanofil peut se produire à partir d'un défaut morphologique déjà présent le long du fil, c'est-à-dire une zone où la densité de courant sera plus importante. Les défauts structuraux du métal favorisent les collisions avec les électrons.

La jonction entre le nanofil et l'électrode, présentant un changement brutal de section et donc une chute de potentiel, peut également être un point fragile propice à l'électromigration. Un nanofil, comportant plusieurs zones de faiblesse, peut ainsi voir sa section s'amincir à différents endroits tout au long de l'électromigration. L'amincissement menant en premier à la densité de courant limite donnera alors naissance à la jonction électromigrée.

3.3 Electromigration des nanofils d'or

Différentes méthodes d'électromigration ont été testées dans un premier temps sur les nanofils d'or présentés dans le chapitre 1. Le suivi de l'électromigration repose sur la mesure de la conductance du nanofil, ce paramètre permettant d'évaluer l'avancée du processus de rupture.

Comme décrit dans les précédents chapitres, nous appliquons une tension alternative V_{AC} de fréquence F , sommée à une tension continue V_b . Le courant I_b parcourant le nanofil est amplifié et détecté par la détection synchrone. Le courant démodulé à la fréquence F dicte alors l'évolution de la conductance du nanofil au cours de l'électromigration telle que :

$$G(t) = \frac{di(t)}{dv(t)} \quad (3.3)$$

avec dv l'amplitude de la tension alternative V_{AC} .

Cette mesure correspond donc à l'inverse de la résistance R , utilisée jusqu'ici.

3.3.1 Méthode de la rampe unique

La première méthode employée a été adaptée des travaux de H. Park *et al.* [117]. La procédure consiste à appliquer une rampe de tension de quelques millivolts aux bornes d'un nanofil tout en mesurant sa conductance. La tension est progressivement augmentée jusqu'à la chute brutale de la conductance, signe que le nanofil s'est rompu. Nous avons

appliqué cette méthode à un nanofil réalisé par lithographie électronique de longueur 4 μm et de largeur 200 nm. Les électrodes de connexions ont été réalisées par lithographie optique, comme décrit dans le chapitre 1. Nous avons ensuite suivi l'évolution du courant I_b parcourant le nanofil lors de l'application d'une rampe de tension allant de 0 à 1 V à une vitesse de 10 mV/s.

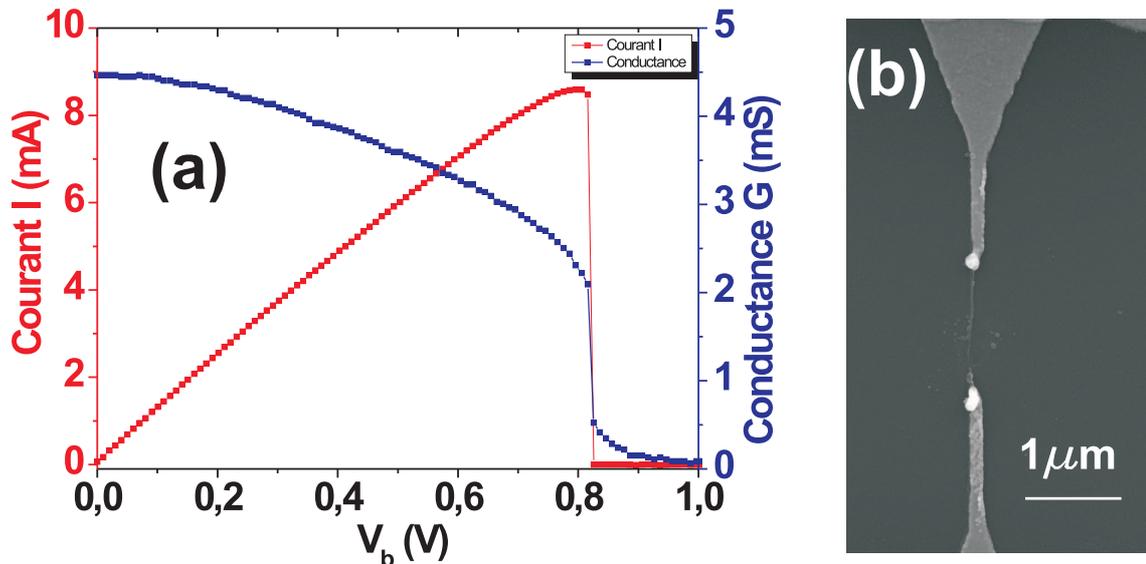


FIGURE 3.2 – (a) Évolution du courant I et de la conductance du nanofil G en fonction de la tension continue V_b lors de l'application d'une rampe de tension unique. Au delà de la tension critique $V_b = 750$ mV, la conductance chute brusquement jusqu'à la rupture du nanofil. (b) Image MEB réalisée après l'électromigration du nanofil par application d'une rampe de tension unique.

Le courant I_b , enregistré à la sortie du convertisseur courant/tension, est représenté par la courbe rouge de la Fig. 3.2(a). Nous observons une augmentation de I_b avec la tension jusqu'à une valeur seuil de 750 mV. Au delà de cette limite, l'amincissement d'une zone localisée du nanofil provoque une diminution du courant parcourant le nanofil. La diminution de la section du nanofil induit une augmentation de la densité de courant locale et donc une augmentation de la température dissipée par effet Joule.

Lorsque la tension appliquée atteint 810 mV, la température diverge jusqu'à atteindre une valeur comparable à la température de fusion de l'or et le courant chute brutalement à zéro, indiquant la rupture du nanofil. La tension menant à la rupture n'est pas caractéristique mais dépend notamment des dimensions du nanofil.

L'évolution de la conductance G est également observée en fonction de la tension appliquée (courbe bleue). Jusqu'à $V_b = 30$ mV G est constant en accord avec la loi d'Ohm. Au-delà de cette tension, la caractéristique $I(V)$ n'est plus linéaire. Cette non-linéarité est due à l'élévation de température induite par effet Joule (voir Chapitre 1).

Ce protocole a l'avantage de ne durer que quelques minutes mais ne permet pas de contrôler la taille de la jonction. Les effets catastrophiques de cette température sur la rupture du nanofil sont illustrés à la Fig. 3.2(b). L'image MEB révèle la formation d'une jonction très large avec une fusion de l'or aux extrémités des électrodes.

Une minimisation de l'effet Joule au cours de l'électromigration est alors essentielle afin

d'obtenir des jonctions beaucoup plus étroites. Nous choisissons donc de réaliser une incrémentation plus lente de la tension pour favoriser la thermalisation du nanofil à travers le substrat de verre et ainsi, ralentir la dérive thermique.

3.3.2 Méthode des paliers successifs

Nous avons renouvelé la même mesure de I_b et G sur un nanofil identique au précédent. La rampe de tension appliquée au nanofil a été divisée en un ensemble de paliers successifs. La tension est incrémentée tous les 100 mV avec une vitesse de 10 mV/s. Chaque palier est suivi d'une période de 10 secondes où la tension est gardée constante afin de favoriser l'évacuation de la chaleur par le substrat et d'atteindre ainsi l'équilibre thermodynamique avant l'incrément suivante.

La figure 3.3(a) décrit l'évolution du courant I et de la conductance G en fonction de la tension appliquée V_b . La valeur de V_b pour chaque palier de tension est indiquée par les flèches noires. Chaque incrémentation de tension entraîne une augmentation du courant I_b parcourant le nanofil et une diminution de sa conductance G . Nous observons, comme décrit précédemment, une évolution de la conductance régie par l'effet joule. De légères variations proches de la centaine de μA sont observées pour le courant I_b sur chaque palier de tension. Ces variations peuvent être attribuées à la réorganisation atomique du nanofil ou une désorption des molécules d'eau présentes sur le nanofil.

La chute significative du courant et de la conductance, résultant de l'amincissement du nanofil jusqu'à sa rupture, survient après l'incrément de la tension à 900 mV. La figure 3.3(b) confirme que l'électromigration s'est déroulée avec une température induite par effet Joule beaucoup moins importante que lors de l'application d'une rampe de tension unique. Nous n'observons en effet pas de fusion partiel du nanofil. La largeur de la nanojonction, inférieure à la limite de résolution du microscope électronique ne peut cependant pas être définie d'après la Fig. 3.3(b). Nous observons une réorganisation morphologique importante le long du nanofil, provenant du déplacement des atomes généré par le flux d'électrons sur la longueur du nanofil.

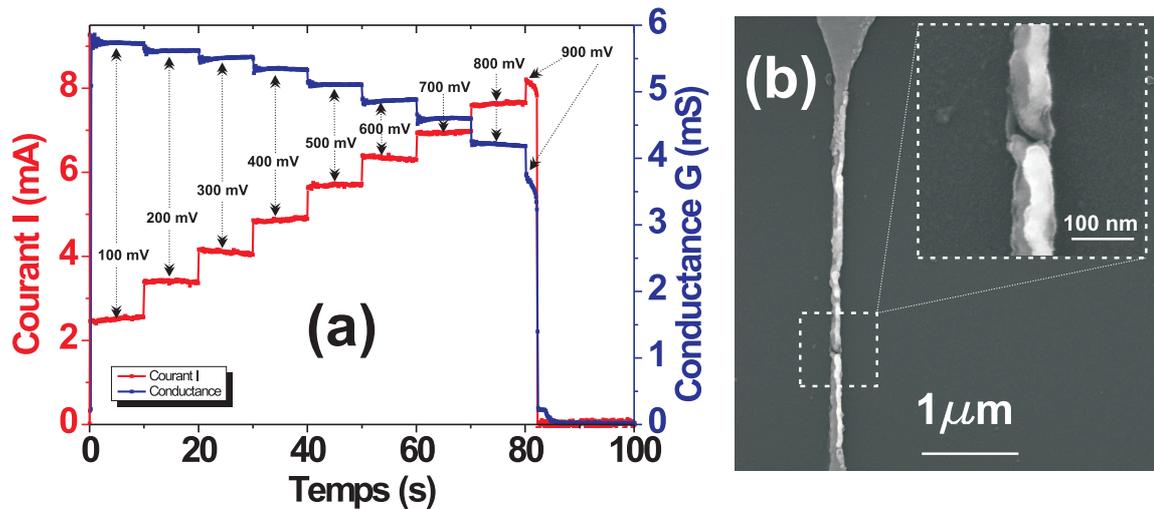


FIGURE 3.3 – (a) Evolution du courant I_b et de la conductance G en fonction de la tension continue V_b lors de l'application de paliers de tension successifs. La tension appliquée à chaque palier est indiquée par les flèches noires. A partir de 900 mV, le courant et conductance chutent fortement alors que la tension est gardée constante, indiquant la rupture du nanofil. (b) Image MEB réalisée après l'électromigration du nanofil par application de paliers de tension successifs. La thermalisation de la température dissipée par effet Joule au cours de l'électromigration conduit à la formation d'une jonction plus fine dont les extrémités n'ont pas subi de fusion.

Malgré le contrôle de la température du nanofil au cours de l'électromigration, l'amin-cissement du nanofil initié à partir d'une densité de courant suffisante conduit très rapidement à la rupture du nanofil. Cette période très courte entre l'initiation de l'électromigration et la rupture du nanofil mène à une faible reproductibilité du processus. Nous devons ainsi contrôler plus efficacement la fin de l'électromigration afin d'obtenir des jonctions sub-nanométriques reproductibles.

3.3.3 Electromigration avec boucle de contre-réaction

En 2005, Strachan *et al.* ont développé un protocole plus élaboré [120], basé sur l'utilisation d'une boucle de contre-réaction afin de minimiser les effets de la température [125, 127–129] et de ralentir le processus d'électromigration. Cette procédure consiste à appliquer une succession de rampes de tension de l'ordre de quelques centaines de millivolts, l'arrêt de chaque rampe étant conditionnée par une valeur minimale de conductance. Lorsque la conductance minimale définie est atteinte, la tension aux bornes du nanofil est diminuée de 100 mV à une vitesse de 40 mV/s pour interrompre l'électromigration. Le processus est répété jusqu'à l'obtention d'une conductance inférieure au quantum de conductance G_0 . Ce protocole, beaucoup plus long que les méthodes précédentes, nécessite plusieurs heures pour former une nanojonction.

Nous avons reproduit un procédé similaire sur nos nanofils d'or. Chaque rampe de tension est arrêtée lorsque la tension maximale définie est atteinte ou, le cas échéant, lorsque la valeur de conductance définie au préalable est obtenue. Contrairement à la

méthode décrite par Strachan *et al.*, la tension est remise à zéro entre chaque rampe afin de favoriser le refroidissement du nanofil.

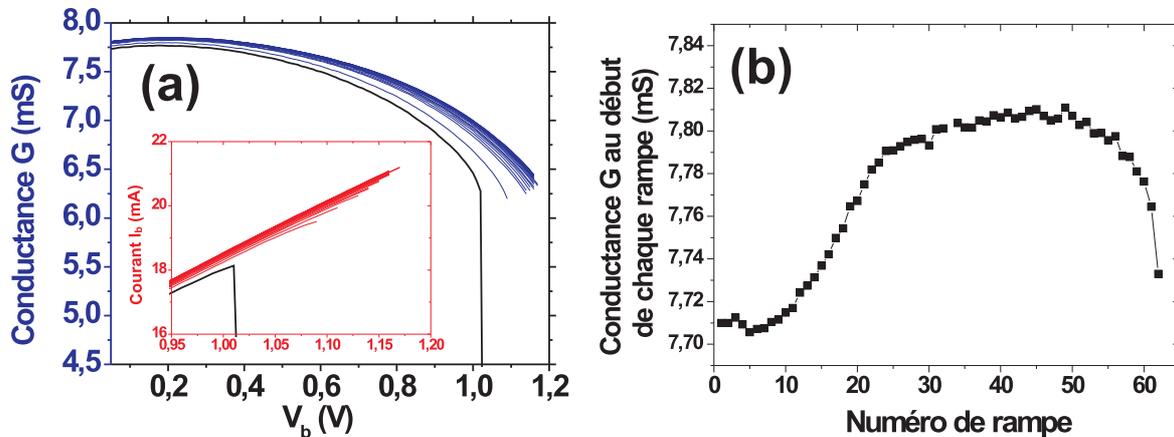


FIGURE 3.4 – (a) Évolution de la conductance G et du courant I_b au cours de l'électromigration lors de l'application de rampes de tension successives dont chaque arrêt est conditionné par une valeur de conductance limite. La rampe menant à la rupture du nanofil est représentée en noire. insert : évolution du courant I_b au cours de l'électromigration. (b) Évolution de la conductance G à $V_b = 0$ enregistrée après chaque rampe de tension.

Les courbes bleues de la Fig. 3.4(a) représentent l'ensemble des rampes de tension appliquées au nanofil. La conductance définie par la condition d'arrêt de la tension est donc diminuée pour chaque rampe. Dans un premier temps, la diminution de la conductance définie implique une augmentation de la tension d'arrêt à chaque rampe et donc une augmentation du courant I_b parcourant le fil (courbe rouge en insert de la Fig. 3.4(a)). Cette phase est assez longue, la tension appliquée à un nanofil et donc l'échauffement par effet Joule favorise dans un premier temps une réorganisation du nanofil (recuit) avant d'initier son amincissement. La Fig. 3.4(b) représente l'évolution de la conductance G du nanofil à chaque retour à zéro de la tension. Nous observons une augmentation de la conductance du nanofil au cours des 50 premières rampes de tension. Cette variation est attribuée à un recuit partiel du nanofil. La réorganisation des atomes améliore la conductance du nanofil. La désorption de molécules d'eau présentes sur le nanofil conduit également à une augmentation de la conductance. Lorsque la tension nécessaire à l'initiation de l'électromigration est atteinte, une même conductance limite définie donne lieu à deux tensions d'arrêt différentes telles que $V_{rampeN+1}^{stop} < V_{rampeN}^{stop}$. La valeur de conductance définie peut alors être gardée constante pour les rampes suivantes afin de ralentir le processus d'électromigration. Le nanofil s'amincit au fur et à mesure que la conductance enregistrée à tension nulle diminue, impliquant une tension d'arrêt un peu plus faible à chaque rampe. La rampe menant à la rupture du nanofil est représentée en noir sur la Fig. 3.4(a). Les nanojonctions obtenues par cette méthode d'électromigration sont satisfaisantes puisqu'elles mènent à la mesure d'une caractéristique tunnel. L'électromigration avec boucle de contre-réaction est cependant un processus fastidieux qui mérite d'être amélioré puisque nous n'identifions pas aisément le passage entre les différents régimes de transport (diffusif \rightarrow balistique \rightarrow tunnel).

3.3.4 Electromigration en tension continue

Cette méthode d'électromigration combine la méthode des rampes successives où la tension est maintenue constante afin de thermaliser la température dissipée par effet Joule ainsi que la méthode utilisant une boucle de contre-réaction visant à ralentir le processus de rupture. La tension appliquée au nanofil est incrémentée tous les 50 mV tout en suivant l'évolution du courant I et de la conductance G de la structure. Comme pour les autres méthodes, l'amincissement du nanofil crée à partir d'une certaine densité de courant provoque une diminution du courant et de la conductance. Dès l'apparition de cette décroissance, la tension appliquée au nanofil est réduite manuellement de 50 ou 100 mV en fonction de la rapidité de la chute du courant observée. Lorsque l'amincissement formé le long du nanofil devient suffisamment important, le processus d'électromigration ne peut plus être arrêté et une diminution lente du courant est observée à tension constante. Cette méthode permet de rompre le nanofil à une faible tension de l'ordre de quelques centaines de millivolts et donc à une température modérée. Lorsque le régime de conduction balistique est atteint, le passage des électrons est assuré par les quelques canaux de conduction restant entre les deux électrodes. A ce stade de l'électromigration, la tension est maintenue constante afin de rompre les liaisons atomiques les unes après les autres.

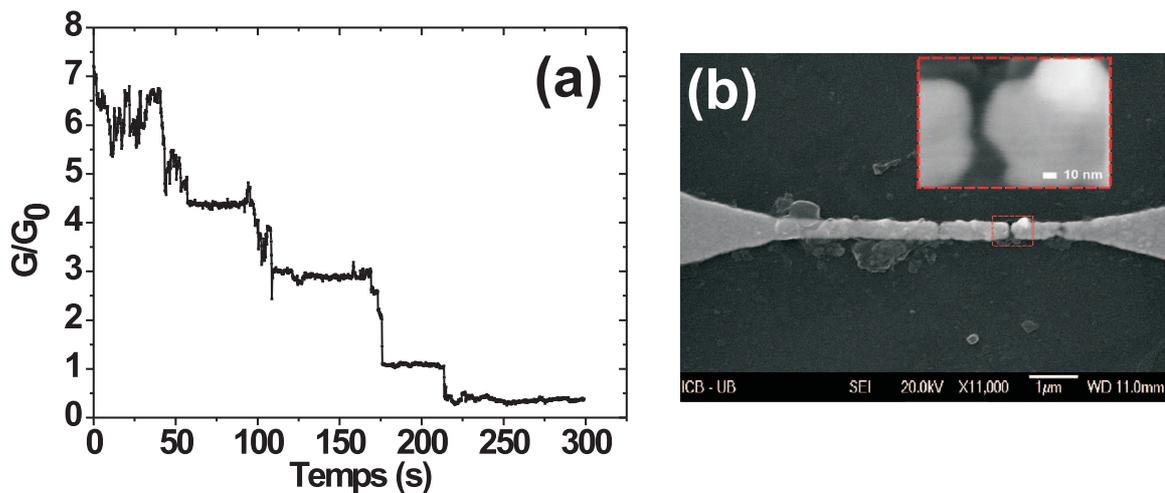


FIGURE 3.5 – (a) Évolution en fin d'électromigration de la conductance du nanofil G , normalisée par le quantum de conductance G_0 . Une tension continue de 300 mV est appliquée pendant toute la durée du graphe. La nanojonction obtenue possède alors une dimension proche de la distance inter-atomique de l'or. (b) Image MEB d'un nanofil électromigré en tension continue. La nanojonction formée est imagée après déconnexion de l'échantillon, sa largeur déduite de l'image n'est donc pas représentative de la largeur obtenue après électromigration.

La Fig. 3.5(a) décrit l'évolution de la conductance G dans les dernières secondes du processus d'électromigration. La conductance a été normalisée par la valeur du quantum de conductance $G_0 = 7,75 \times 10^{-5}$ S. La décroissance par paliers de multiples de G_0 indique que les canaux de transmission [130] sont fermés les uns après les autres. Le nanofil est alors rompu lorsque la conductance G devient inférieure à G_0 et le transport électronique

est régi par l'effet tunnel. L'image MEB représentée à la Fig. 3.5(b) montre la jonction électromigrée en tension continue. La déconnexion de l'échantillon est susceptible d'altérer la nanojonction électromigrée en raison des décharges électrostatiques, la mesure de l'interstice sur l'image MEB n'est alors pas représentative de la jonction réellement obtenue après électromigration. Cependant, la conductance enregistrée après électromigration $G = 0,4 G_0$ indique que la nanojonction obtenue fonctionne en régime tunnel. L'électromigration en tension continue est un processus plutôt rapide et reproductible et est la seule méthode permettant d'observer la fermeture progressive des canaux de transmission de la jonction.

3.4 Suivi de l'électromigration et localisation de la nanojonction

La variation de la conductance du nanofil observée après chaque rampe (Fig. 3.4(b)) indique une évolution de la morphologie du nanofil au cours de l'électromigration. Ce changement se traduit par un amincissement du nanofil, pouvant se produire sur une ou différentes zones le long du nanofil. Dans le cas de nanofils métalliques synthétisés chimiquement, la nanojonction est la plupart du temps produite au contact électrique entre le nanofil et l'électrode [131]. Cependant, l'électromigration de nanofils métalliques poly-cristallins mène à la formation d'une nanojonction dont la position est plus aléatoire. Des études *in situ* du processus d'électromigration par microscope à force atomique [132] ou microscopie électronique [124, 133] révèlent que ce phénomène peut être initié par un joint de grain, un défaut morphologique ou une impureté créée lors de la nanofabrication. Ces points faibles pré-existants provoquent une élévation locale de la température en raison d'un nombre de collisions entre les électrons et les ions plus important et forment le point de départ de l'électromigration. Plusieurs études ont été réalisées afin de prédire par simulation numérique la localisation de la rupture lors de l'électromigration de nanofils métalliques poly-cristallins [134]. Ces pistes métalliques présentent une importante probabilité de rupture aux alentours des électrodes et plus particulièrement à proximité de l'électrode source. Néanmoins, la probabilité de rompre la ligne métallique sur une autre zone n'est pas négligeable et augmente avec la longueur du nanofil.

Dans notre cas, la longueur de nos nanofils ($4 \mu\text{m}$) renforce le caractère aléatoire du processus d'électromigration. Toutefois, la capacité de prédire la localisation de la nanojonction procure un avantage certain pour la fabrication d'antennes optiques complexes. En effet, la rectenna optique formée par la nanojonction est limitée par une faible section efficace d'interaction avec le champ incident (faible adaptation d'impédance entre le rayonnement et les modes électromagnétiques de la jonction). L'optimisation de l'environnement électromagnétique proche de la nanojonction par l'ajout de structures résonantes [135, 136] pourrait alors contribuer à l'amélioration de l'efficacité de collection du système. Ces nanostructures résonantes peuvent prendre la forme d'antennes Yagi-Uda comme illustré à la Fig. 3.6.

Dans l'optique de former une nanojonction au centre de l'antenne Yagi-Uda (flèche blanche Fig. 3.6), nous avons réalisé un suivi de l'électromigration par imagerie confocale non-linéaire du nanofil afin de déterminer la position de la nanojonction avant sa rupture [137].

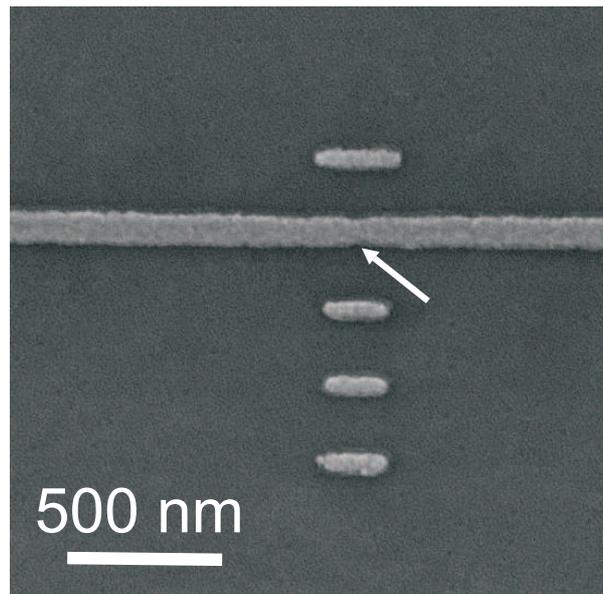


FIGURE 3.6 – Image MEB de nanostructures résonantes (type Yagi-Uda) lithographiées de part et d'autre d'un nanofil. La flèche blanche indique un rétrécissement de la section du nanofil, localisant l'électromigration sur le point d'alimentation de l'antenne Yagi-Uda.

Nous supposons que la génération de seconde harmonique et la photoluminescence non-linéaire, sensibles à la rugosité de surface [52, 138, 139], seront exaltées lorsque la zone amincie par électromigration sera éclairée. Nous réaliserons parallèlement des cartographies de résistance du nanofil pour éventuellement établir une corrélation avec les réponses optiques non-linéaires. Nous souhaitons donc pré-identifier l'amincissement créé le long du nanofil et menant à une nanojonction [140, 141] avant la fin de l'électromigration.

Nous avons réalisé l'électromigration d'un nanofil identique à ceux décrits précédemment par l'application de rampes de tensions successives mais sans contre réaction. Nous avons montré précédemment que l'électromigration en tension continue donnait de meilleurs résultats, cependant le suivi par imagerie confocale pour cette méthode n'est pas facile à mettre en œuvre. Nous avons préféré appliquer une série de rampe afin d'imager le nanofil à chaque étape de l'électromigration et de déterminer une tension critique menant à la formation d'un amincissement. Chaque rampe de tension, d'une vitesse de 1 mV s^{-1} , est ré-itérée 3 fois avant d'incrémenter sa valeur finale de 50 mV, et ce, jusqu'à la rupture du nanofil. Le retour à zéro de la tension entre deux rampes identiques s'effectue avec une vitesse de 200 mV s^{-1} et dure 2 secondes.

Ce processus est réalisé directement sur le microscope confocal permettant de cartographier la réponse optique non-linéaire du nanofil et sa résistance à chaque étape de l'électromigration. La Fig. 3.7 montre l'évolution de l'électromigration du nanofil. Chaque série de cartographies est enregistrée, à tension nulle, après l'application des 3 rampes identiques. Au cours de la formation de l'image, seule la tension alternative V_{AC} , nécessaire à la détermination de la résistance $R = G^{-1}$, subsiste.

Nous avons tout d'abord réalisé une caractérisation du nanofil avant électromigration à $V_b = 0$ (Fig. 3.7(a)). Nous observons, ainsi, que les réponses optiques non-linéaires

SHG et PNL sont plus importantes aux bords des électrodes et au milieu du nanofil [131, 142]. Nous observons également une variation du signal SHG le long du nanofil, reliée à sa structure modale. La réponse non-linéaire du nanofil est en effet influencée par la propagation du plasmon de surface le long du nanofil et révèle une succession de points chauds équidistants [143].

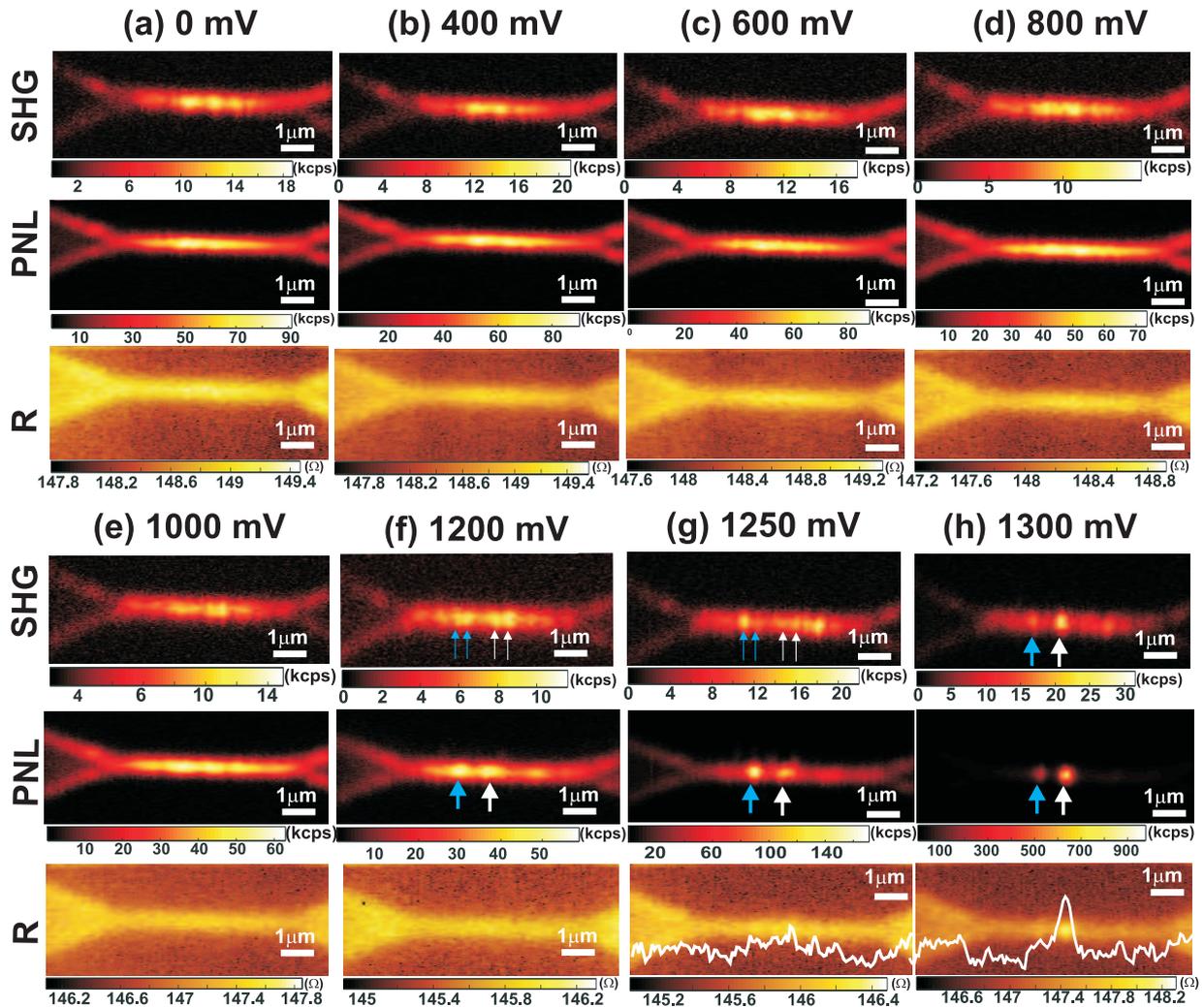


FIGURE 3.7 – Cartographies de la génération de seconde harmonique (SHG), de la photoluminescence non-linéaire (PNL) ainsi que de la résistance du nanofil R enregistrées à tension nulle. La polarisation du laser est fixée perpendiculairement au nanofil. (a) Avant électromigration. Les réponses optiques non-linéaires ne présentent pas de variations significatives le long du fil, confirmant l'absence de défaut. (b) Après 400 mV. (c) Après 600 mV. (d) Après 800 mV. (e) Après 1000 mV. (f) Après 1200 mV. (g) Après 1250 mV. (h) Après 1300 mV. Les flèches indiquent l'apparition de défauts le long du nanofil (défaut mineur pour la flèche bleue et défaut menant à la rupture pour la flèche blanche).

La variation homogène de résistance le long du nanofil laisse présumer de l'absence de défauts morphologiques avant l'électromigration. Nous appliquons par la suite les séries de 3 rampes identiques au nanofil avec une tension finale allant de 50 mV à 1350 mV. Des cartographies R , PNL et SHG sont réalisées à tension nulle entre chaque série de rampes. Nous pouvons voir que le nanofil ne subit aucune modification visible lors des

premières série de rampes. Les cartographies réalisées après l'application de 3 rampes de 400, 600, 800 et 1000 mV sont représentées sur la Fig. 3.7(b-e).

Après l'application de 3 rampes successives de 1200 mV, les réponses non-linéaires évoluent. La photoluminescence non-linéaire révèle l'apparition de deux points chauds le long du nanofil. Ces deux points chauds correspondent spatialement à quatre pics sur le signal SHG. Il est pour le moment difficile de conclure sur la nature de ces points chauds. Ils peuvent correspondre à un changement de morphologie du nanofil et/ou à sa structure modale. La cartographie de résistance ne révèle pas de variation le long du nanofil. La série de rampe suivante appliquée au nanofil et atteignant 1250 mV, provoque une forte augmentation de l'intensité des points chauds (d'un facteur 2) sur les cartographies SHG et PNL et une faible augmentation de la résistance au milieu du nanofil ($0,2 \Omega$) (courbe blanche). Une modification de la morphologie comme un amincissement du nanofil lié à l'électromigration peut entraîner une exaltation de la réponse optique non-linéaire. L'absorption du champ optique étant plus importante, l'échauffement du métal augmente également et un ΔR est observé.

Un changement significatif n'apparaît sur la cartographie de résistance qu'après l'application des 3 rampes de 1300 mV (flèche blanche). Le pompage optique de l'amincissement créé le long du nanofil provoque une élévation de $1,6 \Omega$ ainsi qu'une exaltation forte des signaux SHG et PNL. Le signal PNL mesuré sur le point chaud repéré par une flèche blanche est 20 fois plus important que le signal enregistré avant le début de l'électromigration. Le deuxième point chaud (flèche bleue) révèle également un changement morphologique du nanofil. Les variations deux fois plus faibles des réponses optiques non-linéaires et de la résistance suggèrent un amincissement moins prononcé du nanofil.

La formation d'un ou plusieurs défauts menant potentiellement à la rupture du nanofil est déterminée spatialement grâce à cette méthode d'imagerie. Cependant, réaliser un ensemble de cartographies après l'application de chaque rampe est une tâche longue et fastidieuse. L'application de 3 rampes successives d'une même tension permet de déterminer à quel moment survient le changement morphologique du nanofil sans nécessairement réaliser une cartographie. En effet, la reproductibilité de l'évolution de la conductance G d'une rampe à l'autre indique que le nanofil n'a pas été altéré.

Lors de l'électromigration décrite par la Fig. 3.7, les 3 rampes au sein d'une même série se recouvrent jusqu'à la série appliquant 1200 mV. La Fig. 3.8 (a) montre l'évolution de la conductance G en fonction de la tension appliquée pour les trois rampes de 1250 mV. L'insert de la Fig. 3.8 (a) montre un agrandissement des courbes à la fin de la rampe de tension. La chute de la valeur finale de conductance pour la rampe 3 (courbe rouge) indique que la conductance à tension nulle du nanofil a diminué. Cette variation, liée au changement morphologique du nanofil, est confirmée par les cartographies SHG/PNL et de résistances à la Fig. 3.7(g). L'évolution de la conductance du nanofil à tension nulle mesurée après chaque rampe est décrite par la Fig. 3.8(b).

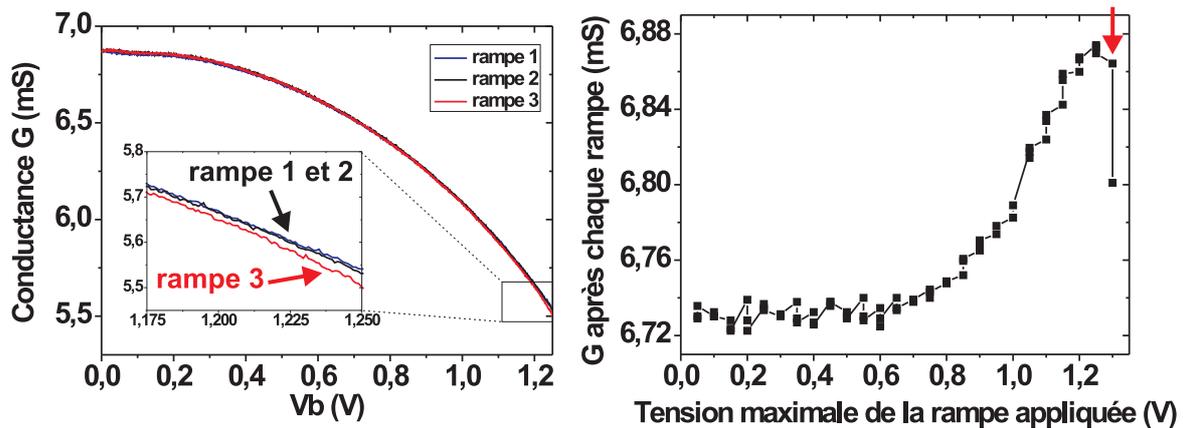


FIGURE 3.8 – (a) Évolution de la conductance G en fonction de la tension appliquée lors des 3 rampes successives de 1250 mV. (b) Évolution de la conductance G enregistrée à tension nulle après chaque rampe de tension appliquée au nanofil. La flèche rouge indique l'apparition du défaut le long du nanofil identifié sur les cartographies confocales.

La stabilité de la conductance pour les séries de rampes appliquant jusqu'à 600 mV confirme l'absence d'évolution sur les cartographies correspondantes. L'application de rampes situées entre 600 et 1200 mV provoque une réorganisation atomique du nanofil (recuit) contribuant à l'amélioration de la conductance. L'apparition du défaut après la 3e rampe de 1250 mV est corrélée à la chute de conductance observée au début de la rampe suivante, c'est-à-dire la première rampe de 1300 mV repérée par une flèche rouge.

Après la formation d'un amincissement induisant une élévation de la résistance du nanofil lors du passage du laser (Fig. 3.7(h)), nous avons maintenu la tension finale de la rampe à 1300 mV. Cette quatrième rampe allant de 0 à 1300 mV mène alors à la rupture du nanofil. La cartographie de la photoluminescence non-linéaire réalisée après électromigration et présentée à la Fig. 3.9(a) indique que la focalisation du laser sur les deux amincissements repérés précédemment provoque une exaltation une fois et demi plus importante que juste avant la rupture (Fig. 3.7(h)). L'image réalisée par microscopie électronique à balayage (Fig. 3.9(b)) indique la présence d'une jonction localisée à l'emplacement correspondant à la plus forte intensité PNL (flèche blanche) avant la rupture (Fig. 3.7(h)). La flèche bleue indique la position du deuxième amincissement. Ce défaut est effectivement moins prononcé comme le suggérait la faible élévation de résistance générée par le laser ainsi que les intensités SHG et PNL moins importantes.

La Fig. 3.9(b) illustre la concordance spatiale de l'élévation locale de résistance avant électromigration avec l'exaltation des réponses optiques non-linéaires le long du nanofil après électromigration. La largeur des différents pics supérieure aux dimensions de la jonction est due à la limite de résolution du microscope confocal.

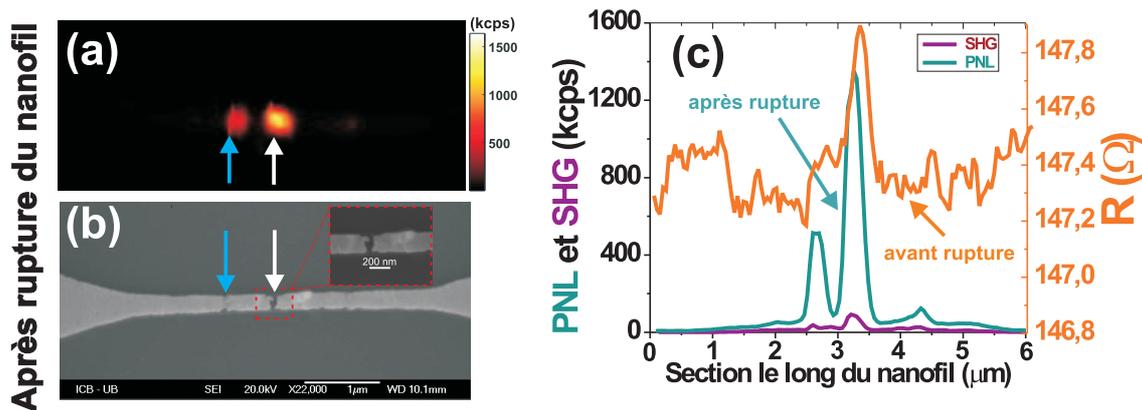


FIGURE 3.9 – (a) Cartographie de la photoluminescence non-linéaire enregistrée après la rupture du nanofil. (b) Image MEB réalisée après l'électromigration. La nanojonction formée et indiquée par une flèche blanche correspond spatialement à l'exaltation de la PNL. La flèche bleue indique un amincissement secondaire du nanofil. (c) Évolution des signaux optiques non-linéaires et de la résistance R le long du nanofil. La courbe orange est issue de la cartographie de résistance présentée sur la Fig. 3.9 (h) et correspond à l'évolution de la résistance le long du nanofil juste avant sa rupture. L'amincissement détecté par l'augmentation de la résistance lors du passage du laser correspond spatialement à la position de la jonction formée après l'électromigration et est révélée par les réponses optiques non-linéaires SHG (en violet) et PNL (en vert).

Pour la plupart des nanofils électromigrés, les cartographies de résistances et de réponses optiques non-linéaires indiquent l'apparition d'un défaut unique le long du nanofil. Lorsque plusieurs défauts sont formés simultanément, il est difficile de pouvoir affirmer avec certitude quel amincissement conduira à la rupture du nanofil. La cartographie de résistance de la Fig. 3.10(a) montre que le nanofil ne présente pas de point faible significatif susceptible de pré-déterminer la localisation de l'électromigration. Les fluctuations observées le long du nanofil sur les cartographies PNL et SHG sont probablement là aussi liées à la structure modale du nanofil.

Comme le précédent nanofil, les premières rampes de tension appliquées n'induisent aucune modification. La chute de la conductance survenue à la fin de la troisième rampe de 1200 mV suggère la création d'un amincissement le long du nanofil. Les cartographies enregistrées après un retour à une tension nulle révèlent la création de 3 défauts le long du nanofil (Fig. 3.10(b)). La focalisation du laser sur chaque défaut provoque une élévation de résistance d'environ 1Ω et une exaltation des réponses optiques non-linéaires. Cependant la réponse SHG diffère de la réponse de la photoluminescence. Le maximum de SHG est observé pour l'excitation du défaut repéré par une flèche verte tandis que le maximum de PNL est enregistré pour l'excitation du défaut repéré par une flèche bleue. Comme pour le nanofil précédent, un pic sur le signal PNL correspond à 2 pics séparés d'un minimum sur le signal SHG. Sur la cartographie de résistance, les élévations sont identiques pour chaque défaut. Le pic repéré par une flèche bleue est plus large que les deux autres, suggérant un amincissement plus étendu. A ce stade de l'électromigration il est impossible de déterminer quel défaut conduira à la rupture du nanofil.

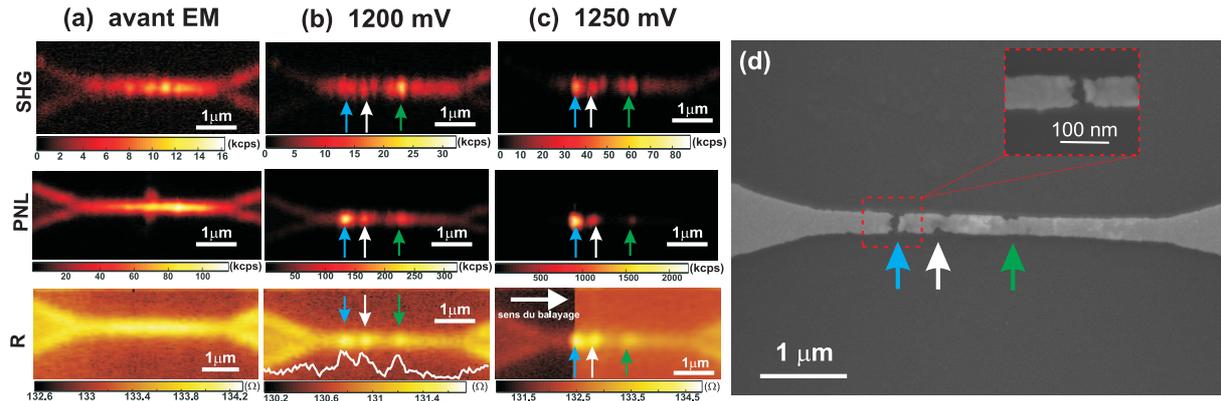


FIGURE 3.10 – (a) Cartographies de la génération de seconde harmonique (SHG), de la photoluminescence non-linéaire (PNL) ainsi que de la résistance du nanofil R à tension nulle, enregistrées avant l'électromigration. (b) Cartographies réalisées au cours de l'électromigration après l'application de 3 rampes de tension de 0 à 1200 mV. 3 points chauds apparaissent sur la cartographies de la PNL et peuvent être reliés spatialement à 3 positions du laser où la résistance du nanofil augmente (flèches bleue, verte et blanche). (c) Cartographies réalisées au cours de l'électromigration après l'application de 3 rampes de tension de 0 à 1250 mV. (c) Image MEB réalisée après électromigration. La nanojonction s'est formée sur l'amincissement repéré par une flèche bleue.

Lors de l'application de la série de rampe suivante, une deuxième chute de la conductance est observée. Cette chute de conductance en fin de rampe se traduit par une valeur de résistance plus élevée enregistrée au cours de la formation de la cartographie R . En effet, la cartographie de résistance sur la Fig. 3.10(b) montre une résistance du nanofil lorsque celui n'est pas éclairé par le laser de $130,4 \Omega$ tandis que la cartographie R sur la Fig. 3.10(c) indique une résistance de 131Ω au début de l'image. Au cours du balayage de l'échantillon dans la région focale du laser, l'excitation du défaut repéré par une flèche bleue provoque une augmentation brutale de la résistance atteignant ainsi $132,5 \Omega$. Cette variation de résistance impliquant un changement morphologique du nanofil n'est cette fois pas due au flux d'électrons mais à l'énergie du laser absorbée par le défaut. L'image est réalisée avec une intensité laser moyenne de 840 kW cm^{-2} , soit une intensité crête de 58 GW cm^{-2} déposée sur le nanofil à chaque impulsion. Le temps d'intégration de l'image est fixée à 10 ms, il s'agit donc de la durée pendant laquelle le laser est focalisé sur une position donnée sur l'échantillon. La vitesse de répétition du laser étant de 80 MHz, la formation d'un pixel de l'image implique l'envoi de 80 000 impulsions laser de 180 fs. La forte élévation de température induite par l'énergie apportée au nanofil à chaque impulsion n'est que partiellement thermalisée avant l'impulsion suivante et l'énergie déposée par le laser provoque généralement une détérioration du nanofil.

L'image réalisée par microscopie électronique à balayage (Fig. 3.10(d)) après l'électromigration indique que la rupture s'est formée à partir de l'amincissement détérioré par le laser (flèche bleue). L'énergie déposée par le laser a donc certainement accéléré le processus d'électromigration engagé sur cette région du nanofil.

3.5 Sélection de la zone d'électromigration

La pré-détermination de la rupture au cours de l'électromigration était envisagée dans le but de modifier son environnement électromagnétique en ajoutant plusieurs éléments résonants. Cette méthode s'avère malheureusement difficile à mettre en œuvre pratiquement. La fabrication des structures adjacentes implique alors un arrêt de l'électromigration, une déconnexion de l'échantillon, la réalisation d'un procédé de nanofabrication tel que la lithographie électronique et une re-connexion de l'échantillon. En se basant sur les conclusions du paragraphe précédent, nous avons donc envisagé d'utiliser la puissance du laser pulsé afin de créer un point faible le long du nanofil et ainsi choisir la position de la rupture. La mise en place d'une structuration résonante le long du nanofil au cours de sa fabrication, combinée à une sélection préférentielle de la rupture par le biais du laser permettrait ainsi d'obtenir une nanojonction optimisée sans recourir à une déconnexion de l'échantillon.

Un nanofil a donc été placé dans la région focale du faisceau laser pendant 10 minutes à une intensité moyenne de 1260 kW cm^{-2} soit une intensité crête de 87 GW cm^{-2} . Nous avons placé un plot d'or anisotrope possédant une forte réponse optique non-linéaire à côté du nanofil. Ce plot nous sert de repère pour identifier la section pompée pendant 10 min.

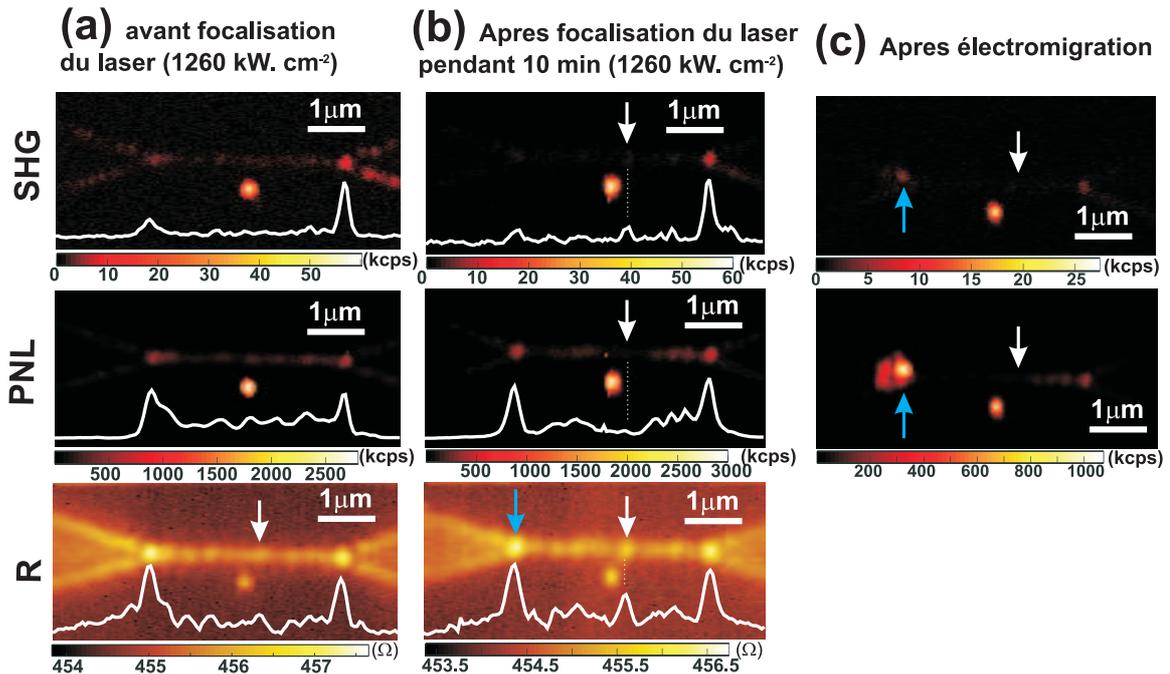


FIGURE 3.11 – Cartographies de la génération de seconde harmonique (SHG), de la photoluminescence non-linéaire (PNL) ainsi que de la résistance R du nanofil, enregistrées avant la création d'un point faible par le laser. Un plot d'or anisotrope d'une largeur d'environ 300 nm, servant de repère, est placé au milieu du nanofil avec un décalage latéral de 600 nm. (a) Avant excitation laser. (b) Après la focalisation du laser pendant 10 minutes avec une intensité de 1260 kW cm^{-2} . La flèche blanche indique la zone excitée. (c) Après l'électromigration.

La zone excitée à été choisie d'après les cartographies de résistance et de réponses

optiques non-linéaires enregistrées en amont (Fig. 3.11(a)). Pour une question de visibilité, la réponse optique du plot anisotrope a été saturée sur les cartographies SHG et PNL.

A forte intensité, la structure modale du nanofil induit une exaltation de la réponse non-linéaire le long du nanofil, organisée en points chauds régulièrement espacés. L'excitation de ces points chauds mènent à l'augmentation de la résistance R du nanofil de $1,5 \Omega$ en raison d'une absorption et donc d'un échauffement maximal. Le choix de la zone d'excitation s'est porté sur l'un des maxima de résistance repérés sur la cartographie R (flèche blanche). La forte augmentation de $3,5 \Omega$ observée lorsque le laser est focalisé sur les extrémités du nanofil le reliant aux électrodes est due à une largeur du nanofil plus faible que les structures précédentes. Le ratio entre la largeur des électrodes et celle du nanofil conduit à la formation d'un point faible, plus sensible à la température générée par le laser.

Une nouvelle série de cartographie a été réalisée après le chauffage optique (Fig. 3.11(b)) du nanofil. La cartographie R réalisée avant la focalisation du laser pendant 10 min indiquait une variation de $1,5 \Omega$ pour le maximum repéré par la flèche blanche (Fig. 3.11(a)). Après 10 min d'excitation, le même maximum présente une variation de 2Ω , ce qui suggère une modification morphologique du nanofil créée par le laser. Ce point chaud sur la cartographie R correspond spatialement à une faible augmentation du signal SHG tandis qu'une diminution du signal de la photoluminescence non-linéaire est observée. Nous pouvons faire l'hypothèse que le laser a induit un recuit local du nanofil, diminuant la réponse PNL du nanofil.

L'électromigration du nanofil a ensuite été réalisée. Les cartographies SHG et PNL post-électromigration sont présentées à la Fig. (Fig. 3.11(c)). L'exaltation du point chaud au bord de l'électrode de gauche sur les cartographies de réponses optiques non-linéaires indique la localisation de l'électromigration, ne correspondant pas à la position choisie antérieurement. La modification du nanofil par une excitation laser prolongée n'a pas pu contre-balancer l'initiation de l'électromigration sur l'une des deux zones présentant une élévation de résistance pré-électromigration.

Nous avons donc tenté d'augmenter la température du nanofil liée à l'excitation laser dans le but de dégrader le nanofil. L'absorption du nanofil est alors augmentée localement par l'ajout d'un nanodisque résonant lithographié sur le nanofil au sein d'une même étape de lithographie électronique. La Fig. 3.12(a) représente la partie centrale du nanofil comportant le nanodisque. La largeur du nanofil est de 100 nm tandis que la largeur du nanodisque est de 200 nm . La polarisation du faisceau incident a été fixée perpendiculairement au nanofil. La cartographie de résistance R indique une forte élévation de résistance d'environ 7Ω lorsque le laser éclaire le nanodisque. Une mesure en 4 points de la résistance n'ayant pas pu être menée sur cet échantillon, la température générant cette variation de résistance n'a donc pas été déterminée. Cependant, la variation de résistance induite par l'excitation d'un défaut sur un nanofil comparable à celui-ci (Fig. 3.11(b)) est quatre fois plus faible que la variation de résistance générée par l'excitation du nanodisque.

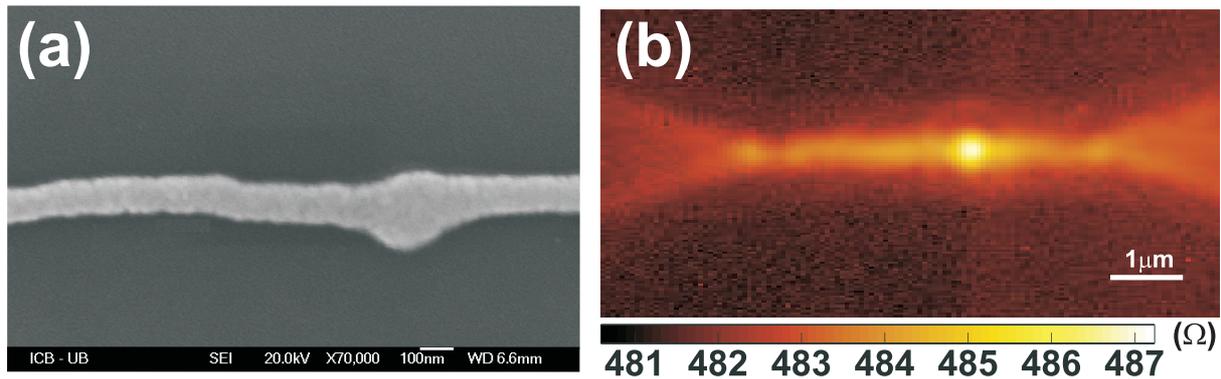


FIGURE 3.12 – (a) Image MEB représentant la partie centrale du nanofil. Un nanodisque de 200 nm de diamètre est placé sur le nanofil de largeur 110 nm. (b) Cartographie de résistance R enregistrée avant électromigration. Le pompage optique du nanodisque provoque une forte élévation de la résistance et donc un échauffement important.

La température dissipée au nanofil est donc 4 fois plus importante et est susceptible de détériorer le nanofil au cours de l'électromigration. L'électromigration a été réalisée tout en gardant le faisceau laser focalisé sur le nanodisque afin d'augmenter la température locale du nanofil et donc favoriser la rupture du métal à cette position. L'électromigration de ce nanofil n'a pas mené à une rupture à l'endroit pré-déterminé. L'échauffement lié à l'excitation laser persistante peut entraîner un recuit localisé du nanofil. La section du nanofil comportant le nanodisque est alors renforcée par une densité de joints de grains plus faible et la rupture du nanofil s'effectue sur une région plus propice du nanofil.

Nous avons par la suite testé d'autres méthodes afin de contrer le caractère aléatoire du processus d'électromigration. Nous avons lithographié des nanofils présentant une constriction plus ou moins prononcée. Nous avons observé que la rupture ne se formait pas sur la région du nanofil comportant la section la plus faible et ce, indépendamment du ratio entre la largeur du nanofil et celle de la constriction.

La longueur des nanofils a également été raccourcie afin de contraindre la rupture sur un espace limité. Des nanofils électromigrés de longueurs de 600 nm et 900 nm sont représentés à la Fig. 3.13 (a) et (b). Les caractérisations (MEB et cartographies PNL/SHG) post-électromigration indiquent régulièrement une nanojonction localisée à proximité de l'électrode jouant le rôle de source d'électrons [134].

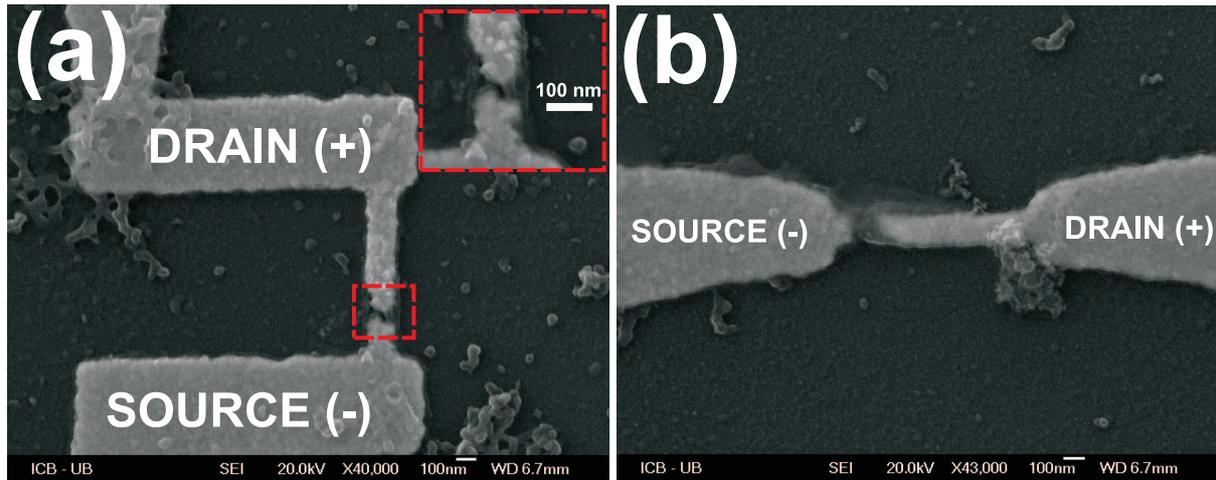


FIGURE 3.13 – (a) Image MEB réalisée après électromigration d'un nanofil possédant une longueur de 600 nm et une largeur de 150 nm. La nanojonction s'est formée à proximité de l'électrode jouant le rôle de source d'électrons (-). (b) Image MEB réalisée après électromigration d'un nanofil possédant une longueur de 900 nm et une largeur de 150 nm. La nanojonction s'est formée à proximité de l'électrode jouant le rôle de source d'électrons (-). La pollution apparaissant sur l'échantillon est liée à une contamination survenue après déconnexion de l'échantillon.

Une structuration préalable de la zone autour de la future jonction avait été envisagée afin de confiner le champ électromagnétique de manière plus efficace en vue de maximiser le courant tunnel obtenu par rectification optique. Le caractère aléatoire de la rupture ne permet donc pas de réaliser cette structuration au cours de la même étape de lithographie électronique que celle du nanofil. Une nouvelle étape de nanofabrication post électromigration n'est également pas envisageable, étant donné le risque majeur de destruction de la nanojonction lors des différents étapes de connexion/déconnexion de l'échantillon.

3.6 Caractérisation électronique des nanojonctions électromigrées

3.6.1 Description de l'effet tunnel

L'effet tunnel désigne la probabilité que possède un électron pour franchir une barrière de potentiel même si son énergie n'est pas suffisante. Dans notre cas, la zone située dans la jonction électromigrée constitue la barrière de potentiel. Le passage des électrons par effet tunnel est purement quantique et n'est pas descriptible par la mécanique classique. La fonction d'onde Ψ attribuée à un électron, dont le carré du module $|\Psi|^2$ représente sa probabilité de passer d'une électrode métallique à une autre, décroît de manière exponentielle en traversant la barrière de potentiel sans pour autant s'annuler.

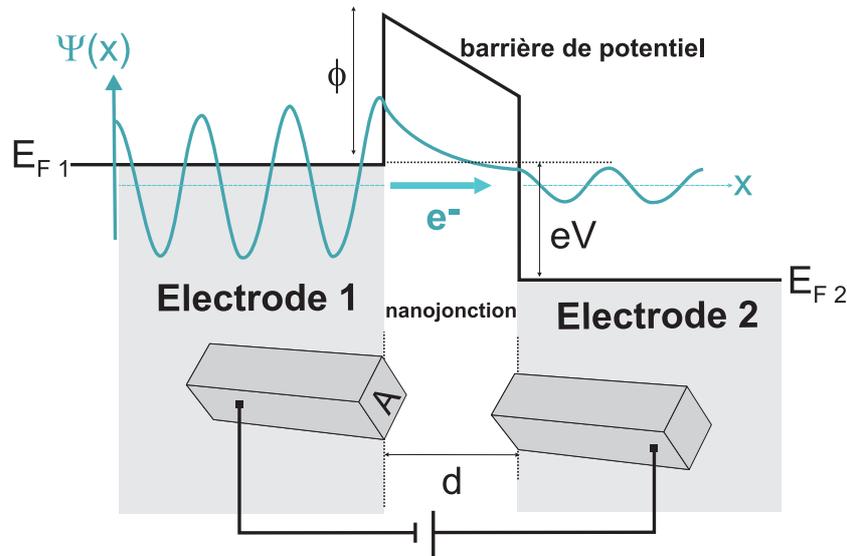


FIGURE 3.14 – Schéma descriptif de la transition par effet tunnel d'un électron à travers une nanojonction métallique de section A et de largeur d . La nanojonction électromigrée est modélisée par une barrière de potentiel de hauteur Φ polarisée par une tension V . Les énergies E_{F1} et E_{F2} sont les niveaux de Fermi des électrodes métalliques 1 et 2. Ψ représente la fonction onde des électrons.

La polarisation de la barrière de potentiel par application d'une tension aux bornes de la nanojonction décale les niveaux de Fermi des deux électrodes telle que $E_{F2} = E_{F1} - eV$ avec V la tension de polarisation. Le régime tunnel est observé dès lors que l'énergie eV est plus faible que la hauteur de la barrière Φ . Dans le cas d'une barrière trapézoïdale très faiblement polarisée, les électrons qui franchissent la barrière mènent à une densité de courant tunnel J_T dépendant alors du potentiel appliqué V , de la largeur de la nanojonction d et de la hauteur moyenne Φ [144] telle que :

$$J_T(eV \ll \Phi) = \frac{I_T(eV < \Phi)}{A} = \frac{e^2 \sqrt{2m\Phi}}{h^2 d} V \exp \left[-B\sqrt{\Phi} \right] \quad (3.4)$$

avec $B = \frac{4\pi d\sqrt{2m}}{h}$, A l'aire effective de la nanojonction, m la masse d'un électron, h la constante de Planck. La hauteur moyenne Φ de la barrière est une valeur effective incluant le potentiel image. L'action de ce potentiel image réduit l'énergie d'extraction de chaque électrode.

Une jonction peut donc être caractérisée par l'application d'une rampe de tension allant d'une tension $[-V ; +V]$. Le courant tunnel I_T suit alors une évolution non-linéaire. La forme de la caractéristique courant-tension dépend essentiellement des paramètres géométriques d , Φ_1 et Φ_2 de la barrière tunnel. Il a été démontré que l'ensemble de ces paramètres déterminent la résistance de la nanojonction à tension nulle, la surface A de la jonction supposée planaire n'intervenant que faiblement sur la forme générale de la courbe $I(V)$ [130]. La taille de la nanojonction d ainsi que la hauteur effective Φ peuvent donc être déduites de la caractéristique $I_T(V)$ non-linéaire par ajustement avec un modèle analytique faisant intervenir les paramètres géométriques de la barrière de potentiel. Une étude réalisée par Mangin *et al.* révèle des hauteurs de barrière très inférieures à l'énergie d'extraction de l'or massif (5 eV), indiquant que les propriétés de conduction locales sont

essentiellement reliées à l'état de surface de l'or et non aux propriétés de l'or massif. Le potentiel image et la géométrie de l'électrode peuvent également impacter l'énergie d'extraction de la barrière de potentiel. Les énergies d'extraction Φ_1 et Φ_2 asymétriques obtenues par Mangin *et al.* suggèrent une forme différente pour chaque électrode. La valeur la plus faible de Φ correspond alors à l'électrode la plus fine. La géométrie de cette électrode induit un champ électrique plus intense par un effet de pointe et favorise ainsi l'extraction de l'électron [145]. Au vue des images MEB réalisées, l'asymétrie géométrique des nanojonctions électromigrées reste pertinente.

3.6.2 Caractéristiques des nanojonctions électromigrées

Nous avons donc caractérisé électroniquement chaque jonction électromigrée. Le courant I_T est enregistré à la sortie du convertisseur courant/tension, après une amplification d'un facteur allant de 10^4 à 10^7 . La conductance G de la jonction est obtenue de la même manière que la conductance du nanofil pendant l'électromigration. La Fig. 3.15(a) représente la caractéristique courant-tension d'une jonction réalisée par la méthode d'électromigration utilisant une boucle de contre-réaction. La non-linéarité de la courbe I/V est essentiellement due aux différents paramètres de la jonction (E_{F1} , E_{F2} , d , Φ_1 et Φ_2). Nous observons que la courbe est faiblement asymétrique, un courant tunnel $I_T = -5,2 \mu A$ est obtenu pour une tension appliquée de -400 mV tandis qu'une tension de 400 mV induit un courant $I_T = -4,2 \mu A$. Cette asymétrie est liée aux différentes hauteurs de barrière Φ_1 et Φ_2 des électrodes 1 et 2 et donc à la géométrie de la nanojonction. Nous avons calculé la conductance de la nanojonction à partir d'une régression linéaire réalisée sur la courbe $I_T(V)$ autour de $V_b = 0$. Cette valeur correspond à la conductance G enregistrée sans tension, soit $4,12 \mu S$, ce qui correspond à $0,05 G_0$.

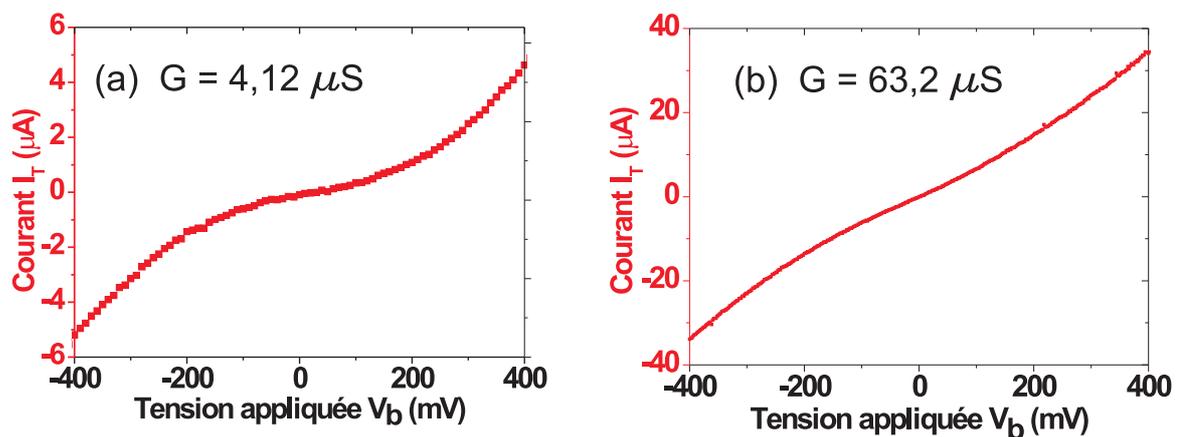


FIGURE 3.15 – (a) Caractéristique non-linéaire d'une jonction obtenue par électromigration avec boucle de contre-réaction. La courbe décrit l'évolution fortement non-linéaire du courant I_T passant au travers de la nanojonction en fonction de la tension V_b appliquée à ses bornes. $G(V_b = 0) = 0,05 G_0$. (b) Caractéristique non-linéaire d'une nanojonction obtenue par électromigration en tension continue. $G(V_b = 0) = 0,8 G_0$.

La caractéristique courant-tension d'une jonction formée par électromigration en tension continue est représentée en Fig. 3.15 (b). La jonction possède une courbe $I_T(V)$ avec

une faible non-linéarité. Le courant tunnel généré par la tension [-400 mV ; + 400 mV] est 10 fois plus important que le courant issu de la nanojonction électromigrée plus rapidement (Fig. 3.15 (a)). Nous avons calculé la conductance de la jonction à tension nulle en réalisant une régression linéaire sur la partie centrale de la courbe $I_T(V)$. La pente obtenue indique une conductance de $63,2 \mu\text{S}$, soit $0,8 G_0$.

3.6.3 Calcul des paramètres A , d , Φ et $\Delta\Phi$ de la nanojonction avec un modèle théorique

Grâce aux caractéristiques $I_T(V)$, nous avons déterminé les différents paramètres de la barrière de potentiel par l'ajustement des courbes avec un modèle analytique. Le modèle utilisé est issu du travail de W. F. Brinkman réalisé en 1970 [146] et indique que la conductance d'une jonction tunnel de taille sub-nanométrique et asymétrique dépend de sa distance d , de la hauteur moyenne de la barrière Φ et de la variation de $\Delta\Phi = \Phi_1 - \Phi_2$ telle que :

$$G(V) = G(0)\left(1 - \frac{A_0\Delta\Phi}{16\Phi^{\frac{3}{2}}}V + \frac{9A_0^2}{128}V^2\right) \quad (3.5)$$

avec $A_0 = \frac{4\sqrt{2md}}{3\hbar}$ et $G(0)$ la conductance de la jonction pour les tensions proches de 0.

Cette relation simplifiée de la conductance $G(V)$ est obtenue à partir de l'approximation de Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) couramment utilisée pour décrire le transport tunnel au sein d'une barrière de potentiel. La conductance à très faible tension $G(0)$ est issue du modèle de Simmons (eq. 3.4) [144] décrivant le courant tunnel lorsque la tension appliquée à la barrière est inférieure à la hauteur effective de la barrière telle que [146] :

$$G(0) = \frac{dI_T}{dV} = A \frac{e^2}{h^2} \frac{\sqrt{2m\Phi}}{d} \exp\left[-\frac{4\pi d}{h}\sqrt{2m\Phi}\right] \quad (3.6)$$

où d est en m, A en m^2 , V en Volt et Φ en J.

Pour plus de facilité, l'équation est simplifiée en exprimant d en Angströms, A en nm^2 , V en Volt et Φ en eV telle que :

$$\begin{aligned} G(0) &= A \times 10^{-18} \frac{e^2}{h^2} \frac{\sqrt{2m\Phi q}}{d \cdot 10^{-10}} \exp\left[-\frac{4\pi d \cdot 10^{-10}}{h} \sqrt{2m\Phi e}\right] \\ &= A \times 3,16 \cdot 10^{-4} \frac{\sqrt{\Phi}}{d} \exp\left[-1,025d\sqrt{\Phi}\right] \end{aligned} \quad (3.7)$$

Avec e la charge élémentaire électronique en Coulombs.

La densité de courant $J_T(V)$ exprimée en $[\text{A} \cdot \text{nm}^2]$ traversant la barrière tunnel et issue des équations 3.5 et 3.7 peut alors s'écrire telle que :

$$\begin{aligned} J_T(V) &= \int_0^V G(V) dV \\ &= \left(V - \frac{A_0\Delta\Phi}{32\Phi^{\frac{3}{2}}}V^2 + \frac{9A_0}{384}V^3\right) \times 3,16 \cdot 10^{-4} \frac{\sqrt{\Phi}}{d} \exp\left[-1,025d\sqrt{\Phi}\right] \\ &= \left(\frac{3,16 \cdot 10^{-4} \sqrt{\Phi}}{d} V - \frac{2,7 \cdot 10^{-5} \Delta\Phi}{\Phi} V^2 + \frac{5,5 \cdot 10^{-5} d \sqrt{\Phi}}{\Phi} V^3\right) \exp\left[-1,025d\sqrt{\Phi}\right] \end{aligned} \quad (3.8)$$

Les couples $(A, d, \Phi$ et $\Delta\Phi)$ des nanojonctions électromigrées sont ainsi déterminés par l'ajustement analytique de cette équation avec les courbes expérimentales $I_T(V)$. La Fig. 3.16 présente la détermination des différents paramètres pour 3 nanojonctions réalisées par électromigration et dont les caractéristiques courant-tension sont très différentes, de par leur non-linéarité et le courant mesuré.

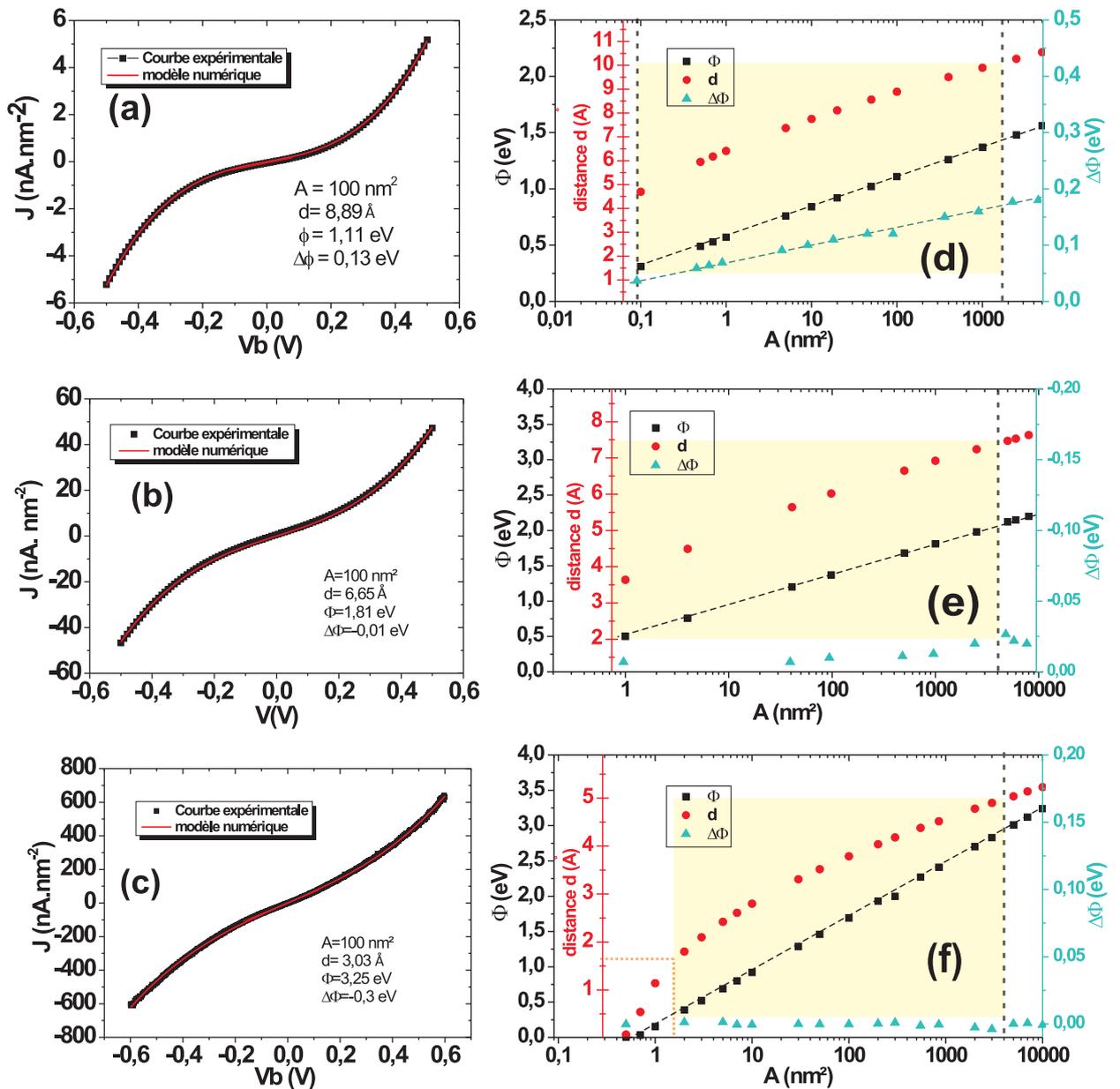


FIGURE 3.16 – (a-c) Caractéristiques $J_T(V)$ pour une aire A fixée à 100 nm^2 . Les courbes noires représentent les caractéristiques expérimentales et les courbes rouges représentent l'ajustement analytique issue de l'équation 3.8. (d-f) Évolution des paramètres d , Φ et $\Delta\Phi$, solutions du modèle, en fonction de A . La zone jaune représente les couples de paramètres cohérents au regard des conditions expérimentales.

La première nanojonction possède la non-linéarité la plus prononcée (Fig. 3.16 (a)(d)). Sa conductance, calculée à partir de la pente de la section linéaire de la courbe $I_T(V=0)$ est de 275 nS, soit 0,003 G_0 . La Fig. 3.16 (a) montre la densité de courant $J_T(V)$ expérimentale issue de la caractéristique $I_T(V)$ enregistrée après électromigration et pour une aire A fixée arbitrairement telle que $J_T(V) = \frac{I_T(V)}{A}$ avec $A = 100 \text{ nm}^2$ (courbe noire). La courbe rouge représente la caractéristique $J_T(V)$ issue du modèle analytique basé sur l'équation 3.8. L'ajustement analytique avec la courbe expérimentale propose une distance entre les électrodes de 8,9 Å, une hauteur effective moyenne de barrière de 1,11 eV avec une différence $\Delta\Phi$ de 0,13 eV pour cette jonction. L'aire effective de la nanojonction ne pouvant pas être déterminée expérimentalement, le modèle analytique est appliqué aux différentes caractéristiques $J_T(V)$ obtenues en variant la valeur de l'aire A . La Fig. 3.16(b) indique l'évolution des paramètres d , Φ et $\Delta\Phi$ en fonction de A . Les paramètres tendent tous les trois à augmenter avec l'aire effective. La zone jaune délimite les couples A , d , Φ et $\Delta\Phi$ solutionnant l'équation 3.8 tout en étant cohérents au regard des conditions expérimentales. En effet, la valeur de l'aire fixée pour la nanojonction doit se situer entre la valeur minimale possible c'est-à-dire la moitié de l'aire d'un atome d'or ($2\pi R_{Au}^2 = 2\pi \times 0.137 \text{ nm}^2 = 0,1 \text{ nm}^2$) et l'aire maximale, soit la section de la structure métallique électromigrée (ici une constriction plus large qu'un nanofil soit une aire $A_{max} = 180 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} = 10\,800 \text{ nm}^2$). Cette délimitation permet d'obtenir une valeur de Φ située entre 0,3 et 1,4 eV, soit une valeur inférieure à l'énergie d'extraction de l'or massif. Malgré l'utilisation d'un modèle analytique différent de celui utilisé dans les travaux de Mangin *et al.* [130], les valeurs de Φ obtenues par notre calcul sont également inférieures aux valeurs mesurées à l'échelle macroscopique. La variation de la hauteur de barrière entre les deux électrodes $\Delta\Phi$ augmente également avec l'aire A mais reste très faible en raison de la symétrie de la courbe $J_T(V)$. La distance inter-électrodes, quant à elle, se situe entre 5 et 10 Å.

La deuxième nanojonction obtenue (Fig. 3.16 (b)(e)) présente une caractéristique $I_T(V)$ avec un courant 10 fois plus important pour la même gamme de tension appliquée. La conductance de la nanojonction est estimée à 4,12 μS , soit 0,05 G_0 . La Fig. 3.16(e) présente l'évolution des paramètres d , Φ et $\Delta\Phi$ en fonction de A . L'aire maximale choisie (zone jaune) est fixée à 3000 nm^2 , correspondant à la section du nanofil électromigré. Les valeurs de Φ obtenues pour des aires inférieures à 3000 nm^2 sont situées dans la même gamme que les valeurs obtenues pour la première nanojonction soit $0,5 \leq \Phi \leq 2$. La variation $\Delta\Phi$ proche de 0 résulte de la symétrie de la courbe $I_T(V)$. La distance inter-électrodes de la deuxième nanojonction est plus faible que la première et se situe entre 3,5 et 7,5 Å, confirmant ainsi l'intensité du courant tunnel plus importante dans le second cas.

La dernière nanojonction présente, quant à elle, un courant tunnel encore plus important sur la même gamme de tension que les deux jonctions précédentes (Fig. 3.16(c)). L'évolution du courant en fonction de la tension est très peu non-linéaire. La conductance de la nanojonction est estimée à 63,2 μS , soit 0,8 G_0 . Cette conductance est extrêmement proche du quantum de conductance G_0 correspondant à la conductance d'un point de contact unique. La Fig. 3.16(f) indique l'évolution des paramètres d , Φ et $\Delta\Phi$ obtenus par ajustement avec le modèle analytique, en fonction de différentes aires A fixées. La zone jaune est cette fois délimitée par une distance minimale $d = 1,66 \text{ Å}$ correspondant à la longueur d'une liaison Au-Au et par une aire maximale $A = 3000 \text{ nm}^2$. Ces limites imposent une hauteur effective de la barrière comprise entre 0,3 et 3 eV, correspondant

à la gamme d'énergies obtenues pour les autres jonctions. La variation $|\Delta\Phi|$ est quant à elle très faible, toujours en adéquation avec la symétrie de la courbe $J_T(V)$. La distance inter-électrodes d est comprise entre 1,6 et 5 Å pour cette nanojonction, soit une distance plus petite que les nanojonctions précédentes.

Ce modèle analytique permet donc de définir une gamme de valeurs possibles pour les paramètres A, d, Φ et $\Delta\Phi$ d'une jonction tunnel. Même si aucune valeur précise ne peut être déterminée, la hauteur effective Φ calculée s'avère être inférieure à l'énergie d'extraction de l'or massif pour l'ensemble des nanojonctions. Les variations $\Delta\Phi$ obtenues sont cohérentes avec la symétrie des caractéristiques expérimentales. Les gammes de distance d calculées pour chaque nanojonction sont également pertinentes, la distance d tendant à diminuer avec la non-linéarité de la courbe $I_T(V)$ expérimentales et donc le passage d'un courant tunnel plus important.

Mangin *et al.* utilisent la représentation de Fowler-Nordheim (F-N) afin de distinguer les différents régimes de conduction de la nanojonction. A faibles tensions ($|eV| \ll \Phi$) le courant tunnel I_T évolue linéairement avec la tension V_b . Cette linéarité nous permet d'ailleurs de calculer la conductance G de la nanojonction. A plus fortes tensions, lorsque $|eV| > \Phi$, le courant tunnel évolue non-linéairement et la nanojonction entre dans un régime à émission de champ. La représentation F-N ($\ln(\frac{I_T}{V_b^2}) = f(\frac{1}{V_b})$) présente un minima à la transition entre ces deux régimes. Les travaux de Vilan *et al.* tendent à ré-interpréter cette tension de transition F-N entre les différents régimes de transport et expliquent plutôt un passage du courant tunnel à une évolution superquadratique [147].

Nous avons tracé cette représentation pour la nanojonction de la Fig. 3.16(a). La courbe $\ln(\frac{I_T}{V_b^2}) = f(\frac{1}{V_b})$ est représentée sur la Fig. 3.17. Nous observons alors deux minima indiqués par des pointillés rouge. L'inflexion de la courbe survient lorsque $V_{b1} = 0,28$ V et $V_{b2} = 0,26$ V.

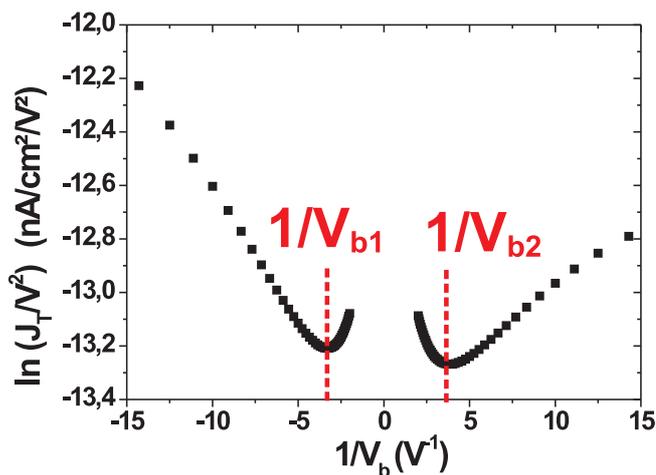


FIGURE 3.17 – Représentation de Fowler-Nordheim de la caractéristique $I_T(V)$ de la nanojonction électromigrée présentée à la Fig. 3.16(a). Les minima indiqués par les pointillés rouges représenteraient, en fonction des interprétations (i) la transition entre un régime tunnel et un régime à émission de champ, (ii) Le passage à des ordres supérieurs à 2.

D'après les travaux de Huisman *et al.*, cette inflexion sur la représentation de Fowler-Nordheim dépend essentiellement de la distance d de la barrière et de la racine de la

hauteur de la barrière $\sqrt{\Phi}$ tel que [148] :

$$V_b = V_m = \frac{2\hbar}{e\sqrt{m}} \frac{\sqrt{2\Phi}}{d} \quad (3.9)$$

avec V_m la tension au minimum de la courbe, \hbar la constante de Planck, m et e , la masse et la charge d'un électron.

Ainsi, en reprenant les valeurs de Φ et d calculés à l'aide du modèle analytique (Fig. 3.16(a)) pour une aire de 100 nm^2 , afin de déterminer la tension au minimum de la courbe F-N avec l'équation 3.9, nous obtenons :

$$\begin{aligned} V_m &= \frac{2\hbar}{e\sqrt{m}} \frac{\sqrt{2\Phi}}{d} \\ &= 1,95 \times \frac{\sqrt{\Phi}}{d} \\ &= 1,95 \times \frac{\sqrt{1,11}}{8,89} \\ &= 0,23 \text{ V} \end{aligned} \quad (3.10)$$

La tension V_m calculée est alors très proches des tensions V_{b1} et V_{b2} observées sur la représentation F-N (Fig.3.17), ce qui tend à confirmer que les minimas de la représentation de Fowler-Nordheim signale un ordre de non-linéarité plus important, plutôt qu'un changement de régime de polarisation.

Les deux méthodes de détermination confirment que la hauteur Φ des barrières tunnel pour les nanojonctions électromigrés est très faible par rapport à l'énergie d'extraction de l'or massif (5 eV). Ces énergies plus faibles sont être reliées à l'état de surface des électrodes électromigrées, leur géométrie et au potentiel image [149, 150].

3.7 Conclusion

Nous avons réalisé l'électromigration de nanofils d'or à pression atmosphérique et température ambiante afin de former des jonctions tunnel. Le flux d'électrons généré par la tension appliquée au nanofil connecté provoque un amincissement de la section du nanofil par déplacement des atomes métalliques. Différentes méthodes d'électromigration ont été testées et comparées. La plus rapide, utilisant l'application d'une rampe de tension unique conduit à une divergence de la température dissipée par effet Joule jusqu'à la température de fusion de l'or. Le contrôle de la température au cours de l'électromigration a été mis en évidence par l'application de paliers de tension favorisant ainsi la thermalisation de la structure connectée. Malgré une température modérée, la rapidité du processus de rupture après la création d'un amincissement le long du nanofil ne permet pas d'obtenir une nanojonction reproductible. La méthode visant à appliquer une succession de rampes de tension avec une condition d'arrêt sur la conductance du nanofil et un retour à tension nulle a permis de ralentir le processus d'électromigration et de mieux contrôler la rupture. La méthode la plus efficace s'est finalement avérée être une combinaison des deux techniques précédentes. La tension est tout d'abord lentement incrémentée par paliers afin de contrôler l'échauffement du nanofil jusqu'à l'apparition d'un amincissement corrélé à une chute du courant parcourant le nanofil. La densité de courant subie par la structure est alors diminuée en abaissant manuellement

la tension appliquée afin de ralentir le processus de rupture. L'électromigration peut ainsi être achevée avec une tension constante de l'ordre de quelques centaines de millivolts et révèle une décroissance quantifiée de la conductance par paliers juste avant la rupture, indiquant la séparation des dernières liaisons atomiques. Cette évolution de la conductance est alors liée à un transport électronique balistique jusqu'à son évolution vers un régime tunnel. La caractérisation électronique de ces jonctions tunnel révèle une évolution non-linéaire du courant parcourant la nanojonction en fonction de la tension. La conductance enregistrée à tension nulle proche du quantum de conductance indique que les nanojonctions formées sont de dimensions sub-nanométriques, comme le confirme l'ajustement des caractéristiques expérimentales avec un modèle analytique du transport de Simmons.

Dans l'objectif d'optimiser l'absorption au sein de la rectenna afin de maximiser la conversion photons/électrons, nous avons envisagé une structuration de l'environnement électromagnétique proche de la nanojonction. L'ajout de structures résonantes autour de la nanojonction suppose que la position de la rupture doit être déterminée au préalable. Une méthode de suivi de l'électromigration a été développée grâce à l'analyse de la réponse optique non-linéaire du nanofil et de sa résistance sous l'influence du faisceau laser focalisé. Les changements morphologiques du nanofil au cours de l'électromigration ont pu être reliés à une exaltation de la réponse optique non-linéaire. Les modifications de la rugosité du nanofil et son amincissement mènent également à une augmentation locale de la résistance induite par un point d'entrée pour déposer plus efficacement l'énergie du laser. L'excitation optique de l'amincissement créé par l'initiation de l'électromigration entraîne une variation ΔR . Nous avons démontré que l'amincissement impliquant la plus forte élévation de résistance menait systématiquement à la rupture du nanofil. Les cartographies de réponses optiques non-linéaires et de résistance permettent ainsi de déterminer spatialement la position de la nanojonction avant sa rupture. Nous n'avons cependant pas été en mesure de provoquer une rupture à une position définie au préalable lors de la nanofabrication pour structurer son environnement avant l'électromigration. L'élaboration des rectennas optiques est finalement réalisée par l'électromigration des constriction présentées au chapitre 2. L'important ratio entre la largeur des électrodes triangulaires et la constriction atténue le caractère aléatoire de l'électromigration. La rupture ne se forme pas systématiquement au centre de la constriction mais à tendance à se produire à proximité de l'électrode source.

Chapitre 4

Rectennas Optiques : mesure d'un courant tunnel photo-induit

4.1 Introduction

Nous souhaitons donc réaliser une rectification du champ optique incident au sein des jonctions électromigrées présentées au chapitre précédent. La rectification optique permet la conversion d'un champ électromagnétique oscillant en une puissance statique dans un circuit. Historiquement, la rectification d'un rayonnement a d'abord été observée aux fréquences micro-ondes et a par la suite été envisagée aux fréquences optiques, permettant ainsi d'accéder à des temps de réponses beaucoup plus rapides (10^{15} Hz). Plusieurs expériences ont été réalisées ces dernières années afin de vérifier cette transition de la région des micro-ondes au domaine du visible et du proche infra-rouge. En régime optique, la rectification est un processus où le passage des électrons à travers une barrière tunnel est assisté par l'onde électromagnétique incidente (PAT pour Photo-Assisted Tunneling). Le courant statique rectifié peut être obtenu à l'aide d'un microscope à effet tunnel (STM pour Scanning Tunneling Microscope) modifié permettant la focalisation d'un faisceau laser entre la pointe du STM et l'échantillon [7, 151].

Plus récemment, Ward *et al.* ont constaté que l'illumination laser d'une nanojonction métallique planaire électromigrée menait également à une rectification du champ optique [11]. Ces travaux ne mentionnent cependant que brièvement l'influence des effets thermiques inhérents à l'absorption du champ incident par un dispositif entièrement métallique. Pourtant, les chapitres précédents montrent que ces effets ne sont pas à négliger.

Nous avons en effet pu observer que l'excitation impulsionnelle des nanojonctions électromigrées menait à la génération d'importantes réponses non-linéaires SHG et PNL liées à une forte absorption du champ optique. Nous avons également observé au chapitre 1 qu'une forte absorption du faisceau laser induit nécessairement un échauffement significatif du métal. Cet échauffement localisé entraîne la création d'un gradient de température, menant à la mesure d'un courant thermo-induit (chapitre 2).

L'ensemble de ces résultats nous incitent donc à considérer les effets thermo-électriques dans l'étude de la rectification optique au sein d'un dispositif entièrement métallique. Nous devons ainsi déterminer la nature du courant rectifié, celle-ci pouvant être d'origine optique ou thermique. Nous nous sommes donc inspirés des résultats de Ward *et al.* afin de déterminer l'impact de ces effets thermiques lié à l'adressage optique des rectennas.

4.2 Rectification Optique au sein d'une nanojonction planaire

Une rectenna optique est formée par une jonction sub-nanométrique de largeur d entre deux électrodes métalliques. Elle est représentée par une barrière de potentiel trapézoïdale située entre deux états électroniques fondamentaux μ_1 et μ_2 (potentiels électrochimiques), propres à chaque électrode. Les hauteurs de barrières effectives Φ_1 et Φ_2 définissent les énergies nécessaires aux électrons pour franchir la barrière (Fig. 4.1). Comme nous avons pu l'observer au chapitre précédent, la hauteur de barrière effective, impactée par la géométrie et le potentiel image est inférieure à l'énergie d'extraction du matériau utilisé. L'asymétrie géométrique de la nanojonction induit des hauteurs Φ_1 et Φ_2 différentes. Sous excitation lumineuse, le champ optique de fréquence ω est concentré au sein de la rectenna en raison de l'important couplage entre les deux électrodes et induit une oscillation des charges de part et d'autre de la barrière tunnel. Ces charges oscillantes mènent alors à une modulation de la barrière tunnel à la fréquence ω . La Fig. 4.1 est une description schématique du processus.

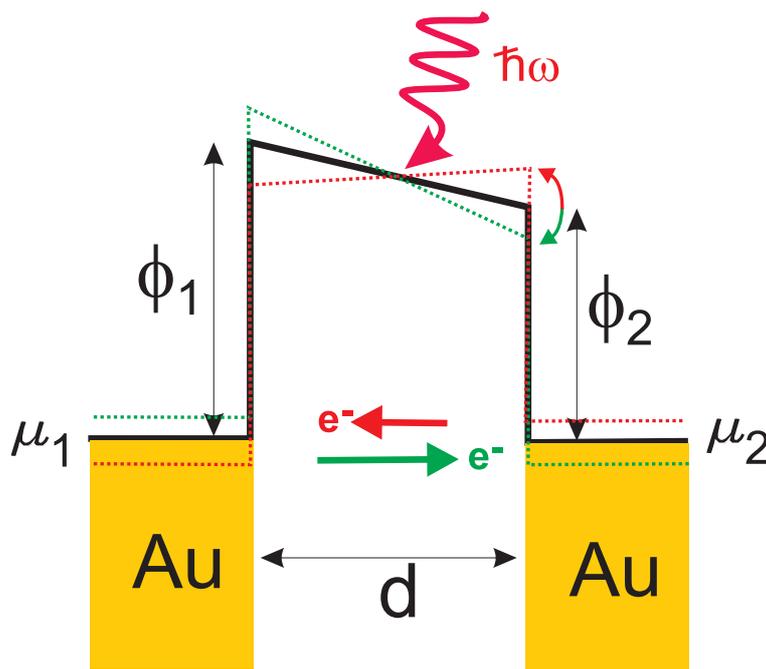


FIGURE 4.1 – Représentation de la barrière de potentiel formée par la rectenna optique de largeur d à tension nulle. La barrière est établie entre deux électrodes d'or 1 et 2, de potentiels électrochimiques μ_1 et μ_2 et d'énergies d'extraction Φ_1 et Φ_2 . L'excitation lumineuse de la nanojonction induit une oscillation de la barrière de potentiel (traits en pointillés) et la création de deux courants tunnel $I_{1 \rightarrow 2}$ et $I_{2 \rightarrow 1}$ (flèches) à chaque demi-période d'oscillations.

Lors d'une oscillation de période $T = \frac{2\pi}{\omega}$, la barrière de potentiel adopte deux polarisations différentes (traits en pointillés verts et rouges sur la Fig. 4.1). La première

polarisation, associée à une demi-période $\frac{T}{2}$, induit par convention un potentiel électrochimique μ_2 plus bas que le potentiel électrochimique μ_1 (pointillés verts). La probabilité de passage des électrons à travers la barrière tunnel dans le sens $1 \rightarrow 2$ augmente (flèche verte). La seconde demi-période entraîne l'effet inverse, le potentiel électrochimique μ_2 devient supérieur au potentiel électrochimique μ_1 ce qui favorise le passage d'électrons dans le sens $2 \rightarrow 1$ (flèche rouge).

L'asymétrie des énergies d'extraction Φ_1 et Φ_2 provoque une asymétrie des courants tunnel liés à chaque polarisation de la barrière. Dans le cas présenté à la Fig. 4.1, $\Phi_1 > \Phi_2$ implique que le nombre d'électrons franchissant la barrière dans le sens $1 \rightarrow 2$ est plus important que le nombre d'électrons traversant dans le sens $2 \rightarrow 1$. Nous obtenons donc deux courants tunnel circulant en sens opposés et dont les valeurs absolues sont telles que $|I_{1 \rightarrow 2}| > |I_{2 \rightarrow 1}|$. Un courant DC rectifié moyenné dans le temps est alors mesuré tel que :

$$\langle I_{DC} \rangle = \langle I_{1 \rightarrow 2} \rangle - \langle I_{2 \rightarrow 1} \rangle \quad (4.1)$$

La rectification optique, liée à la mesure du courant I_{DC} , n'est donc observable que si $\langle I_{1 \rightarrow 2} \rangle \neq \langle I_{2 \rightarrow 1} \rangle$. A tension nulle, cette condition implique nécessairement que $\Phi_1 \neq \Phi_2$ [152]. L'excitation optique d'une barrière tunnel rectangulaire idéale, dont les potentiels électrochimiques et les hauteurs de barrières de chaque électrode sont égaux induira un courant tunnel $\langle I_{1 \rightarrow 2} \rangle$ égal au courant tunnel $\langle I_{2 \rightarrow 1} \rangle$ et aucun courant net ne sera mesuré. La condition d'asymétrie des énergies d'extraction n'est valable que pour une rectenna à tension nulle. Lorsque qu'une tension de polarisation est appliquée à la barrière de potentiel, les potentiels électrochimiques deviennent asymétriques et un courant rectifié circule. La combinaison de ces deux paramètres $\mu_1 \neq \mu_2$ et $\Phi_1 \neq \Phi_2$ permet alors d'augmenter le courant rectifié.

L'asymétrie intrinsèque de la rectenna peut provenir des matériaux utilisés ou de leurs géométries. Nous avons vu au chapitre 2 que ces paramètres sont susceptibles d'induire une asymétrie thermique, menant également à la mesure d'un courant tunnel d'origine thermique.

4.2.1 Asymétrie de la nanojonction

4.2.1.1 Asymétrie des matériaux

L'utilisation de différents matériaux pour les deux électrodes métalliques mène à une importante asymétrie des hauteurs de barrière effective Φ_1 et Φ_2 (Fig. 4.2). Cette asymétrie entraîne la génération de courants tunnel asymétriques selon la polarité de la tension appliquée.

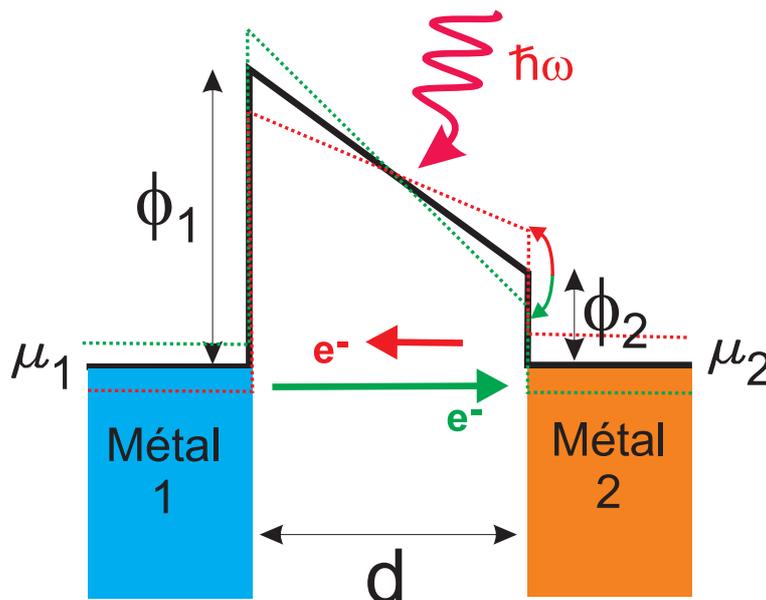


FIGURE 4.2 – Représentation de la barrière de potentiel formée, à tension nulle, par une rectenna asymétrique. La barrière est établie entre deux électrodes de métaux différents avec des potentiels électrochimiques μ_1 et μ_2 et des énergies d'extraction Φ_1 et Φ_2 . L'excitation lumineuse de la nanojonction induit une oscillation de la barrière de potentiel (traits en pointillés) et la création de deux courants tunnel circulant dans le sens $1 \rightarrow 2$ (flèches).

Le champ optique favorise alors la génération d'un courant tunnel photo-assisté en direction de l'électrode possédant la hauteur de barrière effective Φ la plus faible. Dans le cas décrit à la Fig. 4.2, la hauteur Φ_1 est supérieure à la hauteur Φ_2 . L'oscillation optique entraîne deux polarisations successives de la barrière de potentiel (traits en pointillés verts et rouges). La polarisation représentée en vert induit une diminution de μ_2 et une augmentation de μ_1 . Les électrons traversent alors la jonction dans le sens $1 \rightarrow 2$. La seconde polarisation représentée en rouge mène à l'évolution inverse des potentiels électrochimiques mais ne permet pas au potentiel électrochimique μ_1 d'excéder μ_2 . Le courant tunnel résultant est alors plus faible et circule dans le sens $2 \rightarrow 1$.

Le courant DC mesuré, correspondant à la différence $\langle I_{1 \rightarrow 2} \rangle - \langle I_{2 \rightarrow 1} \rangle$ pour une période transitoire est donc plus important que pour une rectenna composé d'un seul matériau. Pour une même intensité optique appliquée, la nanojonction bi-métallique est susceptible de produire un courant rectifié beaucoup plus important qu'une rectenna formée d'un unique matériau en raison de son asymétrie intrinsèque.

4.2.1.2 Asymétrie géométrique

L'asymétrie intrinsèque de la nanojonction peut également provenir de sa géométrie. Plusieurs études visant à modéliser une nanojonction STM ont démontré une augmentation du courant rectifié DC lorsque l'asymétrie géométrique de la nanojonction est accentuée [135, 152–154]. Mayer *et al.* ont ainsi modélisé une nanojonction pointe-plan, formée de deux électrodes métalliques planes dont l'une est prolongée par une protubérance hémisphérique. Pour une distance de séparation fixe entre la protubérance et

l'électrode plane, l'augmentation du rayon r de l'hémisphère induit une diminution du ratio $\frac{\langle I_{1 \rightarrow 2} \rangle}{\langle I_{2 \rightarrow 1} \rangle}$. Le ratio atteint alors une valeur nulle lorsque $r \rightarrow \infty$, c'est-à-dire pour une nanojonction du type plan-plan. Ils ont également démontré que la longueur de la protubérance a un impact plus faible sur le courant rectifié, que la variation de la dimension de l'apex [155]. L'apex de la pointe présente un gradient de champ électrique statique plus important que la surface plane de la seconde électrode. Cela signifie que la barrière tunnel tend à devenir plus mince pour l'une des polarisations imposées par le champ optique tandis qu'elle sera plus large pour la polarisation inverse.

Une nanojonction à une dimension située entre deux électrodes métalliques réalisée par électromigration présente aussi une asymétrie géométrique et induit la génération d'un courant statique rectifié (Fig. 3.5 (b)).

4.2.1.3 Asymétrie thermique

L'asymétrie thermique des deux électrodes peut également contribuer à la génération d'un courant DC. Dans le cas d'une excitation optique homogène de la nanojonction, l'électrode assimilée à une pointe est alors susceptible de dissiper la chaleur générée par l'excitation de manière moins efficace que l'électrode assimilée à un plan. Il existe ainsi une différence de température entre les électrodes. Comme nous avons pu le voir au chapitre 2, l'occupation des états électroniques supérieurs ou proches du potentiel électrochimique devient plus importante du côté de l'électrode chaude. Au cours de l'oscillation de la barrière, le courant tunnel traversant dans le sens chaud-froid, c'est-à-dire dans le sens pointe-plan, excède le courant tunnel inverse et un courant est alors mesuré. Lorsque l'excitation n'est pas centrée sur la nanojonction, l'asymétrie thermique entre les deux électrodes mène à la génération d'un gradient de température le long de la rectenna. Un potentiel Seebeck s'applique à la barrière tunnel et un courant cette fois, d'origine thermique est mesuré [93, 98–100]. Ce courant thermo-induit décrit au chapitre 2 est alors indépendant du phénomène de rectification.

4.2.2 Temps de réponse de la rectenna

Le temps de réponse de la rectenna est également un paramètre critique dans le processus de rectification. Il est notamment dicté par le temps de transit des électrons à travers la barrière tunnel. Chaque rectenna possède donc une fréquence de fonctionnement limite liée au temps de transit minimum permettant le passage d'électrons d'une électrode à l'autre avant l'inversion de polarité de la barrière. Lorsque la demi-période $\frac{T}{2}$ du champ oscillant est plus longue que le temps de passage τ d'un électron à une énergie donnée à travers la barrière de potentiel, l'électron voit une barrière tunnel "statique" qu'il peut franchir. Cependant, lorsque la fréquence du champ oscillant est très importante, $\tau \leq \frac{T}{2}$, le temps de transit n'est plus suffisamment rapide pour permettre le transfert de l'électron d'une électrode à l'autre avant le changement de polarisation de la barrière tunnel. Une chute drastique du courant photo-induit est donc attendue lorsque la distance d de la nanojonction est élargie pour une fréquence d'excitation constante. Les travaux de Nguyen *et al.* ont mis évidence une distance de coupure de 2,5 nm pour l'excitation laser d'une rectenna à une longueur d'onde de 1,06 μm [151]. Lorsque la distance d de séparation est fixée, l'augmentation de la fréquence incidente au delà d'une valeur critique implique également un temps d'oscillation plus court que le temps de transit des électrons et donc

une extinction du courant photo-induit. D'après les travaux de Mayer *et al.*, l'évolution du ratio $\frac{\langle I_{1 \rightarrow 2} \rangle}{\langle I_{2 \rightarrow 1} \rangle}$ en fonction du quantum d'énergie $\hbar\omega/2\pi$ pour une nanojonction de dimension fixe présente une coupure de la rectification autour de 4 eV, soit une longueur d'onde de 300 nm [152]. Une telle nanojonction permet donc la rectification d'un rayonnement optique de longueurs d'onde pouvant aller jusqu'à l'UV. Leurs résultats ont été par la suite modélisés en supposant que la particule chargée obéit aux équations cinétiques du mouvement lors de la traversée de la barrière tunnel. La vitesse de l'électron est alors approximée à la vitesse de Fermi ν_F et la fréquence de coupure est telle que :

$$f_{cutoff} = \frac{\nu_F}{d} \quad (4.2)$$

Cette analyse prédit donc, que pour une nanojonction de 1 nm, le temps de transit est de 10^{-15} s ce qui correspond également à un rayonnement proche de l'UV.

Les rectennas électromigrées présentées au chapitre 3 possédant une dimension sub-nanométrique, le temps de transit des électrons est alors suffisamment court pour permettre une rectification à la fréquence du visible ou du proche infra-rouge.

Les travaux de Mayer ont également révélés une diminution brutale du ratio $\frac{\langle I_{1 \rightarrow 2} \rangle}{\langle I_{2 \rightarrow 1} \rangle}$ à une fréquence inférieure à la fréquence de coupure. Cette diminution correspond à la transition entre deux régimes de fonctionnement de la nanojonction : le régime classique pour les fréquences d'excitation les plus faibles et le régime semi-classique pour des fréquences plus élevées.

4.3 Description classique et semi-classique de la rectification optique

Dans un premier temps, les concepts classiques issus du mode de fonctionnement des rectennas micro-ondes ont été appliqués à l'analyse des systèmes de redressements opérant à ultra haute fréquence. Cependant, l'interaction avec le rayonnement optique requiert une interprétation quantique ou semi-classique [156–158].

4.3.1 Description classique

Classiquement, la modulation AC subie par la rectenna en présence d'un champ électromagnétique est représentée par une oscillation d'un des potentiels électrochimiques de la barrière tunnel, l'autre étant fixé à un potentiel V_b . La Fig. 4.3 (a) montre une rectenna formant une barrière de potentiel entre deux électrodes métalliques. Les potentiels électrochimiques μ_1 et μ_2 sont séparés d'une énergie eV_b correspondant au potentiel extérieur appliqué à la rectenna. Le rayonnement d'énergie $\hbar\omega$ induit alors un potentiel supplémentaire V_{opt} à la barrière de potentiel.

Cette représentation, uniquement valable pour un champ oscillant de faible fréquence, se traduit par une dérive de la caractéristique $I_T(V)$ de la rectenna autour de son point de fonctionnement dicté par la tension V_b (encart Fig. 4.3 (b)). Cette dérive est croissante avec la tension V_b et correspond au courant photo-assisté I_{phot} lié au potentiel V_{opt} . La Fig. 4.3 (b) montre les conséquences de l'addition du potentiel V_{opt} à la tension V_b sur le courant photo-assisté I_{phot} . Nous pouvons observer que la non-linéarité de la caractéristique $I_T(V)$ induit un courant I_{phot-2} à une tension V_2 plus important que le courant I_{phot-1} à une tension V_1 lorsque $V_2 > V_1$. Le courant rectifié par la rectenna évolue donc non-linéairement avec la tension V_b appliquée à la barrière de potentiel.

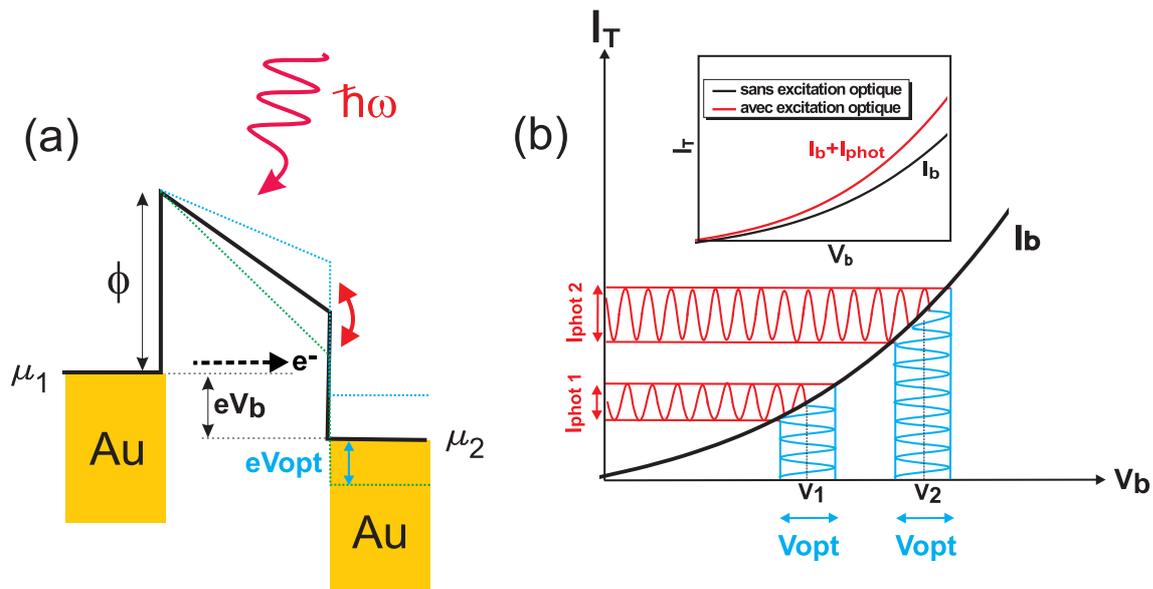


FIGURE 4.3 – (a) Représentation classique de la barrière tunnel lorsque la rectenna est soumise à une tension V_b et excitée par un rayonnement d'énergie $\hbar\omega$. Le rayonnement incident induit une oscillation de la barrière tunnel et donc la création d'un potentiel supplémentaire V_{opt} . (b) Caractéristique $I_T(V)$ d'une rectenna. Le potentiel V_{opt} induit un courant photo-assisté I_{phot} non-linéaire avec la tension V_b . Insert : La courbe noire représente l'évolution du courant tunnel en fonction de la tension V_b sans excitation lumineuse tandis que la courbe rouge représente l'évolution du courant tunnel en présence d'un champ optique.

Considérons une rectenna polarisée électriquement par une tension appliquée V_b et excitée par un signal AC d'amplitude V_{opt} et de pulsation ω . La tension totale au borne de la rectenna est décrite par la relation :

$$V_{rectenna}(t) = V_b + V_{opt}\cos(\omega t) \quad (4.3)$$

Le courant $I(t)$ induit par le potentiel optique V_{opt} peut alors être obtenu par un développement de Taylor tel que [154] :

$$I(t) = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^n I_b}{dV_b^n} [V_{rectenna}(t) - V_b]^n = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^n I_b}{dV_b^n} [V_{opt}\cos(\omega t)]^n \quad (4.4)$$

Cette expression suppose que le courant parcourant la rectenna suit instantanément le potentiel appliqué dans la limite où $\omega \rightarrow 0$. Cette hypothèse n'est cependant plus valable lorsque la période $T = \frac{2\pi}{\omega}$ de l'oscillation est comparable au temps de transit des électrons dans la nanojonction, ce qui est le cas aux fréquences optiques [159].

En utilisant la relation trigonométrique $V_{opt}^2 \cos^2(\omega t) = \frac{V_{opt}^2}{2} [1 + \cos(2\omega t)]$ et les relations similaires développées aux ordres supérieurs, le courant tunnel $I(t)$ est décrit par la relation :

$$I(t) = \sum_{n=0}^{+\infty} I_n \cos(n\omega t) \quad (4.5)$$

Avec

$$\begin{aligned}
 I_0 &= I_b + \frac{V_{opt}^2}{4} \frac{d^2 I_b}{dV_b^2} + \frac{V_{opt}^4}{64} \frac{d^4 I_b}{dV_b^4} + \frac{V_{opt}^6}{2304} \frac{d^6 I_b}{dV_b^6} + \dots, \\
 I_1 &= V_{opt} \frac{dI_b}{dV_b} + \frac{V_{opt}^3}{8} \frac{d^3 I_b}{dV_b^3} + \frac{V_{opt}^5}{192} \frac{d^5 I_b}{dV_b^5} + \dots, \\
 I_2 &= \frac{V_{opt}^4}{4} \frac{d^2 I_b}{dV_b^2} + \frac{V_{opt}^4}{48} \frac{d^4 I_b}{dV_b^4} + \frac{V_{opt}^6}{1536} \frac{d^6 I_b}{dV_b^6} + \dots, \\
 &\hspace{15em} etc
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

Ainsi, en ne considérant que le terme correspondant à l'ordre le plus faible, le courant tunnel moyen parcourant la nanojonction sous excitation lumineuse et tension V_b s'écrit :

$$\langle I_{opt} \rangle = I_b + \frac{1}{4} V_{opt}^2 \frac{d^2 I_b}{dV_b^2} = I_b + I_{phot} \tag{4.7}$$

Le premier terme correspond au courant produit par la tension V_b appliquée à la rectenna tandis que le second terme correspond au courant additionnel rectifié par le dispositif. Cette expression a été utilisée par Tu *et al.* [10] pour analyser leurs données expérimentales sur la rectification aux fréquences micro-ondes. Cette analyse a également été utilisée par Bragas *et al.*, dans le visible [9], afin d'identifier et de distinguer la contribution du courant rectifié du courant total mesuré en STM.

La description classique du processus de rectification n'est cependant applicable que pour des dispositifs opérant à faibles fréquences ou lorsque la tension V_{opt} est beaucoup plus faible que le potentiel $V_{ph} = \hbar\omega/e$. Par conséquent, l'étude de la rectification aux fréquences optiques nécessite une approche semi-classique basée sur la théorie PAT (pour Photo-Assisted Tunneling) [156, 157]. Cette approche est dite semi-classique par opposition à un régime totalement quantique en raison d'une description quantique des transitions électroniques liée à une formulation classique du champ [6].

4.3.2 Description semi-classique de la rectification optique (Photo-Assisted Tunneling theory (PAT))

L'approche semi-classique dictée par la théorie PAT a été développée par Tien et Gordon en 1963 [156] afin d'étudier les jonctions SIS (Superconducteur-Isolant-Superconducteur). Cette approche considère les changements de densités d'états électroniques de la barrière de potentiel en présence d'un champ oscillant. Le champ optique est alors traité comme une perturbation dépendante du temps. Cette perturbation V_{opt} est décrite au travers d'un terme Hamiltonien H total dépendant du temps tel que :

$$H(t) = H_0(t) + eV_{opt} \cos(\omega t) \tag{4.8}$$

où H_0 est l'Hamiltonien décrivant la barrière tunnel sans la perturbation AC et pour lequel la fonction d'onde associée est de la forme :

$$\Psi_0(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \exp -iEt/\hbar \tag{4.9}$$

La perturbation AC induite par le rayonnement optique introduit alors un terme de phase supplémentaire dont l'effet peut être modélisé par une nouvelle fonction d'onde de la forme :

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \exp -iEt/\hbar \exp \left[-(i/\hbar) \int^t dt' eV_{opt} \cos(\omega t') \right] \quad (4.10)$$

En intégrant dans le temps et en utilisant le développement de Jacobi-Anger, la fonction d'onde devient :

$$\begin{aligned} \Psi(x, y, z, t) &= \psi(x, y, z) \exp -iEt/\hbar \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n\left(\frac{eV_{opt}}{\hbar\omega}\right) e^{-in\omega t} \\ &= \psi(x, y, z) \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n\left(\frac{eV_{opt}}{\hbar\omega}\right) \exp -i(E + n\hbar\omega)t/\hbar \end{aligned} \quad (4.11)$$

où J_n est la fonction de Bessel d'ordre n .

Cette nouvelle fonction d'onde indique qu'un électron, initialement à une énergie E peut accéder à une multitude d'états énergétiques séparés d'une énergie correspond à celle du photon ($\hbar\omega$). La fonction d'onde de l'électron se trouvant à l'énergie $E + n\hbar\omega$ est décrite par la fonction de Bessel d'ordre n où n correspond au nombre de photons absorbés ou émis par l'électron dans un processus multiphotonique.

La fonction d'onde en présence d'un champ optique est alors composée de termes d'énergie E , $E \pm \hbar\omega$, $E \pm 2\hbar\omega$, etc. Chaque photon absorbé transfère donc son énergie à un électron. Contrairement à l'approche classique où la variation du courant issue de la perturbation AC évolue de manière continue, l'approche semi-classique induit une évolution de la caractéristique $I(V)$ par paliers correspondant à $\pm\hbar\omega$ (Figure 4.4).

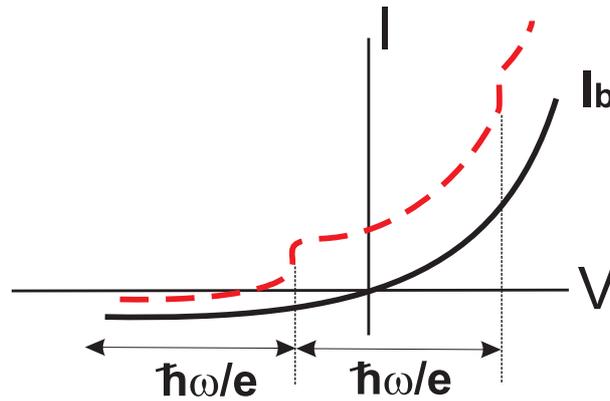


FIGURE 4.4 – Schéma de la caractéristique $I(V)$ d'une rectenna en régime semi-classique. La courbe noire décrit l'évolution du courant tunnel en fonction de la tension V_b sans excitation lumineuse tandis que la courbe rouge représente l'évolution du courant tunnel en présence d'un champ optique.

Le champ optique module la phase des électrons d'une électrode par rapport à l'autre, menant à une fonction d'onde présentant des états d'énergie distincts séparés par l'énergie du champ incident $eV_{ph} = \hbar\omega$. Ainsi, une tension nV_{ph} s'ajoute à la tension de polarisation V_b au borne de la rectenna pour chaque composante n de la fonction d'onde. La densité

électronique, relative au module de la fonction d'onde élevée au carré Ψ^2 , est alors également proportionnelle au carré de la fonction de Bessel. Chaque composante de la fonction d'onde est donc pondérée par un facteur $J_n^2(\frac{eV_{opt}}{\hbar\omega})$.

Le courant $\langle I_{opt} \rangle$ moyen est alors donné par la relation décrivant la somme de toutes les absorptions photoniques :

$$I_{opt}(V_b, V_{opt}) = \sum_{-\infty}^{+\infty} J_n^2\left(\frac{eV_{opt}}{\hbar\omega}\right) I_b(V_b + nV_{ph}) \quad (4.12)$$

I_b représente le courant tunnel traversant la nanojonction en l'absence d'excitation et est décrit par l'équation [151, 160, 161] :

$$I_b = C \int_{-\infty}^{+\infty} [f(E - eV_b) - f(E)] \rho_1(E - eV_b) \rho_2(E) dE \quad (4.13)$$

où C est une constante de proportionnalité, V_b la tension continue appliquée à la nanojonction, f la distribution de Fermi-Dirac, ρ_1 et ρ_2 les densités d'états électroniques de chaque électrode.

Ainsi, d'après l'équation 4.12, l'expression du courant tunnel en présence d'un champ optique devient :

$$\langle I_{opt} \rangle = C \sum_{-\infty}^{+\infty} J_n^2\left(\frac{eV_{opt}}{\hbar\omega}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} [f(E - eV_b) - f(E + n\hbar\omega)] \rho_1(E - eV_b) \rho_2(E + n\hbar\omega) dE \quad (4.14)$$

L'argument de la fonction de Bessel ($\frac{eV_{opt}}{\hbar\omega}$) détermine la probabilité d'occupation de l'électron au n -ième état électronique. A faible intensité et haute fréquence, la probabilité d'absorption multi-photonique implique que seuls les termes correspondant à $n = -1, 0, 1$ présentent une contribution significative dans l'établissement du courant tunnel photo-assisté.

Ainsi,

$$\langle I_{opt} \rangle = J_0^2\left(\frac{eV_{opt}}{\hbar\omega}\right) I_b(V_b) + J_{-1}^2\left(\frac{eV_{opt}}{\hbar\omega}\right) I_b\left(V_b - \frac{\hbar\omega}{e}\right) + J_1^2\left(\frac{eV_{opt}}{\hbar\omega}\right) I_b\left(V_b + \frac{\hbar\omega}{e}\right) \quad (4.15)$$

En régime semi-classique, nous pouvons considérer que $eV_{opt} \leq \hbar\omega$. L'argument de la fonction de Bessel devient donc très inférieur à l'unité et l'expression du courant $\langle I_{opt} \rangle$ peut être simplifiée [162] en réalisant un développement limité d'ordre 2 au voisinage de 0 :

Soit $x = \frac{eV_{opt}}{\hbar\omega}$, si $x \leq 1$,

$$\begin{aligned} J_0(x) &\sim 1 - \frac{x^2}{4} + o(x^4) \\ J_1(x) &\sim \frac{1}{2}x \left[\frac{1}{1!} + \frac{-\frac{1}{4}x^2}{2!} \right] = \frac{x}{2} - \frac{x^3}{16} + o(x^5) \end{aligned} \quad (4.16)$$

De plus,

$$J_{-n}(x) = (-1)^n J_n(x)$$

Donc

$$J_{-1}(x) = -\frac{x}{2} + \frac{x^3}{16} + o(x^5)$$

L'équation 4.15 devient alors :

$$\langle I_{opt} \rangle = \left(1 - \frac{x^2}{4}\right)^2 I_b(V_b) + \left(\frac{x}{2} - \frac{x^3}{16}\right)^2 I_b\left(V_b + \frac{\hbar\omega}{e}\right) + \left(-\frac{x}{2} + \frac{x^3}{16}\right)^2 I_b\left(V_b - \frac{\hbar\omega}{e}\right) + o(x^4) \quad (4.17)$$

Après l'élimination des termes supérieurs à l'ordre 2, l'équation 4.17 se simplifie et le courant tunnel apparait comme la somme de deux contributions, le courant tunnel statique et le courant tunnel photo-assisté.

$$\langle I_{opt} \rangle = \left(1 - \frac{x^2}{2}\right) I_b + \frac{x^2}{4} \left[I_b\left(V_b + \frac{\hbar\omega}{e}\right) + I_b\left(V_b - \frac{\hbar\omega}{e}\right) \right] \quad (4.18)$$

$$= I_b + \frac{1}{4} V_{opt}^2 \left[\frac{I_b(V_b + \frac{\hbar\omega}{e}) - 2I_b(V_b) + I_b(V_b - \frac{\hbar\omega}{e})}{(\frac{\hbar\omega}{e})^2} \right] \quad (4.19)$$

Dans la limite de faibles fréquences, la relation 4.19 mène à l'expression classique du courant rectifié (eq. 4.7). En réalité, la discrétisation de la courbe I(V) survient également en régime classique mais n'est pas perceptible en raison de la faible valeur $\hbar\omega$. La discrétisation n'est en effet visible que lorsque $\frac{\hbar\omega}{e}$ est du même ordre de grandeur ou plus grand que la tension pour laquelle la non-linéarité de la courbe I(V) est significative. La description classique est donc une extension de l'étude quantique du phénomène de rectification optique. Nous verrons dans ce chapitre que les nanojonctions électromigrées possèdent une non-linéarité suffisamment faible par rapport à $\frac{\hbar\omega}{e}$ pour utiliser le modèle classique même en présence d'une fréquence d'excitation élevée.

4.4 Étude expérimentale

4.4.1 Caractérisation électronique de la rectenna

La rectenna décrite dans cette partie est obtenue après électromigration des constriction métalliques décrites au chapitre 2 et 3. Elles sont constituées de deux électrodes triangulaires reliées par un nanofil. La nanojonction est formée par électromigration en tension continue (méthode décrite au chapitre 3).

L'image MEB de la Fig.4.5 est réalisée en fin d'expérience après déconnexion de l'échantillon révèle que la section électromigrée ne correspond pas à la section la plus fine de la constriction. Nous avons vu au chapitre précédent que la position de la rupture ne pouvait pas être définie au préalable par l'élaboration d'un amincissement (constriction) pré-électromigration. La nanojonction est toutefois située du côté de l'électrode source

(-) comme nous avons pu l'observer régulièrement lors de l'électromigration de nanostructures en or.

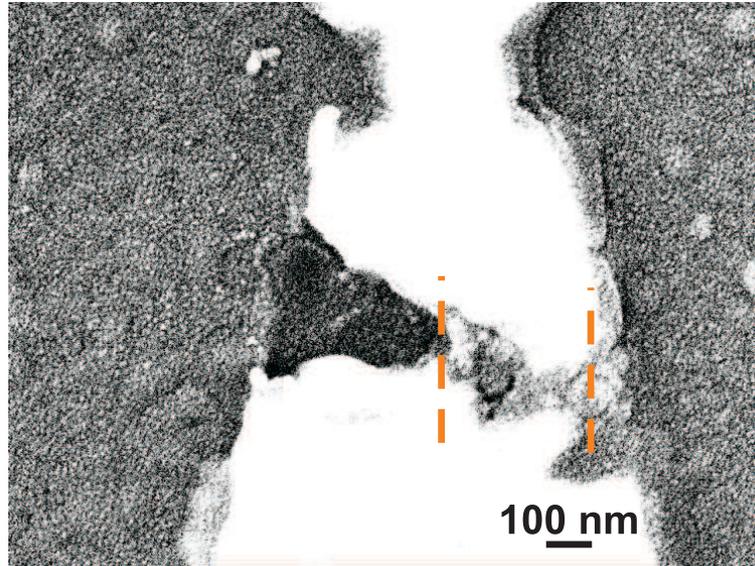


FIGURE 4.5 – Image MEB de la rectenna après électromigration en tension continue et déconnexion de l'échantillon. Les lignes en pointillés délimitent la section où le courant est susceptible de franchir la barrière tunnel

Nous avons dans un premier temps mesuré la caractéristique courant-tension de la nanojonction sans excitation lumineuse. L'ajustement de cette courbe expérimentale $I_T(V)$ avec le modèle numérique (basée sur les travaux de Brikman *et al.* [146]) décrit au chapitre 3, permet de déterminer les différents couples de paramètres $[A, \Phi, d, \Delta\Phi]$.

L'équation utilisée intervenant sur la densité de courant de la nanojonction, il est nécessaire de fixer au préalable une aire effective, aire sur laquelle les électrons sont susceptibles de franchir la barrière tunnel. L'ajustement de la courbe expérimentale $J_T(V)$ telle que $J_T(V) = \frac{I_{Texp}(V)}{A}$ avec le modèle numérique est représentée par la courbe rouge de la Fig.4.6(a). Les 3 paramètres $\Phi, d, \Delta\Phi$ étant inter-dépendants, plusieurs couples de paramètres sont solutions de l'équation. L'ensemble des couples de paramètres sont représentés à la Fig.4.6(b) en fonction de l'aire effective A choisie. Parmi les différents couples de paramètres, certains ont été sélectionnés en appliquant des conditions limites. Ces paramètres apparaissent dans la zone colorée en jaune sur le graphe. Dans ce cas précis, la zone est délimitée par une aire minimale correspondant à l'aire d'un seul atome d'or et une aire maximale correspondant à la largeur maximale de la nanojonction mesurée sur la Fig.4.5(a) multipliée par l'épaisseur de la constriction. Aucune condition limite n'est appliquée sur les autres paramètres car les valeurs de Φ obtenues n'excèdent pas 5 eV (Φ pour l'or massif) et les distances d sont supérieures à 1,6 Å, la distance inter-atomique de l'or.

L'ensemble des paramètres ne nous permet pas de conclure quant à des valeurs précises de Φ, d ou $\Delta\Phi$ mais de présumer d'une hauteur de barrière située entre 0,3 et 1,5 eV avec une asymétrie peu prononcée ($\Delta\Phi$ faible) et d'une largeur de barrière d située entre 5 et 10 Å.

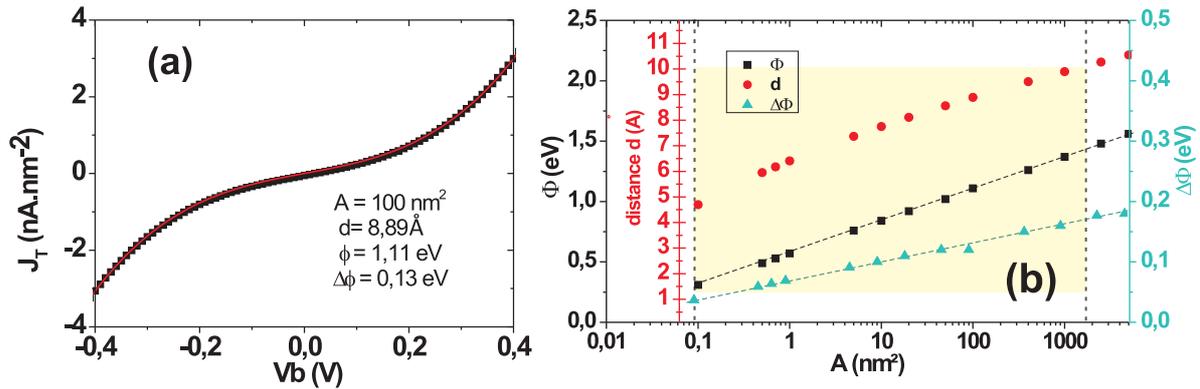


FIGURE 4.6 – (a) Évolution de la densité de courant en fonction de la tension appliquée. La courbe noire correspond à la courbe expérimentale $J_T(V)$, tandis que la courbe rouge est obtenue par ajustement avec le modèle numérique afin de déterminer les paramètres Φ , d et $\Delta\Phi$. (b) Représentation de l'évolution des paramètres Φ , d et $\Delta\Phi$ en fonction de l'aire effective A . La zone colorée en jaune représente un ensemble de couples de paramètres solutions de l'équation et pertinents au regard des conditions expérimentales.

4.4.2 Étude du courant photo-assisté généré par une excitation laser continue de la rectenna

Nous avons par la suite mené une étude du courant rectifié par la nanojonction sous excitation lumineuse. Nous avons observé l'influence de divers paramètres tels que la tension V_b appliquée, la position du laser sur la structure métallique et son intensité. Nous avons souhaité utiliser dans un premier temps une excitation laser continue à une longueur d'onde de 785 nm en vue d'accéder à une large gamme d'intensités sans risquer de détériorer la rectenna.

En l'absence d'excitation laser, le courant I_T parcourant la nanojonction est uniquement induit par la tension appliquée V_b . Sous excitation optique, le potentiel au borne de la rectenna est alors modifié et peut s'écrire comme une somme de plusieurs contributions tel que :

$$V_{rectenna} = V_b + V_{opt} + V_{T.E} \quad (4.20)$$

Où V_{opt} représente le potentiel induit par le champ optique et $V_{T.E}$ représente le potentiel thermo-électrique créé par une excitation optique asymétrique de la rectenna.

L'amplitude du champ optique E_{opt} est alors égal à $\frac{V_{opt}}{d}$. La relation linéaire reliant l'intensité d'une onde monochromatique à l'amplitude du champ optique indique que le potentiel V_{opt}^2 évolue linéairement avec l'intensité laser Γ_{laser} telle que :

$$\begin{aligned} \Gamma_{laser} &= \frac{c\varepsilon_0 n}{2} |E_{opt}|^2 \\ &= \frac{c\varepsilon_0 n}{2} \left| \frac{V_{opt}}{d} \right|^2 \end{aligned} \quad (4.21)$$

Avec c la célérité, ε_0 la permittivité diélectrique du vide et n l'indice du milieu.

Nous devons également considérer la contribution $V_{T.E}$ dans le potentiel total $V_{rectenna}$. Nous avons vu dans le chapitre 2 que le gradient de température imposé à la constriction par une excitation optique localisée induit la génération d'une tension Seebeck au borne de la structure. Cet effet Seebeck (ou Thomson en présence d'un courant extérieur I_b) devient plus important au sein d'une nanojonction et induit une variation de l'ordre du mV par Kelvin [93, 98–100].

Une variation des potentiels V_{opt} ou $V_{T.E}$ mène à une modification du courant parcourant la rectenna, dictée par sa caractéristique $I_T(V)$. Le courant I_T^{laser} parcourant la nanojonction sous excitation lumineuse et généré par la tension $V_{rectenna}$ s'écrit alors :

$$I_T^{laser}(V_b, V_{opt}, V_{T.E}) = I_b(V_b, d) + I_{phot}(V_b, V_{opt}, d) + I_{T.E}(V_{T.E}, V_b, d) + I_{th}(V_b, V_{opt}, d) \quad (4.22)$$

Avec I_b le courant issu de la tension V_b , I_{phot} le courant photo-assisté induit par la rectification du champ optique et $I_{T.E}$ le courant généré par effet thermo-électrique. Une expansion thermique des électrodes métalliques peut également survenir impliquant alors une 4^{ème} contribution $I_{th}(V_b, d)$ dans l'établissement du courant I_T^{laser} . Une modification de la largeur d de la nanojonction due à la température générée par le laser entraînerait ainsi une modification de toutes les autres contributions du courant total.

Dans un premier temps nous considérons la tension $V_{T.E}$ comme négligeable, le laser étant focalisé et centré sur la nanojonction. Les résultats présentés au chapitre 2 indiquent que l'excitation centrée sur la constriction induit deux courants de diffusion opposés qui se compensent et aucun courant I_{thermo} n'est généré. La largeur d de la nanojonction est beaucoup plus petite que le diamètre du faisceau laser. L'excitation lumineuse est alors considérée homogène, impliquant une température égale pour les deux électrodes métalliques.

La mesure du courant I_{phot} suit la démarche expérimentale décrite au chapitre 2. Le faisceau laser incident est périodiquement coupé à une fréquence $F_{chopper} = 831$ Hz à l'aide d'un hacheur optique. Le courant I_{phot} est alors extrait par détection synchrone afin de mesurer le courant uniquement issu de l'excitation laser. La conductance G de la rectenna est également observée grâce à la démodulation du courant total I_T à la fréquence F d'une faible tension sinusoïdale V_{AC} sommée à V_b .

La description classique de la rectification optique indiquant une relation de proportionnalité entre le courant photo-induit I_{phot} et la non-linéarité de la conductance $\frac{d^2 I_T}{dV_b^2}$ telle que :

$$I_{phot} = \frac{1}{4} V_{opt}^2 \frac{d^2 I_T}{dV_b^2}, \quad (4.23)$$

La non-linéarité $\frac{d^2 I_T}{dV_b^2}$ est également observée par détection synchrone du courant I_T référencé à la seconde harmonique. La démodulation d'un courant à une fréquence $n\omega$ par détection synchrone est équivalente à une mesure de la n-ième dérivée de ce même courant. La dérivée du courant I_T à l'ordre 2 enregistrée en sortie de détection synchrone est alors égale à [163] :

$$I''|_{2F} = \frac{1}{4} V_{AC}^2 \frac{d^2 I_T}{dV_b^2} \quad (4.24)$$

Avec $V_{AC} = 14$ mV RMS, la tension alternative de fréquence F appliquée au dispositif (méthode décrite au chapitre 1).

Ainsi, dans le cas où les deux signaux I'' et I_{phot} enregistrés présentent des amplitudes similaires, le potentiel V_{opt} créé par le champ optique sera alors égal à la tension V_{AC} .

Nous souhaitons donc mettre en regard la mesure du courant photo-assisté I_{phot} avec la mesure de la non-linéarité I'' en vue de déterminer le potentiel optique V_{opt} imposé à la rectenna. Cette technique a été réalisée par Ward *et al.* en 2010 [11]. D'après l'équation 4.21, nous pouvons voir que V_{opt}^2 évolue linéairement avec l'intensité laser. La mise en évidence du phénomène de rectification optique passe donc par la confirmation de cette linéarité. Nous avons procédé à la mesure des signaux I_T , G , I'' et I_{phot} lors de l'excitation de la rectenna et ce, pour différentes intensités laser.

4.4.2.1 Évolution du courant photo-assisté en fonction de l'intensité laser

Nous avons tout d'abord positionné l'échantillon afin que le laser soit focalisé et centré sur la nanojonction. Les différents signaux I_T , G , I'' et I_{phot} ont été enregistrés au cours d'une rampe de tension V_b allant de -400 mV à +400 mV pour différentes intensités d'excitation.

La Fig. 4.7 (a) représente l'ensemble des caractéristiques $I_T(V)$ mesurées. Nous observons une dérive des caractéristiques enregistrées sous excitation laser par rapport à la courbe $I_T(V)$ mesurée sans excitation (courbe noire). Le champ optique induit un potentiel V_{opt} supplémentaire à la rectenna.

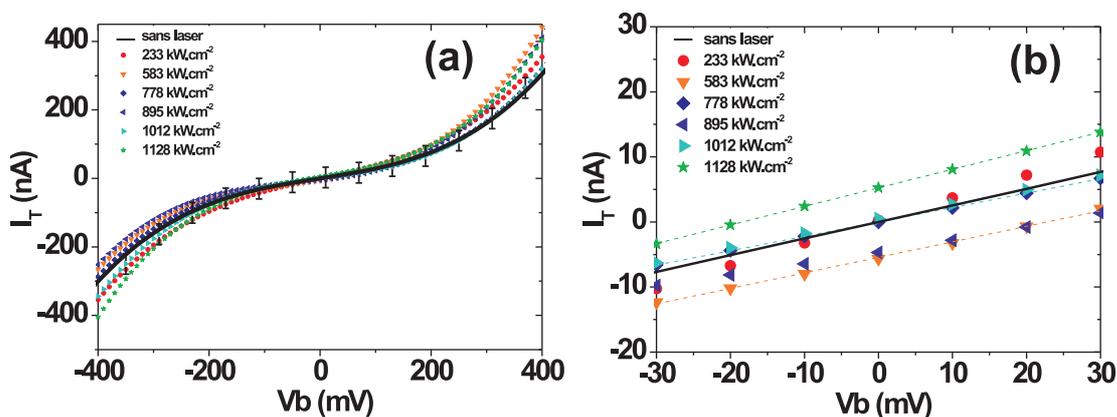


FIGURE 4.7 – (a)Caractéristiques $I_T(V)$ enregistrées pour différentes intensités laser lorsque la nanojonction est directement éclairée. La courbe noire représente la caractéristique de la rectenna obtenue sans excitation laser. (b) Agrandissement des caractéristiques $I_T(V)$ autour de $V_b = 0$. Les pentes de chaque courbe, relatives à la résistance de la jonction, indiquent que la jonction est restée stable au cours de la mesure et n'a pas été détériorée par l'excitation laser.

La caractéristique $I_T(V)$ dicte l'évolution non-linéaire du courant tunnel avec la tension appliquée. La dérive des courbes $I_T(V)$ en présence du laser est alors liée à une

non-linéarité du courant photo-induit avec la tension V_b (Fig. 4.3(b)).

Lorsque la tension appliquée V_b est faible, le courant photo-induit est négligeable et la conductance $G_{tangente}$ de la nanojonction est déterminée par un ajustement linéaire des différentes caractéristiques $I_T(V)$ autour de $V_b = 0$. La conductance G de la rectenna est alors égale à 260 pS et est stable quelque soit l'intensité laser appliquée. Simultanément aux mesures $I_T(V)$ réalisées pour différentes intensités laser, nous avons suivi l'évolution de la conductance $G(V)$ et de sa non-linéarité $I''(V)$ ainsi que le courant photo-assisté I_{phot} .

L'évolution de la conductance G et de I'' en fonction de l'intensité permettent de vérifier la stabilité de la nanojonction au cours de l'expérience. L'application d'une tension V_b ou d'une intensité laser importante à la rectenna peut provoquer une altération de la nanojonction se traduisant par une diminution de sa conductance. A l'inverse, la chaleur déposée par le laser peut conduire à une expansion des électrodes métalliques et donc une diminution de la largeur d de la nanojonction.

Dans ces deux cas de figure, le laser n'induit plus seulement un potentiel V_{opt} supplémentaire à la nanojonction, mais modifie sa caractéristique $I_T(V)$ intrinsèque. Il n'est alors plus possible de comparer les mesures enregistrées à différentes intensités laser, les propriétés électroniques de la nanojonction ayant complètement changées.

D'après le modèle numérique issu de la description de Simmons et détaillé au chapitre précédent (eq. 3.8), la caractéristique $I_T(V)$ d'une rectenna est dictée par la largeur de la barrière de potentiel d , sa hauteur Φ et son asymétrie $\Delta\Phi$. Le courant tunnel parcourant la nanojonction à travers une aire effective A présente alors une dépendance exponentielle avec la largeur d telle que :

$$I_T^{Simmons}(V) = A \left(\frac{3,16 \cdot 10^{-4} \sqrt{\Phi}}{d} V - \frac{2,7 \cdot 10^{-5} \Delta\Phi}{\Phi} V^2 + \frac{5,5 \cdot 10^{-5} d \sqrt{\Phi}}{\Phi} V^3 \right) \exp \left[-1.025 d \sqrt{\Phi} \right] \quad (4.25)$$

La dépendance exponentielle du courant tunnel avec la largeur d est indépendante de la tension V . Elle demeure ainsi présente dans l'équation de la conductance correspondant à la première dérivée du courant I_T telle que :

$$\frac{dI_T^{Simmons}}{dV} = A \left(\frac{3,16 \cdot 10^{-4} \sqrt{\Phi}}{d} - \frac{5,4 \cdot 10^{-5} \Delta\Phi}{\Phi} V + \frac{1,65 \cdot 10^{-4} d \sqrt{\Phi}}{\Phi} V^2 \right) \exp \left[-1.025 d \sqrt{\Phi} \right] \quad (4.26)$$

De la même manière, la non-linéarité de la conductance I'' , proportionnelle à la seconde dérivée du courant I_T , conserve cette dépendance exponentielle telle que :

$$\frac{d^2 I_T^{Simmons}}{dV^2} = A \left(\frac{-5,4 \cdot 10^{-5} \Delta\Phi}{\Phi} + \frac{3,3 \cdot 10^{-4} d \sqrt{\Phi}}{\Phi} V \right) \exp \left[-1.025 d \sqrt{\Phi} \right] \quad (4.27)$$

Nous avons souhaité déterminer l'impact d'une expansion thermique des électrodes sur le signal I'' dont nous ferons l'étude au cours de ce chapitre. D'après l'équation 4.24, le signal I'' correspond à la non-linéarité $\frac{d^2 I}{dV^2}$ pondérée d'un facteur $\frac{1}{4} V_{AC}^2$. L'évolution de la

valeur $\frac{1}{4}V_{AC}^2 \frac{d^2 I_T}{dV^2}^{Simmons}$ a donc été calculée en fonction de la largeur d de la nanojonction (Fig. 4.8).

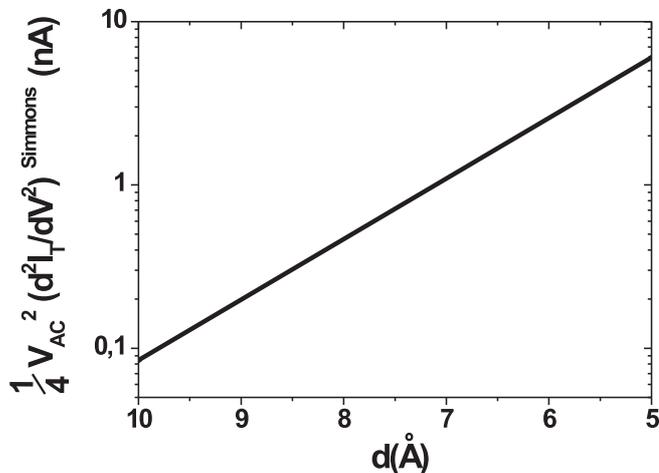


FIGURE 4.8 – Évolution de la seconde dérivée du courant issue du modèle numérique, pondérée par un facteur $\frac{1}{4}V_{AC}^2$ (échelle logarithmique) en fonction de la largeur de la barrière d . Les autres paramètres du modèle ont été fixés tels que $V = 0,4 \text{ V}$, $A = 100 \text{ nm}^2$, $\Phi = 2,02 \text{ eV}$ et $\Delta\Phi = 0,02 \text{ eV}$.

Nous avons choisi arbitrairement une tension V fixée à 400 mV tandis que les autres paramètres intervenant dans le modèle sont choisis tels que $A = 100 \text{ nm}^2$, $d = 8,89 \text{ Å}$, $\Phi = 1,11 \text{ eV}$ et $\Delta\Phi = 0,13 \text{ eV}$. Ces valeurs sont issues de l'ajustement numérique de la courbe expérimentale I_T avec le modèle de Simmons (Fig. 4.6(a)).

Nous pouvons observer qu'un rétrécissement de la nanojonction de 5 Å entraîne une augmentation exponentielle de la non-linéarité de la conductance $\frac{d^2 I}{dV^2}$ de 3 ordres de grandeur.

L'expansion thermique est reliée linéairement à la température déposée par le laser [164], et donc à l'intensité du champ optique. Dans le cas d'une expansion thermique de la rectenna, nous nous attendons donc à une évolution exponentielle du signal I'' en fonction de l'intensité lumineuse.

La conductance G a été enregistrée en fonction de V_b pour chaque intensité laser appliquée à la rectenna. La Fig. 4.9(a) montre la courbe G mesurée en fonction de V_b sans excitation laser (courbe noire) ainsi que l'ensemble des courbes obtenues sous excitation à différentes intensités laser.

Nous remarquons qu'en l'absence d'excitation, la conductance G à $V_b = 0$ est égale à 76,55 nS, soit une valeur 300 fois plus élevée que la conductance $G_{tangent}$ calculée à partir des caractéristiques $I_T(V)$. Dans le cas de très faibles conductances, comme celles des nanojonctions électromigrées, la lecture du courant différentiel en sortie de détection synchrone évolue de manière non-linéaire en fonction de la fréquence F , de l'impédance de la nanojonction et du gain d'amplification. Seule la méthode consistant à déterminer la pente de la caractéristique $I_T(V)$ autour de $V_b = 0$ est alors fiable pour déterminer la conductance de la rectenna. Nous pouvons néanmoins utiliser le suivi relatif de la conductance afin

d'évaluer l'impact de l'intensité laser. Pour cela, nous fixons le gain d'amplification et la fréquence F pour l'ensemble des mesures.

Nous avons extrait de ces courbes, les conductances relatives à chaque intensité laser pour différentes tensions $V_b = 0, 100, 200, 300$ et 400 mV. Ces mesures sont concaténées sur la Fig. 4.9(b).

Nous observons une conductance globalement stable en fonction de l'intensité laser pour chaque tension V_b fixées, confirmant que la rectenna n'a pas été altérée au cours de l'expérience.

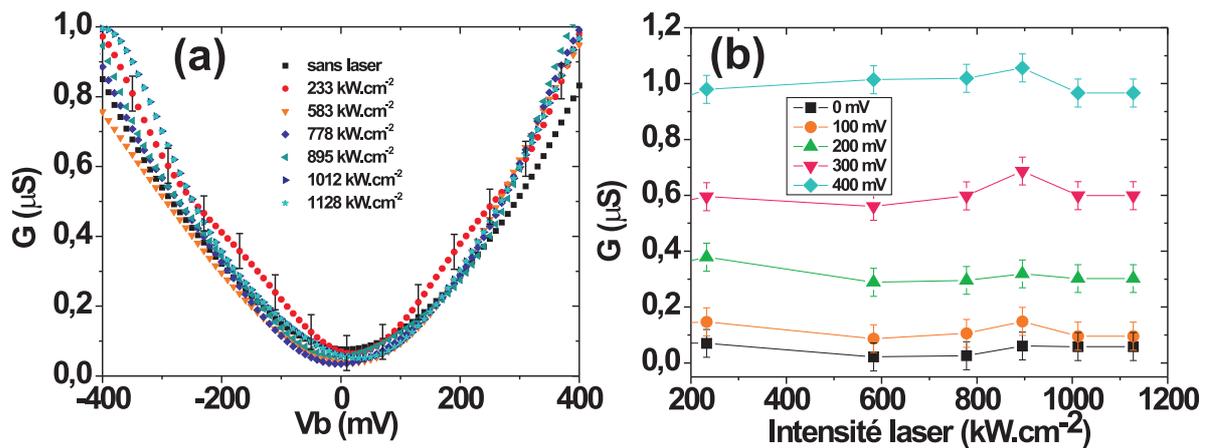


FIGURE 4.9 – (a) Évolution de la conductance G en fonction de la tension V_b pour différentes intensités laser lorsque la nanojonction laser est directement éclairée. (b) Évolution de la conductance G en fonction de l'intensité laser.

Nous avons également mesuré la non-linéarité de la conductance I'' . La courbe noire présentée à la Fig. 4.10(a) représente la valeur absolue de la non-linéarité I'' lors de l'application d'une rampe de tension V_b . Le signal enregistré en sortie de détection synchrone apparaît beaucoup plus bruité que la conductance G . L'application de la rampe V_b par incrément génère des fluctuations sur I_T qui sont amplifiées lorsque le courant est dérivé à l'ordre 2. Nous avons donc réalisé un ajustement de ces courbes expérimentales avec un polynôme d'ordre 5 correspondant à la courbe rouge sur la Fig. 4.10(a). En théorie, le signal I'' évolue linéairement avec la tension (eq. 4.27), cependant l'ajustement de la courbe a été réalisé avec un polynôme d'ordre élevé afin de conserver le maximum d'informations sur la variation du signal. L'ensemble de ces courbes ajustées sont présentées en Fig. 4.10(b) avec leurs barres d'erreurs liées à la mesure expérimentale.

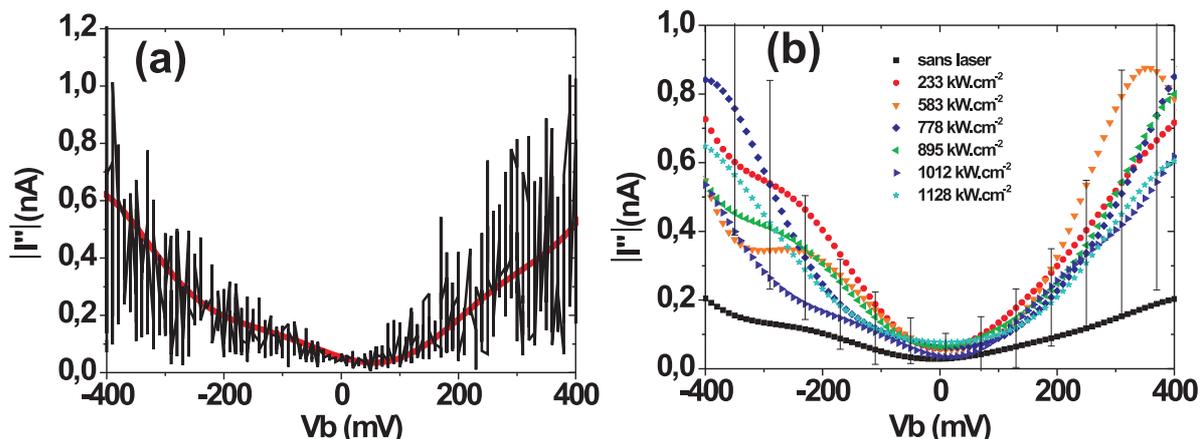


FIGURE 4.10 – (a) Évolution de la valeur absolue de la non linéarité I'' en fonction de la tension V_b . La courbe noire représente la mesure expérimentale tandis que la courbe rouge représente l'ajustement de cette courbe mesurée avec un polynôme d'ordre 5. (b) Ensemble des courbes I'' ajustées en fonction de la tension V_b pour différentes intensités laser lorsque la nanojonction est directement éclairée.

L'évolution du courant I'' en fonction de l'intensité du laser est déterminée à partir des courbes précédentes et est présentée sur la Fig. 4.11. La non-linéarité de la conductance $\frac{d^2 I_T}{dV_b^2}$ est donc constante quelque soit l'intensité laser appliquée à la nanojonction. Cette stabilité avec l'intensité laser nous permet donc d'écarter l'hypothèse d'une dilatation thermique de la nanojonction.

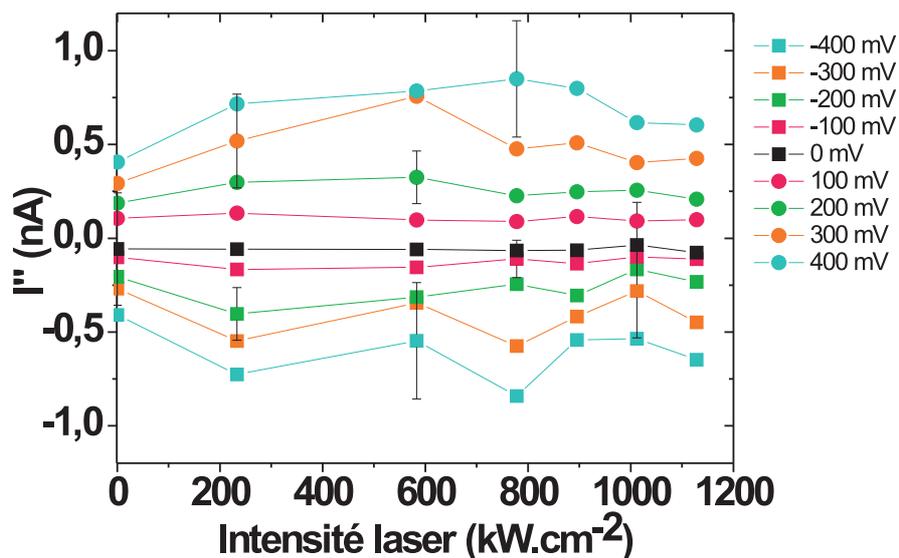


FIGURE 4.11 – Évolution de I'' en fonction de l'intensité laser pour différentes tensions V_b appliquées.

Nous avons finalement étudié les variations du courant photo-assisté en fonction de l'intensité laser et de V_b . Les courbes $I_{phot}(V_b)$ sont représentées à la Fig. 4.12.

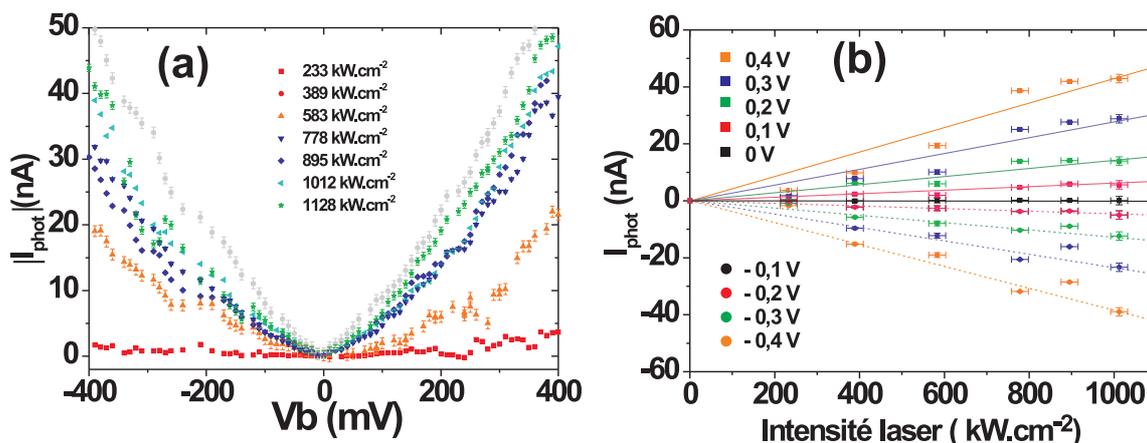


FIGURE 4.12 – (a) Évolution du photocourant $|I_{phot}|$ obtenu par démodulation du courant total à la fréquence $F_{chopper}$ pour différentes intensités laser en fonction de la tension V_b appliquée à la rectenna. (b) Évolution du photocourant I_{phot} en fonction de l'intensité laser.

Le courant I_{phot} enregistré en l'absence d'excitation lumineuse correspondant au niveau de bruit de l'expérience est retiré de chaque mesure réalisée en présence du laser. L'ensemble des courbes $I_{phot}(V_b)$ permet alors de déterminer l'évolution du courant photo-induit en fonction de l'intensité laser pour plusieurs tensions V_b fixées (Fig. 4.12(b)).

Nous observons que le courant généré par le champ optique évolue linéairement avec l'intensité laser quelque soit la tension V_b appliquée. Cette proportionnalité reflète la description classique de la rectification optique en particulier au regard des Eq.4.24 et 4.23. La stabilité de I'' quelque soit l'intensité laser appliquée à la nanojonction (Fig. 4.11) implique tout d'abord que la température dissipée par le laser est insuffisante pour favoriser une expansion des électrodes métalliques mais également que l'évolution linéaire du courant I_{phot} avec l'intensité laser est uniquement liée au facteur V_{opt}^2 (eq. 4.23). Nous pouvons conclure que le courant photo-induit est uniquement produit par la rectification du champ optique au sein de la nanojonction (eq. 4.23).

La comparaison des signaux I'' et I_{phot} nous permet ainsi de déterminer l'évolution de V_{opt} avec l'intensité laser. La Fig. 4.13(a) décrit l'évolution linéaire du rapport $\frac{V_{opt}^2}{V_{AC}^2}$ issu de la normalisation du signal I_{phot} par le signal I'' en fonction de l'intensité laser. L'évolution linéaire de l'amplitude V_{opt}^2 était attendue en raison de la relation qui lie l'intensité lumineuse d'une onde monochromatique et l'amplitude du champ électrique qu'elle génère (eq. 4.21) et confirme à nouveau le phénomène de rectification optique. L'amplitude V_{AC} étant fixée à 14 mV RMS pendant toute la mesure, la valeur de V_{opt} a été calculée en fonction de l'intensité laser. Nous obtenons un potentiel optique allant de 23 mV à 115 mV sur une gamme d'intensité comprise entre 200 et 1200 kW cm⁻². Ces valeurs sont cohérentes avec celles obtenues précédemment par Ward *et al.* [11].

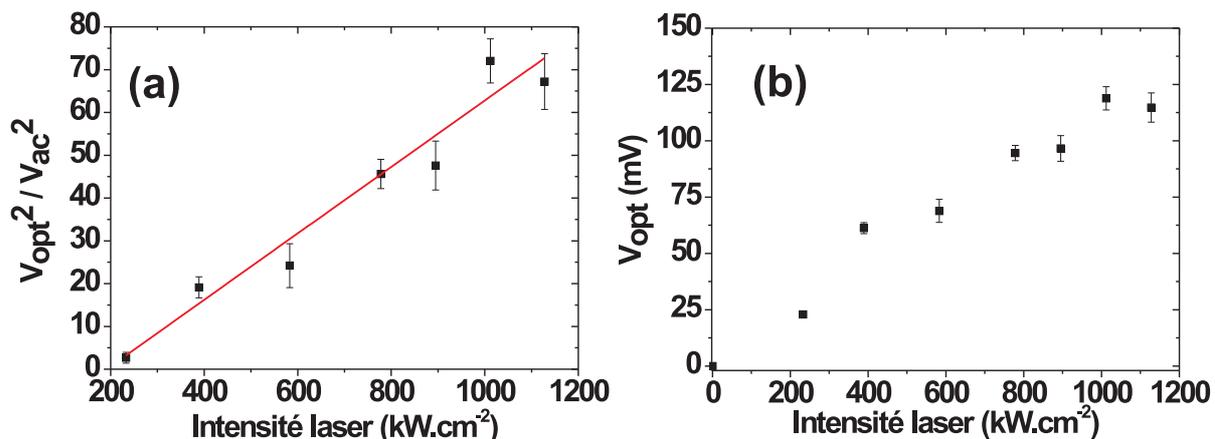


FIGURE 4.13 – (a) Évolution linéaire du rapport $\frac{I_{phot}}{I^n} = \frac{V_{opt}^2}{V_{AC}^2}$ en fonction de l'intensité laser, attestant du phénomène de rectification optique au sein de la nanojonction. (b) Évolution de l'amplitude V_{opt} du champ optique en fonction de l'intensité laser.

Le potentiel V_{opt} obtenu étant bien inférieure à $\frac{\hbar\omega}{e}$ (1,58 V lorsque $\lambda = 785$ nm), nous pouvons considérer le régime de fonctionnement de la rectenna comme semi-classique. Cependant, la discrétisation de la caractéristique $I_T(V)$ liée à ce régime semi-classique n'a pas pu être observée. La non-linéarité des rectennas à l'échelle de V_{opt} n'est pas suffisante pour observer une quantification du courant rectifié. Le courant photo-assisté peut alors être décrit de manière classique malgré une fréquence d'excitation élevée.

4.5 Sensibilité de la rectenna optique

La sensibilité S d'une rectenna décrit son efficacité à rectifier un rayonnement AC. Il s'agit de la courbure divisée par la pente de la caractéristique $I(V)$ en tout point de la courbe. Classiquement, elle est définie par la moitié du ratio entre la dérivée seconde et la dérivée première du courant [157] :

$$S_{classique} = \frac{I''}{2I'} \quad (4.28)$$

La sensibilité est exprimée en $[A/W]$ et décrit la quantité de courant produite par unité de puissance incidente. Afin d'obtenir une grande sensibilité, la rectenna doit présenter une caractéristique $I(V)$ très non-linéaire (importante courbure) et une faible pente (grande résistance). Pour un photon d'une énergie d'un eV, la sensibilité maximum sera de $1 A/W$. Typiquement, une nanojonction possédant une faible barrière tunnel tend à avoir une sensibilité plus petite qu'une jonction présentant une importante barrière de potentiel. Les jonctions MIIM (pour Métal-Isolant-Isolant-Métal) permettent par exemple d'augmenter la sensibilité du dispositif tout en gardant une résistance faible [6].

La sensibilité de la rectenna étudiée ici a été calculée à partir des dérivées mathématiques du premier et second ordre de la caractéristique $I_T(V)$ expérimentale de la nanojonction. La sensibilité S à tension nulle est alors égale à $0,7 \pm 0,1 A/W$ (Fig. 4.14) et correspond à celle mesurée pour la plupart des photodiodes à semi-conducteurs [165, 166].

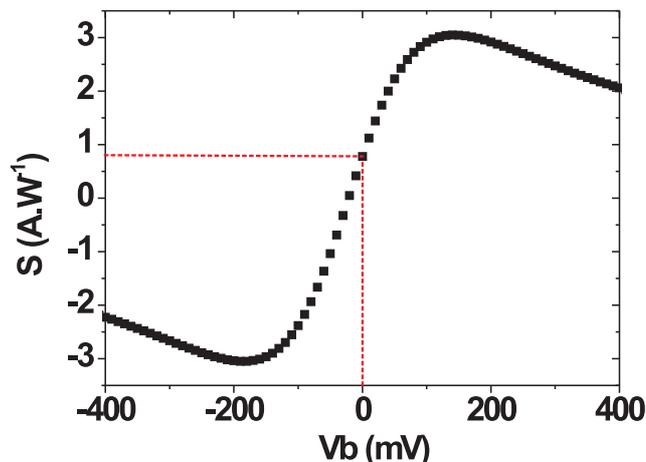


FIGURE 4.14 – Sensibilité S de la nanojonction MIM calculée à partir de la première et seconde dérivées mathématiques du courant I_{tunnel} expérimental en fonction de la tension appliquée V_b . La Sensibilité S est égale à 0,7 à tension nulle.

Elle peut cependant varier de manière importante en fonction de l'asymétrie de la nanojonction, la largeur de la barrière et la présence d'oxyde dans la nanojonction [167, 168].

Cette sensibilité est intrinsèque à la rectenna et ne tient pas compte de l'absorption du rayonnement optique par le dispositif. Le rendement effectif de la rectenna traduit par le rapport entre le courant photo-assisté mesuré et puissance appliquée à la rectenna optique est quant à lui plus faible. Considérons le courant photo-assisté mesuré précédemment à $V_b = 0$ et pour une intensité laser de 583 kW cm^{-2} . La puissance lumineuse appliquée sur l'aire de la nanojonction estimée au maximum à 144 nm^2 est alors de $839,5 \text{ nW}$. L'aire maximale est calculée à partir de la distance d maximale de la nanojonction estimée par le modèle numérique, soit $0,8 \text{ nm}$ et la largeur maximale mesurée sur l'image MEB (Fig. 4.5) correspondant à l'étendue de la nanojonction, soit 180 nm . La mesure d'un courant I_{phot} de 27 pA induit une sensibilité extrinsèque de $\frac{I_{phot}}{P_{laser}} = 3,21 \cdot 10^{-5} \text{ A/W}$. L'augmentation de cette sensibilité passe nécessairement par une optimisation de l'absorption de la rectenna et donc une structuration de l'environnement de la nanojonction comme nous l'avons envisagé au chapitre 3. L'augmentation de la sensibilité est également liée à une augmentation de la non-linéarité de la rectenna.

4.5.0.1 Évolution du photocourant en fonction de la position du laser

Nous avons considéré dans le cas précédent que les effets thermo-électriques étaient négligeables en raison de l'excitation laser centrée sur la nanojonction. Nous avons démontré au chapitre 2 que l'excitation asymétrique de la constriction non électromigrée menait à la génération d'un courant I_{thermo} non négligeable. Ce courant d'origine thermique étant mesuré de la même manière que le courant photo-assisté, nous avons donc souhaité mettre en évidence l'impact des effets thermo-électriques sur le courant I_{phot} mesuré en dis-symétrisant le système.

L'influence de la position de l'excitation sur la rectenna a été examinée par le biais de

cartographies confocales enregistrées simultanément. Ces cartographies permettent d'observer l'évolution des signaux I_T , G , I'' , I_{phot} et ϕ_{phot} , la phase du courant photo-assisté déterminée à partir du signal de référence. Un suivi de la lumière rétro-réfléchie de la rectenna est également réalisé par collection des photons réfléchis par le métal sans filtrage en longueur d'onde. Cette mesure permet d'identifier les différents éléments constituant la rectenna. Nous ne pouvons pas utiliser les réponses optiques non-linéaires de l'or pour se repérer sur l'échantillon car celles-ci ne sont pas présentes en excitation continue.

Des nanodisques de 300 nm de diamètre ont été ajoutés lors de la lithographie de part et d'autre de la constriction à une distance d'un micron. L'excitation de ces nanodisques nous permettra d'évaluer l'impact de la chaleur diffusée par le substrat sur le courant photo-induit de la nanojonction.

La Fig. 4.15(a) représente la cartographie de la lumière rétro-réfléchie de la rectenna réalisée avec une intensité laser de 468 kW cm^{-2} et après électromigration. La nanojonction, située sur l'électrode triangulaire basse, est repérée par les lignes en pointillés. L'ensemble des cartographies sont enregistrées simultanément lorsque la nanojonction est soumise à une tension $V_b = 0$. Les cartographies I_T , G et I'' n'indiquant pas de variation en fonction de la position de l'excitation, ne sont pas présentées ici. La cartographie du courant photo-induit I_{phot} indique la génération d'un courant d'une vingtaine de picoampères lorsque le laser est focalisé sur la nanojonction (Fig. 4.15(b)). L'étalement spatial du signal I_{phot} est principalement dû à la largeur du faisceau laser focalisé.

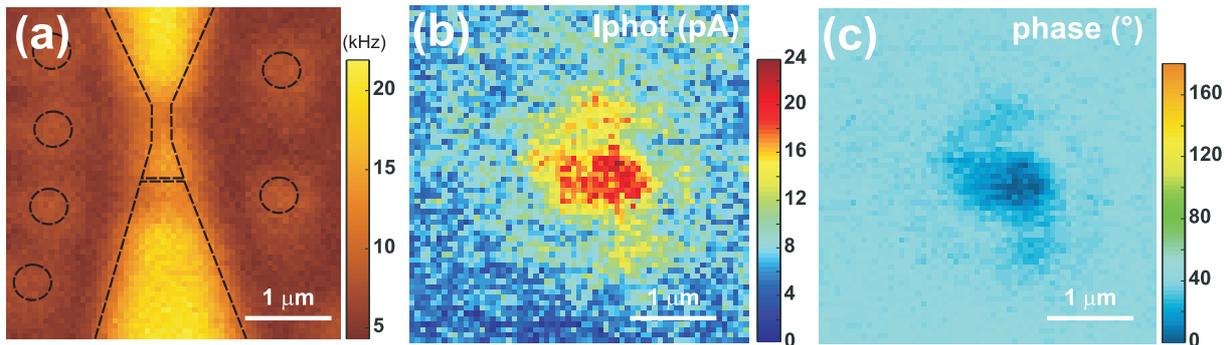


FIGURE 4.15 – (a) Cartographie confocale de la lumière rétro-réfléchie de la rectenna récoltée par une photo-diode à avalanche. Les lignes en pointillés noirs délimitent la rectenna et les nanodisques lithographiés en périphérie. La nanojonction est située sur l'électrode triangulaire basse. L'intensité laser est fixée à 468 kW cm^{-2} pendant toute la formation de l'image. (b) Cartographie confocale du courant photo-induit I_{phot} lorsque la nanojonction n'est soumise à aucune tension V_b . (c) Cartographie confocale de la phase du signal I_{phot} .

L'établissement d'une tension $V_{T,E}$ créée par une différence de température entre les deux électrodes peut survenir lorsque le laser est décentré par rapport à la nanojonction. La phase ϕ_{phot} nous renseigne sur le sens de ce courant généré et donc son origine. Nous observons sur la Fig. 4.15(c) que la phase du courant photo-assisté est stable que le laser soit focalisé sur ou autour de la nanojonction. Le sens du courant généré par le champ optique reste donc le même quelque soit l'électrode excitée. De plus, l'absence de signal I_{phot} lorsque le laser est focalisé sur les nanodisques métalliques indique que la chaleur générée par leur excitation n'affecte pas le courant photo-induit de la nanojonction. Nous avons démontré précédemment que l'excitation de nanodisques en périphérie de la constriction non électromigrée menait à un gradient de température le long de la structure et induisant un courant d'origine thermique. A la vue des ces éléments, la

génération d'un effet thermo-électrique peut alors être écartée.

L'absence de contraste sur les cartographies I_T , G et I'' permet, quant à elle, d'éliminer l'hypothèse d'une éventuelle expansion thermique. Cependant cette conclusion n'est pas réciproque : une augmentation locale du courant tunnel total ou de la conductance ne peut pas être reliée systématiquement à une expansion thermique des électrodes. Dans le cas de nanojonctions présentant des caractéristiques $I_T(V)$ fortement non-linéaires, l'application d'un champ optique entraîne alors une variation de courant significative et donc visible sur les cartographies I_T , G et I'' . Seule une mise en évidence de l'évolution exponentielle de ces signaux en fonction de l'intensité laser peut confirmer l'effet d'une expansion thermique.

Les hypothèses d'un effet thermo-électrique et d'une expansion thermique ayant été écartées, nous pouvons donc confirmer que le courant I_{phot} mesuré est uniquement issu du potentiel optique V_{opt} .

La Fig. 4.16 illustre le cas d'une nanojonction électromigrée dont l'excitation optique induit un effet thermo-électrique. La cartographie optique indique une rupture de la structure métallique sur la partie basse de la rectenna (traits en pointillés blancs). Les cartographies I_{phot} et ϕ_{phot} sont plus complexes à interpréter que les précédentes. Elles ont été enregistrées à tension V_b nulle et avec une intensité laser de 1089 kW cm^{-2} .

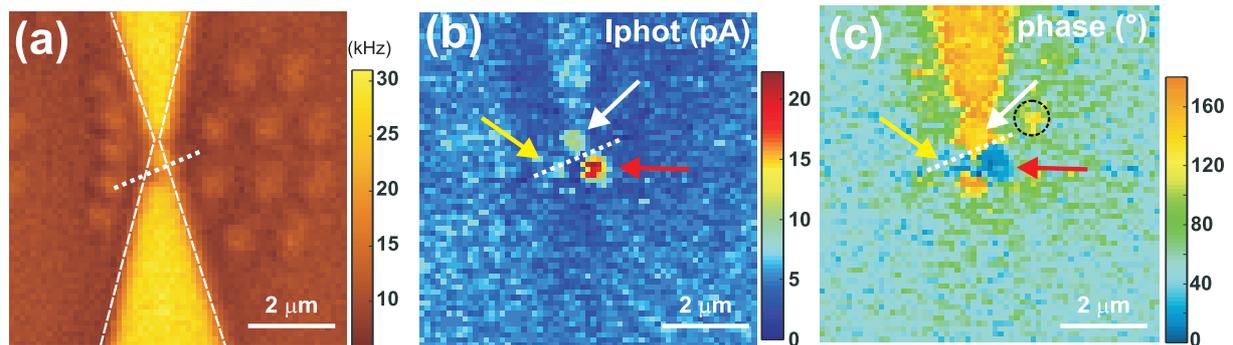


FIGURE 4.16 – (a) Cartographie confocale de la lumière rétro-réfléchie. La nanojonction est indiquée par un trait en pointillés blancs. L'intensité laser est fixée à 1089 kW cm^{-2} . (b) Cartographie confocale du courant photo-induit I_{phot} à $V_b = 0$. Les flèches jaunes, blanches et rouges indiquent une augmentation locale de I_{phot} . (c) Cartographie confocale de la phase du signal I_{phot} . La zone encadrée correspond à un nanodisque dont l'excitation induit la mesure d'une phase.

Nous pouvons observer trois augmentations locales du courant photo-induit autour de la nanojonction ainsi qu'une augmentation lorsque le laser est focalisé sur l'électrode haute (Fig. 4.16(b)). Le courant I_{phot} généré sur l'électrode triangulaire haute est d'environ 7 pA. Ce courant présente une phase stable sur toute l'électrode, fixée arbitrairement à 180 degrés (Fig. 4.16(c)). Étant donné l'importante intensité laser employée, nous pouvons alors supposer de la génération d'un effet Seebeck créée entre l'électrode haute, chauffée par le laser et l'électrode basse restée à température ambiante.

Le lobe indiqué par une flèche blanche (Fig. 4.16(b)) induit une élévation du photocourant d'environ 10 pA et survient lorsque le laser est focalisé sur constriction entre les deux électrodes triangulaires. Sa phase étant également stable à 180 degrés, il s'agit toujours de l'effet Seebeck induit par l'échauffement de l'électrode haute.

Le second lobe indiqué par une flèche rouge implique une plus forte élévation de I_{phot}

d'une vingtaine de picoampères et survient lorsque le laser est focalisé au bord de la nanojonction. La phase ϕ_{phot} associée à ce courant est égale à 0.

Les signaux I_{phot} des lobes indiqués par une flèche blanche et une flèche rouge sont donc déphasés de 180 degrés. Le courant photo-induit de la flèche rouge traverse alors la barrière de potentiel dans le sens opposé du courant généré par l'excitation de l'électrode haute et de la constriction. La nanojonction se situe donc à la frontière de ces deux lobes où survient l'inversion de phase. L'excitation de la rectenna de part et d'autre de cette jonction implique ainsi la génération de courants opposés, correspondant à l'effet thermo-électrique Seebeck décrit au chapitre 2.

Le troisième lobe situé à gauche de la nanojonction (flèche jaune) induit une élévation d'environ 7 pA. La phase associée à cette élévation de courant est égale à 0 degré et implique également une inversion de courant lorsque cette zone est éclairée.

Les différentes inversions de phases survenant autour de la nanojonction tendent à indiquer que la nanojonction possède une réponse complexe.

La Fig. 4.16(c) permet de supposer que l'excitation des nanodisques situés en périphérie de la rectenna affecte le courant I_{phot} traversant la nanojonction. En effet, lorsque le laser est focalisé sur l'un des nanodisques situés à droite de la nanojonction (entouré en noir), la détection synchrone enregistre une phase d'environ 150 degrés. La chaleur diffusée au travers du substrat est cependant trop faible pour observer une élévation du courant I_{phot} au dessus du niveau de bruit de mesure. Néanmoins, la détection d'une phase implique nécessairement la présence d'un courant photo-induit. Afin que cette échauffement induise une variation de courant I_{phot} plus importante, une petite tension V_b est appliquée à la nanojonction. En effet, comme nous l'avons démontré précédemment pour V_{opt} , l'évolution du courant thermo-électrique lié à $V_{T.E}$ est dictée par la caractéristique non-linéaire de la rectenna. L'application d'une tension V_b permet donc de mesurer un courant thermo-induit plus important.

Une tension $V_b = 20$ mV est donc appliquée à la nanojonction précédente (Fig.4.17). Le courant généré par effet thermo-électrique lorsque le laser est sur la structure connectée atteint alors 220 pA tandis que le courant généré par l'excitation des nanodisques atteint environ 60 pA (flèches blanches). Dans ce cas de figure, la génération du courant I_{phot} est purement thermique, les nanodisques étant isolés électriquement de la rectenna.

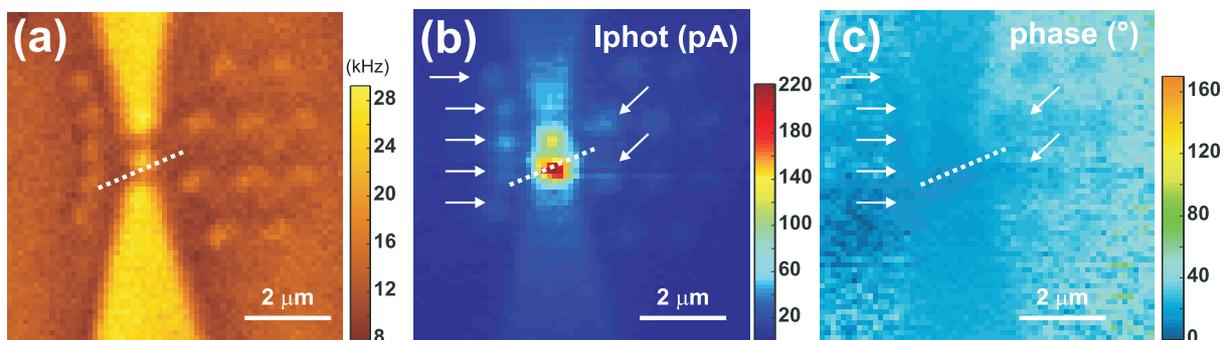


FIGURE 4.17 – (a) Cartographie confocale de la lumière rétro-réfléchiée. La nanojonction est indiquée par un trait blanc en pointillés. L'intensité laser est fixée à 1089 kW cm^{-2} . (b) Cartographie confocale du courant I_{phot} lorsque la nanojonction est soumise à une tension $V_b = 20$ mV. Les flèches blanches indiquent les augmentations locales lorsque le laser est focalisé sur les nanodisques. (c) Cartographie confocale de la phase du signal I_{phot} .

Le potentiel $V_{T.E}$ étant très inférieure à la tension V_b , le courant mesuré garde une

phase stable sur toute la rectenna. La variation $\pm V_{T,E}$ autour de V_b en fonction de l'électrode excitée induit donc une variation de courant de $\pm I_{thermo}$ autour de I_b . Lorsque le courant $I_b = 0$, une inversion du sens du courant et donc de phase est observée entre les électrodes excitées tandis que si $I_b > 0$, seule une diminution ou une augmentation du courant I_{phot} est attendue et le courant conserve une phase stable. A ce stade, même si le courant mesuré pour l'excitation des électrodes est purement d'origine thermique nous ne pouvons pas conclure quant à la nature du courant I_{phot} lorsque le laser est focalisé sur la nanojonction. Il pourrait tout à fait posséder deux contributions : une thermo-assistée et une autre photo-assistée.

La différence entre ces deux contributions réside dans leur temps de réponse. L'échelle de temps liée aux processus thermiques est de l'ordre de la nanoseconde, temps nécessaire pour observer une relaxation des électrons photo-excités et mener à un échauffement du métal. Le processus de rectification optique est quant à lui dépendant de la fréquence d'excitation. A la fréquence optique, l'oscillation de la barrière de potentiel menant à la mesure d'un courant rectifié se produit sur un temps comparable à la femtoseconde. Le seul moyen de dissocier la contribution thermique de la rectification optique est donc de réaliser une mesure du courant photo-assisté résolue en temps. Ces travaux n'ont pas été menés au cours de cette thèse mais nous avons, dans cet objectif, réalisé une étude du courant photo-assisté pour une excitation pulsée. La mesure du courant photo-assisté à l'échelle de l'impulsion laser (si l'impulsion est inférieure à la nanoseconde) permettrait alors d'observer le courant uniquement lié au champ optique en s'affranchissant des contributions thermiques.

4.5.1 Etude du photocourant généré par une excitation optique pulsée de la rectenna

La génération de courant photo-induit a donc été observée pour une excitation pulsée femtoseconde. La rectenna est éclairée par un laser émettant des impulsions de 180 fs avec une fréquence de répétition de 80 MHz et dont la longueur d'onde est centrée à 810 nm. Les intensités utilisées ont été réduites de manière drastique afin de ne pas détériorer la nanojonction au cours de l'expérience.

La caractéristique courant-tension réalisée sur la nanojonction après électromigration sans excitation lumineuse est présentée à la Fig. 4.18. Le courant tunnel traversant la barrière tunnel observé est plus faible que le courant issu de la nanojonction précédente pour une gamme de tension similaire. L'ajustement de cette courbe expérimentale avec le modèle numérique présenté au chapitre 3 mène à une série plutôt vaste de paramètres (Φ , d , $\Delta\Phi$, A) pertinents au regard des conditions expérimentales (Fig. 4.18(b)). Cependant la largeur d de la barrière de potentiel apparaît globalement plus large que la jonction précédente, en accord avec le faible courant enregistré et la non-linéarité plus prononcée.

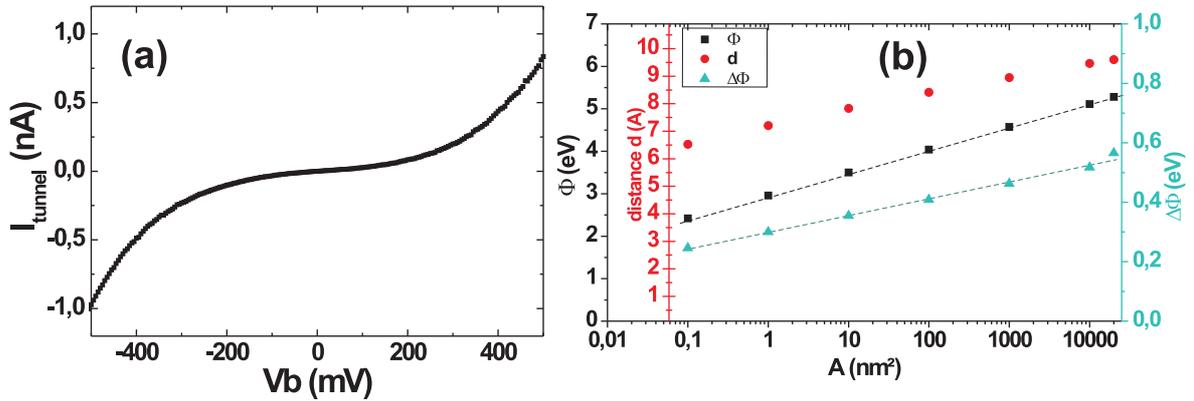


FIGURE 4.18 – (a) Caractéristique courant-tension expérimentale, enregistrée sans excitation laser, de la nanojonction électromigrée. (b) Représentation de l'évolution des paramètres Φ , d et $\Delta\Phi$ intervenant dans le modèle numérique en fonction de l'aire effective A de la nanojonction choisie.

Le laser est ensuite positionné au centre de la nanojonction afin d'éviter la création d'une asymétrie thermique entre les électrodes (effet Seebeck). Les signaux I_{phot} et I'' sont enregistrés pour différentes intensités laser en fonction de la tension appliquée V_b (Fig. 4.19). Comme lors de l'excitation optique continue, le courant I_{phot} augmente avec la tension appliquée et l'intensité du laser. Cependant le signal I'' enregistré en sortie de détection synchrone, stable précédemment, semble varier plus significativement en fonction de l'intensité laser. L'ensemble de ces courbes permet de déterminer l'évolution de I_{phot} et I'' en fonction de l'intensité lumineuse.

La Fig. 4.20(a) révèle une évolution non-linéaire du courant I_{phot} en fonction de l'intensité laser pour chaque tension V_b appliquée. Les intensités laser décrites sont des valeurs moyennes mesurées en sortie d'objectif. Dans le cas d'une excitation pulsée, l'intensité réellement déposée lors d'une impulsion lumineuse est l'intensité crête du laser soit, de l'ordre du GigaWatt.

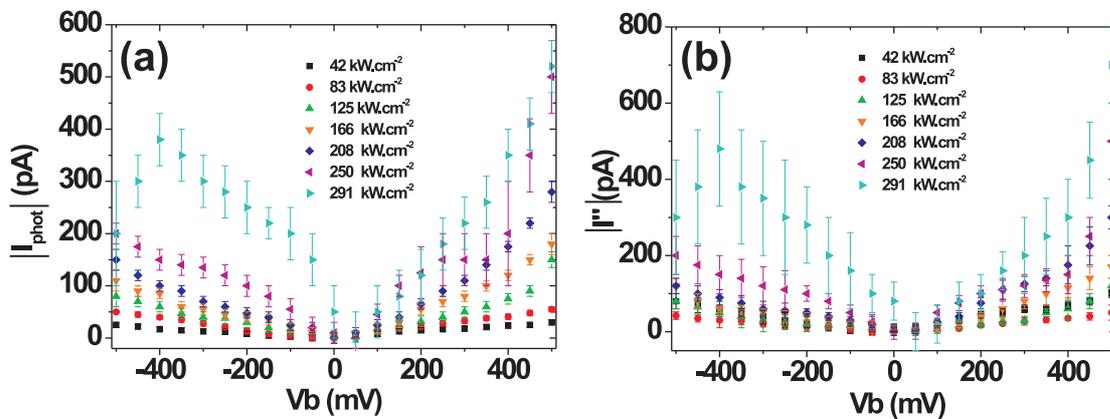


FIGURE 4.19 – (a) Évolution de la valeur absolue du courant photo-induit I_{phot} en fonction de la tension appliquée V_b et pour différentes intensités laser. (b) Évolution du signal I'' enregistré en sortie de détection synchrone en fonction de la tension appliquée V_b et pour différentes intensités laser.

Le signal I'' évolue également non-linéairement avec l'intensité laser (Fig.4.20(b)). Un ajustement des données expérimentales avec une équation exponentielle a été réalisé pour les tensions les plus importantes et donc présentant les variations de courant les plus significatives (courbes verte et orange). L'évolution exponentielle I'' indique une évolution du même type pour la valeur $\frac{d^2 I_T}{dV_b^2}$ du fait de la proportionnalité qui lie les deux signaux (eq. 4.24).

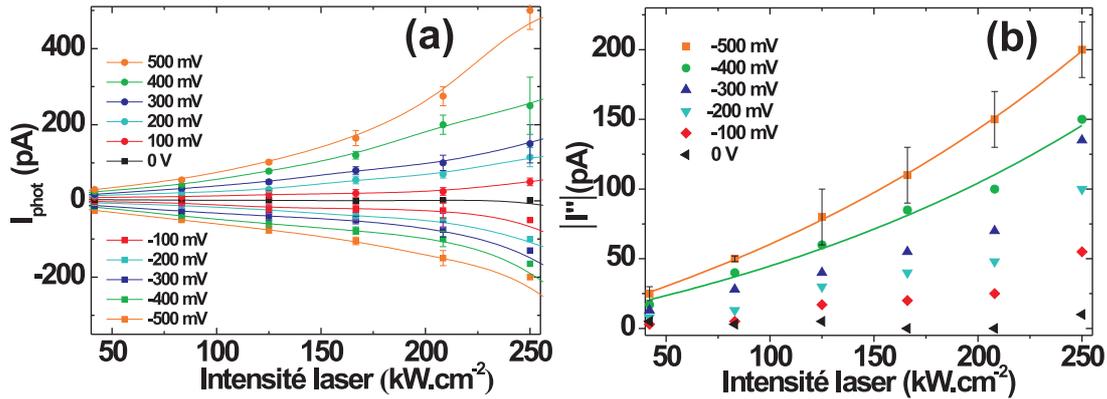


FIGURE 4.20 – (a) Évolution du courant I_{phot} en fonction de l'intensité laser. (b) Évolution du signal I'' enregistrée en sortie de détection synchrone en fonction de l'intensité laser. Les courbes orange et vertes sont réalisées par un ajustement exponentiel des données expérimentales

Ce comportement exponentiel avec l'intensité lumineuse est le signe d'une modification de la largeur de la barrière d (Fig. 4.8(b)) et donc d'une expansion thermique des électrodes métalliques. Malgré les faibles intensités laser moyennes employées, l'expansion thermique des électrodes n'est pas négligeable dans le cas d'une excitation pulsée étant donné les importantes quantités d'énergies déposées à chaque impulsion laser.

L'expansion thermique des électrodes liées au champ optique intense affecte donc directement la non-linéarité de la conductance $\frac{d^2 I_T}{dV_b^2}$. Dans l'hypothèse où ces effets s'ajoutent à un phénomène de rectification optique déjà présent, la variation de courant rectifié obtenue sur une certaine gamme d'intensité ne sera donc plus seulement liée à la variation de l'intensité du champ optique mais également aux modifications des propriétés électroniques de la nanojonction. En effet, pour rappel dans le cas de la rectification, le courant photo-assisté dépend de deux contributions telles que :

$$I_{phot} = \frac{1}{4} V_{opt}^2 \frac{d^2 I}{dV^2} \quad (4.29)$$

Alors que le carré de l'amplitude du champ optique V_{opt}^2 évolue linéairement avec l'intensité laser, la non-linéarité de la conductance $\frac{d^2 I_T}{dV_b^2}$ évolue quant à elle exponentiellement en raison des effets thermiques. La normalisation du signal I_{phot} par le signal I'' enregistré en sortie de détection synchrone et également proportionnel à $\frac{d^2 I_T}{dV_b^2}$ permet alors de s'affranchir de cette contribution thermique et de mettre en évidence le phénomène de rectification.

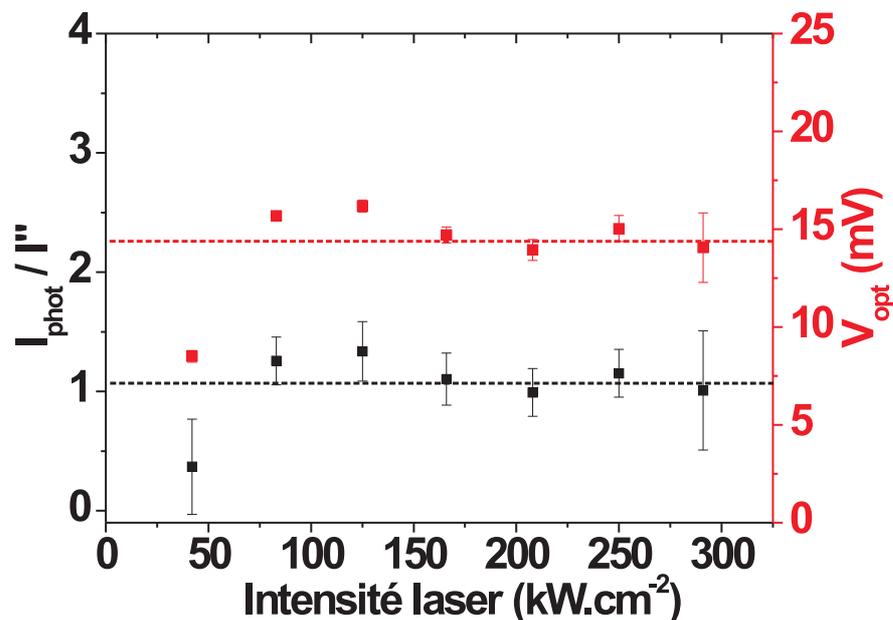


FIGURE 4.21 – La courbe noire décrit l'évolution de la valeur $\frac{V_{opt}^2}{V_{AC}^2}$ obtenu par le rapport du signal I_{phot} avec le signal I'' en fonction de la puissance laser. La courbe rouge décrit l'évolution de l'amplitude V_{opt} du champ optique en fonction de la puissance laser.

L'évolution de la valeur $\frac{I_{phot}}{I''}$, décrite par la courbe noire de la Fig. 4.21, est égale à 1 et constante en fonction de l'intensité laser tandis qu'une évolution linéaire était attendue. L'égalité entre les signaux I_{phot} et I'' indique que le photo-courant enregistré dépend uniquement de la non-linéarité de la conductance. Dans ce cas, nous ne pouvons pas conclure quant à la nature du courant généré par le champ optique.

Ces résultats confirment le réel besoin de réaliser une mesure résolue en temps du courant photo-assisté. Nous pourrions ainsi nous affranchir de l'ensemble des effets thermiques réversibles tels que l'effet Seebeck ou la dilatation thermique des électrodes.

4.6 Conclusion

Le principe de rectification optique au sein d'une rectenna a donc été mis en évidence au cours de ce chapitre. Ce phénomène peut être décrit classiquement ou par une approche semi-classique en fonction des conditions appliquées à la nanojonction. Ainsi, la rectification d'un rayonnement de fréquence élevée et de faible intensité impliquera une évolution quantique du courant rectifié qui se transforme en une description classique dans la limite des faibles fréquences comme dans le régime micro-onde.

Alors qu'une excitation optique d'une rectenna impose une description semi-classique, les mesures expérimentales ont pourtant révélé une évolution classique du courant tunnel photo-assisté. Nous avons démontré que le potentiel V_{opt} du champ optique était de l'ordre de quelques dizaines de millivolts. Cette valeur, très faible au regard de la non-linéarité des nanojonctions électromigrées, ne permet alors pas d'observer une discrétisation du courant rectifié.

Nous avons également observé que l'absorption de photons par la rectenna conduit à un échauffement du métal et induit des effets indésirables pouvant s'ajouter à la rectification optique. Les effets thermo-électriques comme l'effet Seebeck sont donc à considérer puisqu'ils peuvent mener à une modification de la distribution électronique de la nanojonction et donc à l'établissement d'un courant tunnel supplémentaire. Ce courant n'est alors plus d'origine optique mais thermique. Une mesure résolue en temps du courant photo-assisté permettrait de faire la distinction entre ces différentes contributions. Dans cet objectif, nous avons étudié l'évolution du courant photo-induit dans le cas d'une excitation pulsée. Cette méthode d'excitation implique des intensités crêtes très importantes pouvant mener à une modification de la nanojonction. La température générée par de telles intensités a mené à une expansion thermique des électrodes constituant notre rectenna. Cette modification affecte ainsi les propriétés électroniques intrinsèques de la nanojonction dont dépend le processus de rectification.

L'utilisation d'une excitation intense pulsée mène à la production d'électrons chauds pouvant également intervenir dans le processus de rectification. L'excitation optique amène les électrons au dessus du niveau de Fermi dans un état de non-équilibre thermique sur une échelle de temps comparable à la sub-picoseconde [44, 45]. Ces électrons chauds se dés excitent par la suite via des interactions électrons-électrons, électrons-phonons puis phonons-phonons sur des échelles de temps plus importantes [47], menant finalement à une élévation de la température du matériau. Dans l'hypothèse où la distribution d'électrons chauds dispose d'une énergie supérieure à l'énergie de Fermi de la rectenna, ils sont alors susceptible de franchir la barrière de potentiel avant leur dés-excitation et de créer un courant photo-assisté mesurable [97, 169, 170].

La rectification seule, sans la contribution des électrons chauds, ne pourra alors être identifiée qu'en réduisant la durée de l'impulsion laser à un temps correspondant à une période d'oscillation du champ optique. Le courant photo-induit observé à l'échelle de l'impulsion ne dépendra ainsi que de la modulation de la barrière de potentiel, la période d'excitation étant suffisamment courte pour empêcher la production d'électrons chauds [171].

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de cette thèse portait sur le développement de rectennas permettant une transduction photons/électrons à l'échelle du nanomètre. Cette démarche est intégrée à un projet visant à développer une méthode innovante de transmission de l'information sans fil aux fréquences optiques et intégrable sur puce. Les dispositifs employés mêlent à la fois des fonctionnalités plasmoniques et électroniques. Nous avons donc souhaité évaluer l'impact des différentes réponses de la rectennas, qu'elles soient d'origines électriques, thermiques ou optiques, sur le processus de rectification optique. Pour répondre à cette problématique nous avons procédé par étape, en considérant dans un premier temps un élément de géométrie simple pour finalement aboutir à l'étude des rectennas plus complexes.

Nos premières mesures ont donc été réalisées sur un nanofil d'or connecté électriquement. Nous avons démontré que son pompage optique menait à un échauffement quantifiable du métal corrélé d'une part à une variation de ses propriétés électroniques et d'autre part à la génération de réponses optiques non-linéaires. Le principe de la mesure, basé sur la dépendance en température de la résistance du nanofil, indique que l'échauffement ne doit pas être négligé dans la compréhension du fonctionnement des dispositifs plasmo-électroniques. Nous avons aussi démontré que l'excitation d'éléments plasmoniques résonants et sans continuité électrique affecte la résistance du nanofil. La chaleur photo-induite se propage alors par diffusion à travers le substrat et modifie les propriétés de transport du nanofil jusqu'à une distance de plusieurs microns.

Dans une seconde approche nous avons étudié un dispositif métallique plus complexe formant une constriction. Cette géométrie a la particularité d'être l'élément de base de la rectenna et nous a permis de réaliser une étude préliminaire des effets thermiques photo-induits.

Nous avons approfondi notre compréhension des effets thermo-électriques en considérant le caractère local de l'échauffement lié à l'excitation du faisceau laser focalisé. Nous avons observé que l'asymétrie thermique imposée à la constriction menait à la génération d'un courant thermo-induit d'une centaine de nano-ampères. L'application d'un flux de charges à la constriction affecte directement le thermo-courant. Son évolution est alors dictée par le sens des charges circulantes et provoque, selon le cas, un échauffement ou un refroidissement de la zone excitée.

La création des rectennas optiques a été réalisée par l'électromigration des constriction étudiées précédemment. Cette technique, utilisée de façon contrôlée, nous a permis d'obtenir des jonctions sub-nanométriques aux caractéristiques électriques non-linéaires dont le temps de réponse permet de rectifier une onde électromagnétique dans le domaine du visible.

Nous avons finalement tenté de comprendre les différents mécanismes menant à l'établissement d'un courant tunnel photo-induit au sein des rectennas. Alors que l'excitation

optique de la rectenna impose une description semi-classique du courant photo-assisté, les mesures expérimentales ont pourtant révélé une évolution classique. Toutefois le courant tunnel traversant la rectenna n'est pas toujours lié à la rectification du champ optique. Les effets thermo-électriques mis en évidence avec les constriction non-électromigrées ont également été observés dans certains cas sur les rectennas. Ces effets induisent une modification de la barrière de potentiel et mènent à l'établissement d'un courant supplémentaire. Le courant tunnel n'est alors plus d'origine optique mais thermique et s'établit sur une échelle de temps beaucoup plus importante. Le système de mesure employé au cours de mes travaux ne nous a pas permis de faire la distinction entre ces deux sources de courant tunnel. Seule une mesure résolue en temps permettrait une telle discrimination.

Dans cette optique, nous avons étudié le phénomène de rectification lors d'une excitation impulsionnelle. Les importantes énergies déposées par ce régime impulsionnel ont induit une modification des caractéristiques électroniques s'expliquant par une expansion des électrodes métalliques ou la rectification d'électrons chauds. Là encore, seule une mesure résolue dans le temps permettra de différencier ces deux contributions.

Nous avons donc développé un système de rectification optique fonctionnel, totalement métallique et de taille extrêmement réduite. Contrairement aux dispositifs à base de semi-conducteurs, les rectennas sont des détecteurs linéaires avec la fréquence des photons. Cette particularité nous conduit théoriquement à un rendement de conversion considérablement plus grand. Ce rendement dépendant en partie de l'efficacité avec laquelle les photons sont délivrés à la rectenna, nous avons envisagé une structuration résonante de la nanojonction. Nous n'avons malheureusement pas mener à terme cette idée en raison du caractère aléatoire du point d'électromigration.

En conservant l'analogie faite avec le régime radio-fréquence où les antennes assurent une conversion bi-directionnelle de l'énergie électrique en énergie électromagnétique, notre équipe a mené parallèlement des travaux sur la conversion électrons/photons par des antennes optiques pilotées électriquement. Nous avons démontré que les nanojonctions électromigrées permettent cette conversion bi-directionnelle [172, 173] et propose ainsi une solution intégrable pour remplacer des sources d'excitation généralement plus volumineuses.

Dans un premier temps nous avons couplé l'émission lumineuse générée par la jonction tunnel dans un guide plasmonique constituant une ligne de transmission où la source est directement intégrée sur la puce [174].

Une nouvelle étape dans le développement de communication optique intégrable a été récemment franchie dans le groupe avec la rectification d'un signal diffusé par une antenne optique située à plusieurs microns d'une rectenna. La Fig. 4.22(a) illustre le principe de l'expérience. Ces résultats ouvrent la possibilité d'une communication sans fil entre une source lumineuse pilotée électriquement et une rectenna, constituant ainsi une solution intégrée et complète pour la transmission optique sans-fil de l'information à l'échelle du nanomètre (Fig. 4.22(b)).

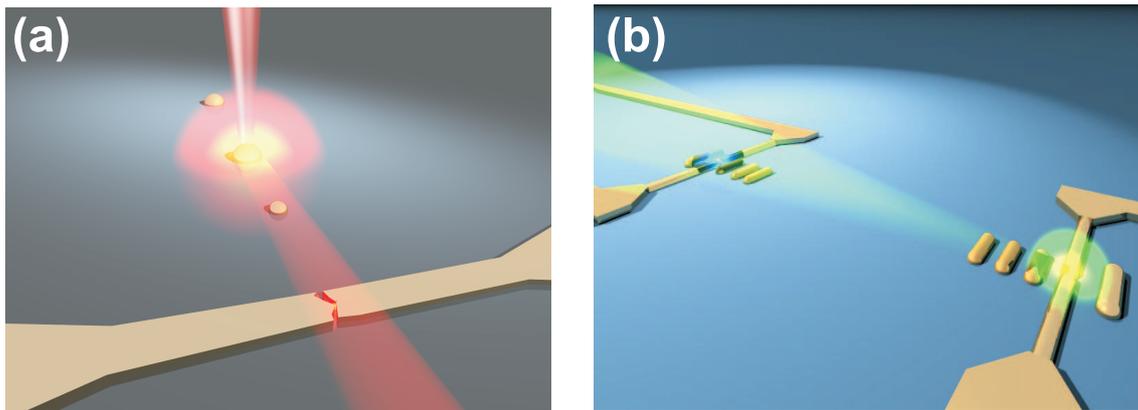


FIGURE 4.22 – (a) Vue d'artiste illustrant la rectification d'un rayonnement optique généré à distance par l'excitation d'un nanodisque résonant. (b) Vue d'artiste illustrant la plateforme de communication optique sans fil établie entre l'antenne optique pilotée électriquement (à droite) et la rectenna (à gauche). Le rayonnement issu d'élément source est orienté préférentiellement grâce aux antennes de type Yagi-Uda vers le détecteur qui le rectifie. Le dispositif de communication opère à une vitesse ultra-rapide (fréquence optique) et à très faibles puissances ($< \text{nW}$).

L'excitation impulsionnelle des rectennas permet de générer des paquets d'électrons ultra-rapides, corrélés à la largeur temporelle de l'impulsion. Ces impulsions électroniques, qui peuvent être groupés sur quelques femtosecondes ouvrirait alors une nouvelle voie pour l'étude de la dynamique des électrons dans les dispositifs électroniques moléculaires. En effet, les réponses temporelles des échafaudages moléculaires sont limitées aux bandes passantes de l'ordre du MHz essentiellement en raison de l'absence d'une modulation électronique capable de délivrer des impulsions électroniques ultra-rapides. L'injection de paquets d'électrons groupés par le biais d'une rectenna directement intégrée à la ligne de transmission et à la molécule d'intérêt mènerait au développement d'une nouvelle sonde électronique prometteuse pour étudier la dynamique de transport ultra-rapide d'un dispositif moléculaire.

Les impulsions électroniques ultra-rapides sont également connues pour générer une source efficace de rayonnement THz [175]. Les impulsions THz sont couramment produites par la génération d'un courant transitoire dans les antennes photoconductrices [176, 177] ou par rectification optique dans un cristal non linéaire [178, 179]. Ces mécanismes nécessitent souvent une condition d'adaptation de phase pour réaliser la conversion de fréquence [180, 181] ou bien des conditions drastiques comme une température cryogénique [182, 183]. Les rectennas optiques nous permettraient alors de générer, avec moins de contraintes, des impulsions THz extrêmement localisées et remplaceraient les technologies actuelles à base de semi-conducteurs telles que les émetteurs THz sur GaAs épitaxiés à basse température [184].

Annexe

Cette annexe vise à décrire plus précisément la réalisation expérimentale ayant menée aux résultats présentés dans ce manuscrit. Elle se compose de deux parties : la description détaillée de la fabrication des échantillons et la description de leurs caractérisations optique et électrique.

Nanofabrication

L'ensemble des échantillons présentés dans ce manuscrit ont été réalisés suivant la même méthode de fabrication. Les substrats utilisés sont des lames de verre standards de taille de 22 x 22 mm qui ont été scrupuleusement nettoyées avant utilisation.

Les motifs réalisés sont constitués de structures de taille nanométrique (nanofils, nanodisques, etc.) connectées électriquement avec des électrodes macroscopiques. Cette large de gamme de dimension nous impose une réalisation de l'échantillon complet en deux étapes de lithographie distinctes. Nous avons donc choisi la lithographie électronique pour réaliser les détails les plus fins demandant une haute résolution tandis que les électrodes beaucoup plus larges (jusqu'à quelques millimètres) sont réalisées par photolithographie. La plus faible dimension choisie pour ces électrodes de connexion est égale à 3 microns, soit une dimension 3 fois supérieure à la limite de résolution de la lithographie UV.

Réalisation des nanofils

Dépôt de la résine

La résine déposée par enduction sur les substrats de verre est une résine positive, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Une combinaison de deux couches de PMMA de différents poids moléculaires a été préférée au PMMA standard 950K. Cette double couche composée de PMMA 50K (70 nm) surmontée d'une seconde couche de PMMA 200K (130 nm) facilite le retrait de la résine après le dépôt métallique et permet d'obtenir un meilleur contraste pour une dose appliquée plus faible. Les épaisseurs de ces deux résines sont obtenues en suivant les recettes de dépôts par enduction décrites dans le tableau 4.1.

PMMA	poids moléculaire	épaisseur (nm)	Recettes de dépôts par enduction			
			rampe	temps(s)	accélération (rpm)	vitesse max (rpm/s)
1	50K	70	1	1	100	100
			2	5	300	500
			3	50	3000	4000
2	200K	130	1	1	100	100
			2	5	300	500
			3	50	3000	5000

Tableau 4.1 – Tableau récapitulatif des paramètres de dépôt par enduction du PMMA

Après le dépôt de chaque couche de PMMA, l'échantillon est recuit sur une plaque chauffante à 110 degrés pendant 3 minutes. Une fine couche métallique est ensuite déposée par pulvérisation afin d'éviter la charge du substrat de verre non conducteur lors de son observation au microscope électronique à balayage.

Lithographie électronique

La lithographie électronique est réalisée avec un microscope électronique à balayage à émission de champ (FEG) JEOL 6500. Le contrôle du faisceau électronique pour le dessin des structures est assuré par le logiciel « Elphy Quantum ». Nous avons opté pour une aire de travail de 100 x 100 μm dans laquelle le faisceau d'électrons se déplace avec un pas de 24 nm pour une dose d'insolation variant entre 1300 et 1700 pC.cm^{-2} à 20 kV selon la structure à lithographier.

Développement de la résine

Après lithographie, l'échantillon est placé pendant une minute dans une solution de développement « All resist AR 600-56 » à température ambiante et sous ultra-sons. Les vibrations ultra-sonores permettent le retrait de la couche métallique sacrificielle en même temps que le développement de la résine. L'échantillon est ensuite rincé à l'isopropanol (IPA) puis séché avant d'être placé dans le bâti de dépôt métallique.

Dépôt métallique

Le dépôt métallique est réalisé dans un bâti Plassys MEB400 où les couches minces sont réalisées par déposition de matériaux évaporés par Effet Joule mais également par faisceau d'électrons. Ce système est muni d'une pompe primaire à palettes mais également d'une pompe cryogénique permettant d'atteindre des pressions de l'ordre de 10^{-7} mbar. Une couche d'accroche de chrome de 3 nm est d'abord déposée par évaporation au canon électronique à une vitesse de 0,03 nm/s puis une couche d'or de 50 nm est ensuite déposée thermiquement à une vitesse de 0,05 nm/s.

Retrait de la résine

L'échantillon est ensuite placé dans une solution « All-resist AR 600-71 » chauffée à 70 degrés jusqu'au retrait complet de la résine. L'échantillon est ensuite rincé à l'acétone puis à l'isopropanol avant séchage.

Réalisation des électrodes macroscopiques

Dépôt de la résine

La résine est déposée sur le substrat comportant les nanostructures métalliques. La résine utilisée est la AZnLOF 2070. Il s'agit d'une résine négative menant à un retrait au développement des zones non-insolées. La résine est diluée dans du propylène glycol éther acétate (PGMEA) [1 :1] afin d'obtenir une épaisseur de 1 micron pour une vitesse de dépôt à 3000 rpm/s (Tableau 4.2).

rampe	temps (s)	accélération (rpm)	vitesse max (rpm/s)
1	1	100	100
2	5	300	500
3	50	2500	3000

Tableau 4.2 – Paramètres de dépôt de la résine AZnLOF.

Après enduction, un recuit de 2 minutes est réalisé à 110 degrés sur une plaque chauffante contrôlée en température.

Lithographie UV

Une photolithographie Süss MJB4 munie d'un aligneur de masque est utilisée pour réaliser les électrodes de connexions. Le motif présent sur le masque de lithographie est présenté en bleu sur la Fig. 4.23.

Les électrodes macroscopiques assurent la continuité des électrodes triangulaires (lithographie électronique en rouge) déjà présentes sur le substrat. Cette continuité est réalisée grâce à l'alignement manuel de l'échantillon avec le masque avant l'insolation. Après la phase d'alignement, l'insolation est réalisée en contact sous vide avec une longueur d'onde de 405 nm et une dose de 65 mJ/cm².

L'échantillon est ensuite recuit pendant 5 minutes à 110 degrés sur une plaque chauffante contrôlée en température.

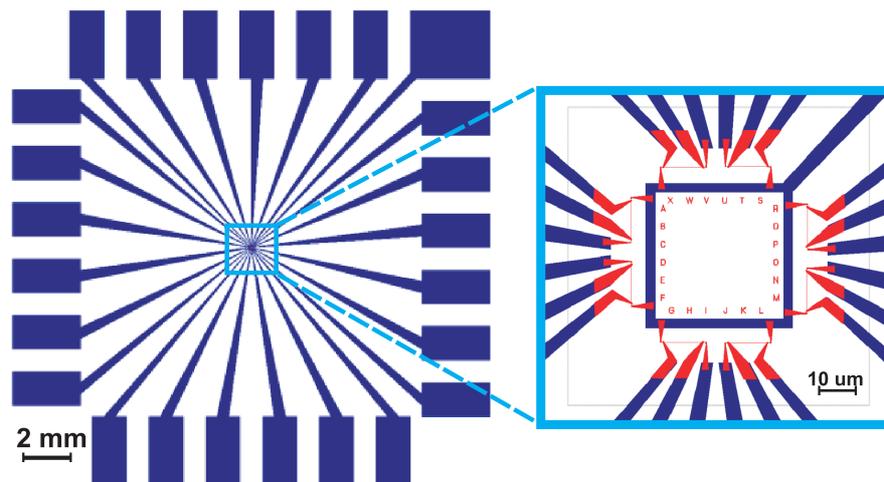


FIGURE 4.23 – Représentation schématique du masque de lithographie UV et de la zone d'alignement entre les deux étapes de lithographie. Un large recouvrement entre les électrodes de connexion (lithographie électronique en rouge) et les électrodes macroscopiques (lithographie UV en bleu) est nécessaire pour assurer la connexion électrique et faciliter la phase d'alignement.

Développement de la résine

L'échantillon est ensuite placé pendant 45 secondes dans une solution de développement « AZ MIF 826 » à température ambiante sous agitation manuelle. Le développement est arrêté en plaçant le substrat dans une solution d'eau distillée pendant 30 secondes. L'échantillon est ensuite séché avant d'être placé dans le bâti de dépôt métallique.

Dépôt métallique

Comme précédemment, une couche d'accroche de chrome de 3 nm est d'abord déposée par évaporation au canon électronique à une vitesse de 0,03 nm/s puis une couche d'or de 50 nm est ensuite déposée thermiquement à une vitesse de 0,05 nm/s.

Retrait de la résine

L'échantillon est ensuite placé dans une solution d'acétone chauffée à 50 degrés jusqu'au retrait complet de la résine. L'acétone a été préférée à la solution NMP (N-méthyl-2-pyrrolidone) généralement utilisée pour le retrait de l'AZnLOF, celle-ci faisant partie des composés CMR (Cancérigènes, Mutagènes, Reprotoxiques). L'échantillon est ensuite rincé à l'isopropanol avant séchage.

Caractérisations optique et électrique des échantillons

Connexion des nanofils

Le substrat est placé sur un porte-échantillon métallique comportant une poche de forme carrée de la taille de l'échantillon afin d'éviter une dérive spatiale au cours du balayage optique. Une ouverture circulaire au centre de cette poche permet la mise en

contact du substrat avec l'objectif à immersion à huile d'un microscope inversé (Fig. 4.24).

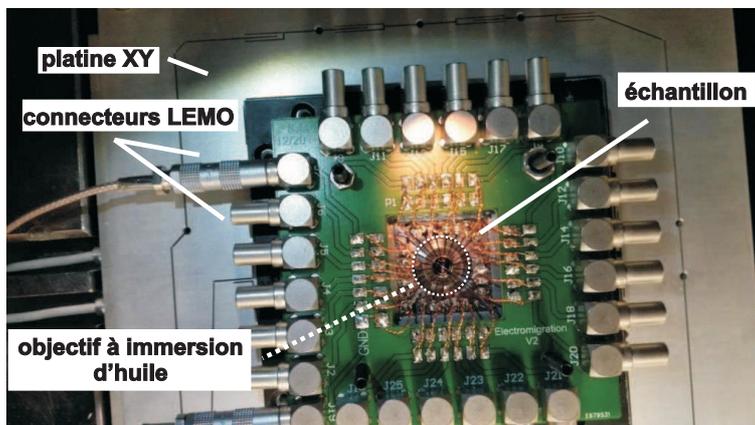


FIGURE 4.24 – Échantillon soudé sur la carte électronique constituée de 25 connecteurs LEMO femelles. Le plan de masse de la carte électronique, relié à la partie externe des connecteurs LEMO et donc à la masse de l'ensemble du circuit permet de limiter le bruit électronique. L'ensemble est placé sur un microscope inversé.

Nous fixons ensuite au préalable la carte électronique à ce porte-échantillon à l'aide de 4 vis avant de réaliser la connexion des électrodes macroscopiques. La carte électronique comporte 25 connecteurs LEMO mâle reliés à 25 pistes électriques. L'ensemble de ces connecteurs sont associés aux 24 nanofils de l'échantillon et à la masse commune. Les électrodes macroscopiques sont connectées à la carte électronique à l'aide de fils de cuivre directement soudés sur l'échantillon. La continuité de la masse est assurée jusqu'à l'échantillon afin de pallier à d'éventuels problèmes de bruit électronique. La connexion indépendante de chaque nanofil peut être effectuée par le branchement de deux connecteurs LEMO femelle, reliés à des câbles coaxiaux, aux connecteurs LEMO mâle associés au nanofil et à la masse commune.

Montage expérimental

La caractérisation électrique du nanofil s'effectue au travers de la mesure de sa résistance R . Une tension $V_b + V_{AC}\cos\omega t$ est alors appliquée au dispositif connecté afin de procéder à une mesure du courant résultant. Le nanofil se comportant comme un conducteur ohmique, sa résistance peut alors être mesurée tel que :

$$R = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad (4.30)$$

avec $\Delta V = V_{b2} - V_{b1}$ et $\Delta I = I_2 - I_1$.

La tension V_{AC} permet également de réaliser une mesure dynamique de la résistance du nanofil telle que :

$$R = \frac{dv}{di} \quad (4.31)$$

avec dv égal à l'amplitude V_{AC} et di la variation de courant associée. Cette mesure est alors représentative d'une mesure de la résistance à tension de polarisation nulle. La

conductance G du nanofil, notamment utilisée pour le suivi de l'électromigration est également mesurée de cette façon telle que $G = R^{-1}$

Les tensions sont appliquées à l'aide d'un générateur de Fonction (Française d'Instrumentation) qui produit une tension alternative V_{AC} de fréquence $F = 12,6$ kHz tandis que la tension statique V_b est sommée à la tension sinusoïdale.

L'application de la tension V_{AC} aux bornes d'un nanofil induit donc un courant di oscillant à la même fréquence F . Ce très faible courant, de l'ordre de la centaine de μA , est mesuré par détection synchrone. Il est donc converti en tension et amplifié par un convertisseur courant/tension (DLPCA-200, Femto GmbH) avant d'être envoyé à la détection synchrone (UHFLI Zurich Instrument) (Fig. 4.25). Le facteur d'amplification est généralement de 100 pour les nanofils et peut aller jusqu'à 10^7 pour les jonctions électromigrées ne permettant le passage d'un courant tunnel que de quelques dizaines de nA.

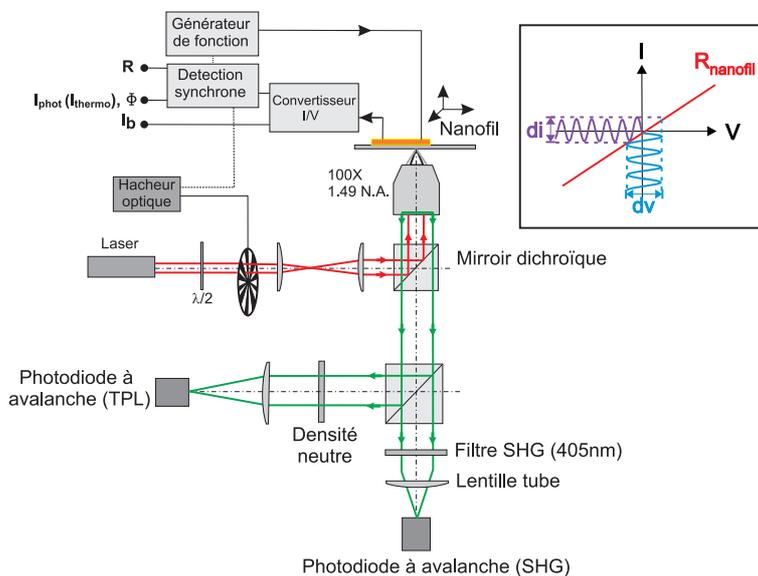


FIGURE 4.25 – Montage expérimental permettant la caractérisation optique et électrique des nanofils. Les structures métalliques déposées sur un substrat de verre sont excitées par un faisceau laser focalisé en position inversée. L'échantillon se déplace dans le point focal du laser à l'aide d'une platine piézo-électrique 2 axes. Les réponses électriques (résistance, courants thermo ou photo-induits) mais également les réponses optiques non linéaires (PNL, SHG) sont enregistrées pour chaque position du substrat dans le faisceau laser.

Mesure d'un courant par détection synchrone

La détection synchrone est une méthode de mesure permettant de détecter de très faibles signaux (nV) plongés dans un bruit de mesure beaucoup plus important. Le signal d'intérêt oscillant à une fréquence de référence, est alors isolé de toutes les autres fréquences afin de limiter l'impact du bruit sur la mesure.

Nous avons choisi ici une fréquence $F = 12,6$ kHz, correspondant à une zone de fréquence avec un bruit minimum. La détection synchrone réalise ensuite une amplification sélective du signal, c'est à dire une réduction à la bande de fréquence utile occupée par la modulation en atténuant fortement le bruit dans la zone hors bande. Le signal est ensuite démodulé par multiplication synchrone (transposition autour de zéro des fréquences

synchrones de F). Un moyennneur récupère finalement le signal avec une bande passante d'autant plus étroite que sa constante de temps est grande. Nous avons donc choisi une constante de temps très important devant la période du signal afin d'augmenter le rapport signal sur bruit : 3 ms, soit 38 fois la période $T = \frac{1}{F}$.

Le signal détecté par la détection synchrone est associé à 4 signaux de sorties S, X, Y et ϕ . S et ϕ sont respectivement le module et la phase du signal démodulé tandis que X et Y sont des termes en quadratures tels que :

$$\begin{cases} X = S \cos \phi \\ Y = S \sin \phi \\ S = \sqrt{X^2 + Y^2} \\ \phi = \arctan \frac{X}{Y} \end{cases} \quad (4.32)$$

Nous avons choisi le module S pour le suivi de la résistance du nanofil, celui ci étant proportionnel à l'amplitude du courant détecté di et ne dépendant pas de la différence de phase avec la référence.

Détection de courants référencés à d'autres fréquences

L'étude sur la rectification optique nécessite une observation du courant généré par à la tension V_{AC} à la seconde harmonique (fréquence $2F$). L'amplitude du signal démodulé à la fréquence $2F$, noté I'' dans le chapitre 4, est égal à $\frac{1}{4} V_{AC}^2 \frac{d^2 i}{dv^2}$. Le suivi du signal I'' permet alors de réaliser une mesure électrique du courant rectifié généré par un champ optique d'amplitude V_{opt} lorsque $V_{opt} = V_{AC}$ (voir Chapitre 4).

Le courant issu de la tension V_{AC} , après amplification et conversion en tension est donc démodulé simultanément à la fréquence F et $2F$. Comme pour la résistance, le signal I'' est obtenu à partir du module S . La constante de temps est cette fois fixée à 800 μs , soit 20 fois la période $T' = \frac{1}{2F}$.

L'étude de la génération de courants thermo ou photo-induits nécessite de réaliser une mesure du courant traversant le dispositif connecté uniquement lié à l'excitation par le laser. Pour cela, le faisceau incident est mécaniquement coupé à une fréquence $F_{chopper}$ qui sert alors de référence pour la détection synchrone. De la même manière que précédemment, la fréquence de référence, c'est à dire la fréquence de rotation du hacheur optique, est choisie dans une zone de fréquence où le bruit est minimum. Nous veillons également à ce que $F_{chopper}$ ne corresponde pas à une harmonique de la fréquence 50 Hz afin de limiter les perturbations du signal. Nous avons donc fixé la fréquence $F_{chopper}$ à 831 Hz, soit une période $T_{chopper}$ de 1,2 ms. Cette période très lente comparée à celle du signal oscillant à la fréquence F nous impose de choisir une constante de temps $\tau_{chopper}$ très grande, ici 18 ms, soit 15 fois la période $T_{chopper}$.

Réalisation de cartographies confocales

Les différentes réponses électriques (R, I'', I_{thermo} ou I_{phot}) des structures en or sont étudiées sous l'influence d'un faisceau laser focalisé. Nous avons utilisé un laser Ti :

Sapphire de longueur d'onde 810 nm dont le faisceau laser focalisé émet des impulsions de 180 fs à une vitesse de répétition de 80 MHz (Cameleon, Coherent). Nous avons également utilisé un laser continu centré à 785 nm. L'excitation continue permet en effet de limiter la puissance déposée sur la structure en or et donc d'éviter sa détérioration au cours de la mesure.

Dans le cas d'une excitation pulsée, nous avons souhaité mettre en regard ces différentes réponses électriques avec deux réponses optiques non linéaires très sensibles à l'absorption du champ optique (Génération de Seconde Harmonique SHG et Photoluminescence Non Linéaire PNL).

Pour l'ensemble de ces mesures, nous avons utilisé un microscope confocal inversé (Eclipse Nikon) muni d'un objectif x100 avec une ouverture numérique de 1,49 permettant de fortement focaliser un faisceau laser et de récolter les réponses optiques non linéaires de la structure en or suite à son excitation. Le faisceau réfléchi est alors filtré par un miroir dichroïque ne laissant passer que les longueurs d'ondes inférieures à 800 nm puis est divisé en deux parties à l'aide d'une lame séparatrice. La première partie passe au travers d'un filtre passe bande centré à $405 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ afin de mesurer la seconde harmonique du faisceau réfléchi et est focalisé sur une photodiode à avalanche (Excelitas). La photoluminescence non linéaire correspondant à la deuxième partie du faisceau réfléchi et filtré est recueillie sur une seconde photodiode à avalanche après avoir été atténuée par une densité neutre (Fig. 4.25). Une platine piézo-électrique 2 axes (NanoLP-100, MadCity Lab) permet de balayer l'échantillon latéralement et de réaliser des cartographies confocales où l'ensemble des signaux (optiques ou électriques) sont enregistrés pour chaque position de l'échantillon dans la région focale du laser.

La réalisation de ces cartographies est conditionnée par 3 paramètres : la taille de la fenêtre de balayage, le nombre de pixels constituant cette fenêtre et le temps d'intégration sur chaque pixel. Le temps d'intégration sur chaque pixel doit être cohérent au regard des constantes de temps des signaux enregistrés.

La Fig. 4.26 représente schématiquement les différents signaux enregistrés sur une échelle de temps. Afin d'obtenir une cartographie précise pour chaque signal, il est nécessaire que le temps d'intégration de chaque pixel, c'est à dire le temps sur lequel les mesures vont être moyennées, soit plus important que la constante de temps la plus grande. Notre temps d'intégration τ_{pixel} est donc limité par $\tau_{chopper} = 18 \text{ ms}$.

Une configuration idéale imposerait un temps τ_{pixel} comparable à plusieurs fois la valeur de $\tau_{chopper}$. Nous avons choisi un temps d'intégration par pixel de 40 ms, soit environ 2 fois la constante de temps du signal le plus lent. Le temps d'intégration de l'image, au même titre que les autres paramètres de la cartographie, définit le temps total de formation de l'image. Un temps d'excitation trop long peut entraîner la détérioration de la structure en or. Nous avons donc réalisé un compromis entre le nombre de mesures moyennées sur un pixel et le temps total de formation de l'image.

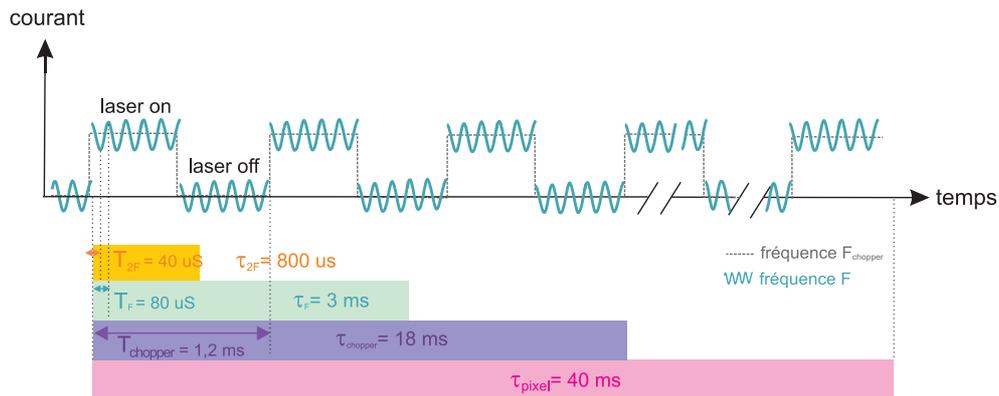


FIGURE 4.26 – Représentation schématique des signaux de fréquence F , $2F$ et $F_{chopper}$ et de leur constante de temps sur une échelle de temps. La constante de temps de chaque signal doit être très supérieure à la période du signal. Le temps d'intégration pour la formation de la cartographie est limité par la constante de temps la plus longue, soit ici $\tau_{chopper}$.

Le nombre de pixel et la taille de la fenêtre de balayage sont choisis en fonction de la taille de la structure à balayer ainsi que du diamètre du faisceau (environ 350 nm). Il n'est en effet pas nécessaire de choisir une taille de pixel (rapport de la taille de la fenêtre sur le nombre de pixel) très inférieure au diamètre du faisceau. Afin de respecter le critère de Nyquist, indiquant une taille de pixel au moins inférieure à la moitié de la fonction d'étalement du point focal (PSF pour Point Spread Function), nous avons opté pour une taille de pixel autour de 150 nm afin d'obtenir des cartographies bien résolues (Fig. 4.27) tout en gardant un temps d'acquisition raisonnable.

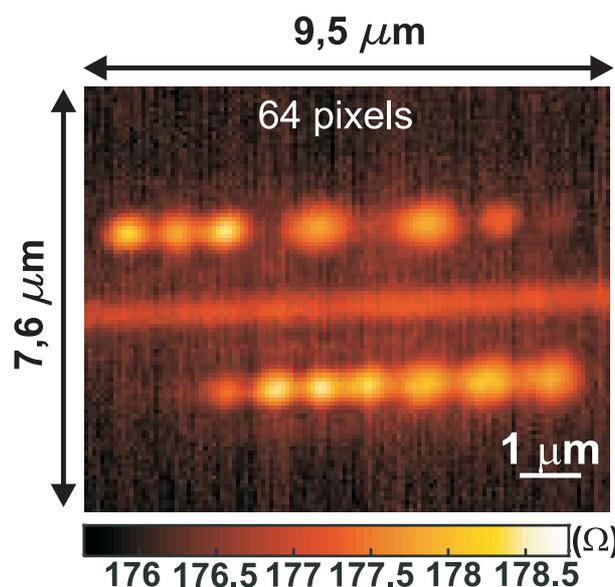


FIGURE 4.27 – Cartographie de la résistance d'un nanofil d'or entouré de nanodisques. La fenêtre de balayage à une dimension de $9,5 \mu m$ avec un rapport d'aspect de 0.8, soit une fenêtre de $9,5 \mu m$ par $7,6 \mu m$. Le nombre de pixel est fixé à 64 pixels pour la dimension la plus grande de la fenêtre. La taille du pixel est donc de $\frac{9500 \text{ nm}}{64} = 148 \text{ nm}$.

Résumé/Abstract



Titre : Rectifications optique et thermique générées à l'aide de jonctions tunnel planaires électromigrées

Les travaux de cette thèse consistent à étudier le phénomène de rectification optique au sein de dispositifs plasco-électroniques. L'adressage optique de ces composants, de taille extrêmement réduite et présentant un temps de réponse ultra-rapide, induit une conversion du champ incident en un courant statique mesurable. L'intégration monolithique d'éléments plasmoniques et électroniques requiert cependant une connaissance détaillée des mécanismes de transport thermique et électrique à l'échelle du nanomètre. Ces travaux visent donc également à discuter l'ensemble des effets thermiques inhérents à l'excitation optique de ces dispositifs connectés dans le but d'identifier les différentes contributions entrant en jeu dans la génération d'un courant photo-assisté.

Title : Optical and thermal rectifications with planar-electromigrated tunnel junctions

The work described in this manuscript consists in studying the optical rectification within plasco-electronic devices. These ultra-compact optically addressed components with an ultra-fast time response induces a conversion of the incident field into a static current. The monolithically-integrated electronically optical antenna requires a detailed knowledge of nanoscale thermal and electrical transport mechanisms. This work also aims to discuss all thermal effects inherent in the optical excitation of these connected devices, in order to identify the different contributions in the generation of a photo-assisted current.

Table des figures

1.1	Motif utilisé pour la réalisation des nanofils par lithographie électronique .	11
1.2	Représentation schématique du masque de lithographie UV et de la zone d'alignement entre les deux étapes de lithographie	12
1.3	Échantillon soudé sur la carte électronique constituée de 25 connecteurs LEMO femelles	13
1.4	Montage expérimental pour la caractérisation optique et électronique des nanofils d'or	14
1.5	Cartographies, enregistrées simultanément, de la résistance R et des réponses optiques non linéaires PNL et SHG d'un nanofil connecté	17
1.6	Évolution linéaire de la variation de résistance ΔR en fonction de l'intensité laser	18
1.7	Caractérisations, enregistrées simultanément, du transport électronique et des réponses optiques non linéaires SHG et PNL d'un motif complexe . . .	18
1.8	Images MEB d'un nanofil d'or connecté en configuration 4 points et décoré, de part et d'autre, de nanodisques d'or	20
1.9	Évolution de la résistance R du nanofil lors de l'excitation de nanodisques disposés latéralement le long du nanofil	21
1.10	Évolution de la résistance R du nanofil et de la réponse PNL lors de l'excitation de nanodisques de différents diamètres	24
1.11	(a) Simulation numérique de l'efficacité d'absorption d'un nanodisque d'or placé sur un substrat de verre en fonction de son diamètre (b) Évolution expérimentale de la variation de la résistance ΔR_{nw} et de la photoluminescence non linéaire (PNL) avec le diamètre des nanodisques	25
1.12	Simulation numérique de la puissance absorbée par un nanodisque en présence d'une deuxième nanostructure	26
1.13	Montage expérimental pour la calibration de la résistance en température .	27
1.14	Évolution de la résistance R_{nw} avec une élévation globale de la température de l'échantillon	27
1.15	Simulation numérique de la distribution de température le long du nanofil .	28
1.16	(a) Profil de température calculé le long du nanofil lorsqu'un nanodisque de diamètre 210 nm est chauffé à une distance de 1 μm . (b) Température maximale déduite des variations expérimentales de résistances du nanofil en fonction du diamètre des nanodisques	30
1.17	Simulation numérique du gradient de température le long du nanofil pour différents nanodisques placés à une distance de 1 μm	31

1.18	(a) Evolution de la résistance R pour l'excitation de nanodisques placés à différentes distances du nanofil. (b) Évolution de la variation de résistance expérimentale et de la variation de température en fonction de la distance entre le nanofil et le nanodisque	32
1.19	Évolution de la résistance R du nanofil lors de l'excitation de bâtonnets disposés parallèlement le long du nanofil en fonction de la polarisation de l'excitation	33
1.20	Comparaison de la variation de résistance ΔR pour une excitation laser pulsée et continue	34
2.1	Mesure du courant photo-induit	38
2.2	Évolution du courant thermo-induit pour différentes intensités laser lorsque le laser est focalisé en un point de l'électrode basse (courbe noire) ou de l'électrode haute (courbe rouge).	40
2.3	Montage expérimental pour la mesure du courant induit par une excitation laser	41
2.4	Cartographies du signal I_{thermo} pour une puissance laser fixée à 468 kW.cm ⁻² en fonction de la tension V_b appliquée	42
2.5	Schéma de principe décrivant les effets Peltier et Thomson	44
2.6	Schéma de principe décrivant l'effet Thomson positif	45
2.7	Schémas de principe indiquant le bilan de tous les courants parcourant la constriction pour une tension $V_b > 0$, en fonction de la position du laser	46
2.8	Cartographies du signal I_{thermo} pour une puissance laser fixée à 468 kW cm ⁻² enregistrées lorsque différentes tensions V_b positives sont appliquées à la constriction	47
2.9	(a) Bilan de tous les courants parcourant la constriction lorsque $V_b = V_T$. (b-c) Cartographies R enregistrées lorsque $V_b = 0$ et 24 mV.	48
2.10	Évolution des signaux I_{thermo} et Φ lorsque la tension V_b devient supérieure à la tension V_T	49
2.11	Cartographies du signal I_{thermo} pour une puissance laser fixée à 468 kW cm ⁻² enregistrées lorsque différentes tensions V_b négatives sont appliquées au dispositif métallique	50
2.12	Évolution de la tension d'annulation $V_T^{effective}$ en fonction de la résistance de la structure métallique mesurée en configuration "4 points".	52
2.13	(a) Calibration Résistance-Température pour les constriction. Le coefficient $\frac{dR}{dT}$ obtenu est de 0,03 $\Omega.K^{-1}$. (b) Gradient de température le long de la constriction calculé numériquement lorsque la source de chaleur modélisant le faisceau laser est placée sur l'électrode basse. Ce gradient correspond à une température globale de 23,3 K (ligne en pointillés), la variation de température pour l'intensité laser la plus grande.	53
2.14	(a) Cartographie I_{thermo} enregistrée pour l'excitation d'une bande métallique microscopique de section constante. (b) Cartographie de la phase du courant I_{thermo} enregistrée simultanément.	54
2.15	(a) Image MEB de nanodisques en or lithographiés en périphérie d'un nanofil. (b)(c) Cartographies du courant thermo-induit et de sa phase pour une excitation optique déportée.	55
3.1	Schéma représentant les forces impliquées dans le mécanisme d'électromigration	59

3.2	(a) Évolution du courant I et de la conductance du nanofil G en fonction de la tension continue V_b lors de l'application d'une rampe de tension unique. (b) Image MEB d'un nanofil électromigré par la méthode de rampe de tension unique	61
3.3	(a) Évolution du courant I_b et de la conductance du nanofil G en fonction de la tension continue V_b lors de l'application de paliers de tension successifs. (b) Image MEB d'un nanofil électromigré par la méthode des paliers de tension successifs	63
3.4	Évolution de la conductance G et du courant I_b au cours de l'électromigration lors de l'application de rampes de tension successives avec contre-réaction	64
3.5	Évolution en fin d'électromigration de la conductance du nanofil G , normalisée par le quantum de conductance G_0	65
3.6	Image MEB de nanostructures résonantes (type Yagi-Uda) lithographiées de part et d'autre d'un nanofil. La flèche blanche indique un rétrécissement de la section du nanofil, localisant l'électromigration sur le point d'alimentation de l'antenne Yagi-Uda.	67
3.7	Cartographies de la génération de seconde harmonique (SHG), de la photoluminescence non-linéaire (PNL) ainsi que de la résistance du nanofil R enregistrées à tension nulle à différents stade de l'électromigration	68
3.8	Évolution de la conductance G enregistrée à tension nulle après chaque rampe de tension appliquée au nanofil	70
3.9	Corrélation spatiale entre la variation de résistance, la réponse optique non-linéaire et le lieu de rupture le long du nanofil	71
3.10	Compétition entre différents défauts structuraux le long du nanofil au cours de l'électromigration	72
3.11	Effet de la modification de la structure du nanofil par excitation laser sur l'électromigration	73
3.12	Effet de la modification préalable de la géométrie du nanofil sur l'électromigration	75
3.13	Effet de la réduction de la longueur du nanofil sur l'électromigration	76
3.14	Schéma descriptif de la transition par effet tunnel d'un électron à travers une nanojonction métallique de section A et de largeur d . La nanojonction électromigrée est modélisée par une barrière de potentiel de hauteur Φ polarisée par une tension V . Les énergies E_{F1} et E_{F2} sont les niveaux de Fermi des électrodes métalliques 1 et 2. Ψ représente la fonction onde des électrons.	77
3.15	Caractéristiques $I_T(V)$ non-linéaire de nanojonctions obtenues par électromigration. (a)méthode boucle de contre-réaction. (b) En tension continue.	78
3.16	Ajustement analytique des caractéristiques $I_T(V)$ expérimentales	80
3.17	Représentation de Fowler-Nordheim de la caractéristique $I_T(V)$ de la nanojonction électromigrée présentée à la Fig. 3.16(a). Les minimas indiqués par les pointillés rouges représenteraient, en fonction des interprétations (i) la transition entre un régime tunnel et un régime à émission de champ, (ii) Le passage à des ordres supérieurs à 2.	82
4.1	Représentation de la barrière de potentiel formée par la rectenna optique à tension nulle et sous excitation lumineuse	86

4.2	Représentation de la barrière de potentiel formée par une rectenna composée de deux métaux différents, à tension nulle et sous excitation lumineuse	88
4.3	Représentation classique de la barrière tunnel lorsque la rectenna est excitée par un rayonnement d'énergie $\hbar\omega$	91
4.4	Schéma de la caractéristique $I(V)$ d'une rectenna en régime semi-classique	93
4.5	Image MEB de la rectenna après électromigration en tension continue et déconnexion de l'échantillon. Les lignes en pointillés délimitent la section où le courant est susceptible de franchir la barrière tunnel	96
4.6	Représentation de l'évolution des paramètres Φ , d et $\Delta\Phi$ intervenant dans le modèle numérique en fonction de l'aire effective A de la nanojonction	97
4.7	Caractéristiques $I_T(V)$ enregistrées pour différentes intensités laser lorsque la nanojonction est directement éclairée	99
4.8	Évolution de la non-linéarité de la conductance en fonction de la largeur d de la rectenna	101
4.9	Évolution de la conductance G en fonction de la tension V_b pour différentes intensités laser	102
4.10	Évolution de la non linéarité I'' en fonction de la tension V_b et de l'intensité laser	103
4.11	Évolution de I'' en fonction de l'intensité laser pour différentes tensions V_b appliquées.	103
4.12	Évolution du photocourant I_{phot} obtenu par démodulation du courant total à la fréquence $F_{chopper}$ pour différentes intensités laser en fonction de la tension V_b	104
4.13	Évolution de l'amplitude V_{opt} du champ optique en fonction de l'intensité laser	105
4.14	Sensibilité S de la nanojonction MIM calculée à partir de la première et seconde dérivée mathématique du courant I_{tunnel} expérimental en fonction de la tensions appliquée V_b	106
4.15	Cartographies des signaux I_{phot} et ϕ_{phot} . Le courant rectifié a une phase constante quelque soit la position du laser	107
4.16	Cartographies des signaux I_{phot} et ϕ_{phot} . Le courant rectifié subit une inversion de phase en fonction de la position du laser	108
4.17	Mesure d'un courant I_{phot} lors d'une excitation déportée	109
4.18	Caractéristique courant-tension expérimentale, enregistrée sans excitation laser, de la nanojonction électromigrée	111
4.19	Évolution de la valeur absolue du courant photo-induit I_{phot} et du signal I'' en fonction de la tension appliquée V_b et pour différentes intensités laser dans le cas d'une excitation pulsée	111
4.20	Évolution du courant I_{phot} et du signal I'' en fonction de l'intensité laser dans le cas d'une excitation pulsée	112
4.21	Évolution de l'amplitude V_{opt} en fonction de l'intensité laser dans le cas d'une excitation pulsée	113
4.23	Représentation schématique du masque de lithographie UV et de la zone d'alignement entre les deux étapes de lithographie	121
4.24	Échantillon soudé sur la carte électronique constituée de 25 connecteurs LEMO femelles	122
4.25	Montage expérimental	123

TABLE DES FIGURES

4.26	Représentation schématique des signaux de fréquence F , $2F$ et $F_{chopper}$ et de leur constante de temps sur une échelle de temps	126
4.27	Choix de la taille de la fenêtre de balayage et du nombre de pixels pour les cartographies	126

Liste des tableaux

1.1	Tableau récapitulatif des paramètres de dépôt par enduction du PMMA . .	11
1.2	Paramètres de dépôt de la résine AZnLOF.	12
4.1	Tableau récapitulatif des paramètres de dépôt par enduction du PMMA . .	119
4.2	Paramètres de dépôt de la résine AZnLOF.	120

Bibliographie

- [1] N. Tesla. The transmission of electrical energy without wires. *Electrical World and Engineer*, 1, 1904.
- [2] W. C. Brown. The History of Power Transmission by Radio Waves. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 32(9) :1230–1242, 1984.
- [3] N. Shinohara. Rectennas for microwave power transmission. *IEICE Electronics Express*, 10(21) :1–13, 2013.
- [4] J. Zhang and Y. Huang. Rectennas for Wireless Energy Harvesting. pages 1–3, 2012.
- [5] M. Reddy, K. Hemanth, and C. Mohan. Microwave Power Transmission—A Next Generation Power Transmission System. *IOSR Journal of Electrical and Electronics Engineering*, 4(5) :24–28, 2013.
- [6] G. Moddel and S. Grover. *Rectenna solar cells*, volume 4. Springer, 2013.
- [7] A.A. Lucas, P.H. Cutler, T.E. Feuchtwang, T.T. Tsong, T.E. Sullivan, Y. Yuk, H. Nguyen, and P.J. Silverman. Use of a scanning tunneling microscope to rectify optical frequencies and measure an operational tunneling time. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 6(2) :461, 1988.
- [8] Y. Kuk, R.S. Becker, P.J. Silverman, and G.P. Kochanski. Optical interactions in the junction of a scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 65(4) :456, 1990.
- [9] A. V. Bragas, S. M. Landi, and O. E. Martinez. Laser field enhancement at the scanning tunneling microscope junction measured by optical rectification. *Appl. Phys. Lett.*, 72(17) :2075–2077, 1998.
- [10] X. W. Tu, J. H. Lee, and W. Ho. Atomic-scale rectification at microwave frequency. *Journal of Chemical Physics*, 124(2) :2–6, 2006.
- [11] D. R. Ward, F. Hüser, F. Pauly, J. C. Cuevas, and D. Natelson. Optical rectification and field enhancement in a plasmonic nanogap. *Nature Nanotech.*, 5(10) :732–736, 2010.
- [12] P. Bharadwaj, B. Deutsch, and L. Novotny. Optical antennas. *Adv. Opt. Photon.*, 1(3) :438–483, 2009.
- [13] Y. Cui and C. M. Lieber. Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks. *Science*, 291(5505), 2001.

- [14] M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith, and C. M. Lieber. Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics. *Nature*, 415(6872) :617–620, 2002.
- [15] Q. H. Li, Q. Wan, Y. X. Liang, and T. H. Wang. Electronic transport through individual ZnO nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 84(22) :4556–4558, 2004.
- [16] S. J. Wang, W. J. Lu, G. Cheng, K. Cheng, X. H. Jiang, and Z. L. Du. Electronic transport property of single-crystalline hexagonal tungsten trioxide nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 94(26) :1–4, 2009.
- [17] J. Wu, B. Yin, F. Wu, Y. Myung, and P. Banerjee. Charge transport in single CuO nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 183506(2014) :1–6, 2015.
- [18] J. J. Hou, F. Wang, N. Han, H. Zhu, K. Fok, W. Lam, S. Yip, T. Hung, J. E.-Y. Lee, and J. C. Ho. Diameter dependence of electron mobility in InGaAs nanowires. Diameter dependence of electron mobility in InGaAs nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 093112 :10–14, 2013.
- [19] G. Gu, M. Burghard, G. T. Kim, G. S. Düsberg, P. W. Chiu, V. Krstic, S. Roth, and W. Q. Han. Growth and electrical transport of germanium nanowires. *J. Appl. Phys.*, 90(11) :5747–5751, 2001.
- [20] B. Y. Zheng, H. Zhao, A. Manjavacas, M. McClain, P. Nordlander, and N. J. Halas. Distinguishing between plasmon-induced and photoexcited carriers in a device geometry. *Nature Comm.*, 6(7797), 2015.
- [21] A. Melikyan, L. Alloatti, A. Muslija, D. Hillerkuss, J. L. P. C. Schindler, R. Palmer, D. Korn, S. Muehlbrandt, D. V. Thourhout, B. Chen, R. Dinu, M. Sommer, C. Koos, M. Kohl, W. Freude, and J. Leuthold. High-speed plasmonic phase modulators. *Nature Phot.*, 8(229), 2014.
- [22] A. Stolz, J. Bethelot, M.-M. Mennemanteuil, G. Colas des Francs, L. Markey, and V. Meunier. Nonlinear photon-assisted tunneling transport in optical gap antennas. *Nano Lett.*, 14(1), 2014.
- [23] W. Chen, C. Ayala-Orozco, L. N. C. Biswa, C. Perez-Torres, M. Barthels, R. Bardhan, G. Stinnet, X. D. Liu, B. Ji, A. deorukhar, L. V. Brouwn, S. Guha, R. G. Pautler, S. Krishnan, N. J. Halas, and A. Joshi. Targeting pancreatic cancer with magneto-fluorescent theranostic gold nanoshells. *Nanomedi.*, 9(1209), 2013.
- [24] E. B. Dickerson, E. C. Dreaden, X. Huang, I. H. El-Sayed, H. Chu, S. Pushpanketh, J. F. McDonald, and M. A. El-Sayed. Gold nanorod assisted near-infrared plasmonic photothermal therapy (phtt) of squamous cell carcinoma in mice. *Cancer Lett.*, 269(57), 2008.
- [25] J. C. Weeber, A. Dereux, C. Girard, J. R. Krenn, and J. P. Goudonnet. Plasmon polaritons of metallic nanowires for controlling submicron propagation of light. *Phys. Rev. B*, 60 :9061–9068, 1999.
- [26] S. Bakhti, N. Destouches, and A. Tishchenko. Analysis of plasmon resonances on a metal particle. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 146 :113–122, 2014.

- [27] J.R. Krenn and J.C. Weeber. Surface plasmon polaritons in metal stripes and wires. *PHILOSOPHICAL TRANSACTIONS-ROYAL SOCIETY OF LONDON SERIES A MATHEMATICAL PHYSICAL AND ENGINEERING SCIENCES*, pages 739–756, 2004.
- [28] AV Akimov, A Mukherjee, CL Yu, DE Chang, AS Zibrov, PR Hemmer, H Park, and MD Lukin. Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots. *Nature*, 450(7168) :402, 2007.
- [29] Shunping Zhang, Hong Wei, Kui Bao, Ulf Håkanson, Naomi J Halas, Peter Nordlander, and Hongxing Xu. Chiral surface plasmon polaritons on metallic nanowires. *Physical review letters*, 107(9) :096801, 2011.
- [30] M Song, A Thete, J Berthelot, Q Fu, D Zhang, G Colas des Francs, E Dujardin, and A Bouhelier. Electron-induced limitation of surface plasmon propagation in silver nanowires. *Nanotechnology*, 24(9) :095201, 2013.
- [31] G. Baffou, C. Girard, and R. Quidant. High-speed plasmonic phase modulators. *Phys. Rev. Lett.*, 104(136805), 2010.
- [32] G. Baffou and R. Quidant. Nanoplasmonics for chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, 43(3898), 2014.
- [33] S. Mukherjee, L. Zhou, A. M. Goodman, N. Large, C. Ayala-Orozco, Y. Zhang, P. Nordlander, and N. J. Halas. Hot-electron-induced dissociation of h₂ on gold nanoparticles supported on sio₂. *J. Am. Chem. Soc.*, 136(64), 2014.
- [34] G. Baffou, P. Bon, J. Savatier, J. Polleux, M. Zhu, M. Merlin, H. ringneault, and S. Monneret. Thermal imaging of nanostructures by quantitative optical phase analysis. *ACS Nano*, 6(2452), 2012.
- [35] G. Baffou, M.P. Kreuzer, F. Kulzer, and R. Quidant. Temperature mapping near plasmonic nanostructures using fluorescence polarization anisotropy. *Opt. Express*, 17(3291), 2009.
- [36] Z. J. Coppens, W. Li, D. G. Walker, and J. G. Valentine. Probing and controlling photothermal heat generation in plasmonic nanostructures. *Nano Lett.*, 13(1023), 2013.
- [37] V. Kotaidis and A. Plech. Cavitation dynamics on the nanoscale. *Appl. Phys. Lett.*, 87(213102), 2005.
- [38] A. O. Govorov, W. Zhang, T. Skeini, H. Richardson, J. lee, and N. A. Kotov. Gold nanoparticle ensembles as heaters and actuators : melting and collective plasmon resonance. *Nanos. res. Lett.*, 1(84), 2006.
- [39] A. N. Volkov, C. Sevilla, and L. V. Zhigilei. Numerical modeling of short pulse laser interaction with au nanoparticle surrounded by water. *Appl. Surf. Sci.*, 2531(6394), 2007.
- [40] A. Bouhelier, R. Bachelot, G. Lerondel, S. Kotcheev, P. Royer, and G. P. Wiederrecht. Surface plasmon characteristics of tunable photoluminescence in single gold nanorods. *Phys Rev. Lett.*, 95(267405), 2005.

- [41] M. Song, A. Thete, J. Berthelot, Q. Fu, D. Zhang, G. Colas des Francs, E. Dujardin, and A. Bouhelier. Electron-induced limitation of surface plasmon propagation in silver nanowires. *Nanotech.*, 24(9) :095201, 2013.
- [42] H. Alloul. *Physique des électrons dans les solides : Structure de bandes, supraconductivité et magnétisme. I.* Annales de la Faculté des sciences de l'Université de Clermont : Physique. Les Ed. de l'école polytechnique, 2007.
- [43] P. Biagioni, D. Brida, J. Huang, J. Kern, L. Duo, B. Hecht, M. Finazzi, and G. Cerullo. Dynamics of four-photon photoluminescence in gold nanoantennas. *Nano Lett.*, 12(6) :2941–2947, 2012.
- [44] O. Demichel, M. Petit, S. Viarbitskaya, R. Mejjard, F. de Fornel, E. Hertz, F. Billard, A. Bouhelier, and B. Cluzel. Dynamics, efficiency and energy distribution of nonlinear plasmon-assisted generation of hot carriers. *ACS Photonics*, 3(5) :791–795, 2016.
- [45] R. Méjjard, A. Verdy, M. Petit, A. Bouhelier, B. Cluzel, and O. Demichel. Energy-resolved hot carrier relaxation dynamics in monocrystalline plasmonic nanoantennas. *ACS Photonics*, 3(8) :1482–1488, 2016.
- [46] M. L. Brongersma, N. J. Halas, and P. Nordlander. Plasmon-induced hot carrier science and technology. *Nature Nanotech*, 10(25), 2015.
- [47] B. Rethfeld, K. Sokolowski-Tinten, D. Von Der Linde, and S.I. Anisimov. Timescales in the response of materials to femtosecond laser excitation. *Appl. Phys. A*, 79(4) :767–769, 2004.
- [48] X.-F. Jiang, Y. Pan, C. Jiang, T. Zhao, P. Yuan, T. Venkatesan, and Q.-H. Xu. Excitation nature of two-photon photoluminescence of gold nanorods and coupled gold nanoparticles studied by two-pulse emission modulation spectroscopy. *The journal of physical chemistry letters*, 4(10) :1634–1638, 2013.
- [49] M. Kauranen and Anatoly V. Zayats. Nonlinear plasmonics. *Nature Phot.*, 6(11) :737–748, 2012.
- [50] Y.R. Shen. Surface properties probed by second-harmonic and sum-frequency generation. *Nature*, 337(6207) :519–525, 1989.
- [51] G.T. Boyd, T. Rasing, J.R. Leite, and Y.R. Shen. Local-field enhancement on rough surfaces of metals, semimetals, and semiconductors with the use of optical second-harmonic generation. *Phys. Rev. B*, 30(2) :519, 1984.
- [52] G. T. Boyd, Z. H. Yu, and Y. R. Shen. Photoinduced luminescence from the noble metals and its enhancement on roughened surfaces. *Phys. Rev. B*, 33(12), 1986.
- [53] J. Butet, J. Duboisset, G. Bachelier, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin, and P.-F. Brevet. Optical second harmonic generation of single metallic nanoparticles embedded in a homogeneous medium. *Nano Lett.*, 10(5) :1717–1721, 2010.
- [54] Yu Zhang, Nathaniel K Grady, Ciceron Ayala-Orozco, and Naomi J Halas. Three-dimensional nanostructures as highly efficient generators of second harmonic light. *Nano Lett.*, 11(12) :5519–5523, 2011.

- [55] A. Bouhelier, R. Bachelot, G. Lerondel, S. Kostcheev, P. Royer, and G.P. Wiederrecht. Surface plasmon characteristics of tunable photoluminescence in single gold nanorods. *Phys. Rev. Lett.*, 95(26) :267405, 2005.
- [56] J. Beermann and S. I. Bozhevolnyi. Two-photon luminescence microscopy of field enhancement at gold nanoparticles. *physica status solidi (c)*, 2(12) :3983–3987, 2005.
- [57] P. Ghenuche, S. Cherukulappurath, and R. Quidant. Mode mapping of plasmonic stars using tpm microscopy. *New Journal of Physics*, 10(10) :105013, 2008.
- [58] T. Haug, P. Klemm, S. Bange, and J. M. Lupton. Hot-electron intraband luminescence from single hot spots in noble-metal nanoparticle films. *Phys. Rev. Lett.*, 115, 2015.
- [59] A. Cuche, S. Viarbitskaya, J. Sharma, A. Arbouet, C. Girard, and E. Dujardin. Modal engineering of surface plasmons in apertured au nanoprisms. *Scientific reports*, 5, 2015.
- [60] E. Shapira, D. Marchark, and A. T. Y. Selzer. Segmented metal nanowires as nanoscale thermocouples. *Nanotech*, 19(125501), 2008.
- [61] J.-C. Weeber, K. Hassan, A. Bouhelier, G. Colas des Francs, J. Arocas, L. Markey, and A. Dereux. Thermo-electric detection of waveguided surface plasmon propagation. *Appl. Phys. Lett.*, 99(031113), 2011.
- [62] J. B. Herzog, M. W. Knight, and D. Natelson. Thermoplasmonics : quantifying plasmonic heating in single nanowires. *Nano Lett.*, 14(499), 2014.
- [63] M. Tschikin, S.-A. Biehs, F. Rosa, and P. Ben-Abdallah. Thermoplasmonics : quantifying plasmonic heating in single nanowires. *Eur. Phys J. B - Cond. Matt. Compl. Syst.*, 85(253), 2012.
- [64] M. T. Carlson, A. j. Green, A. Khan, and H. H. Richardson. Local temperature determination of optically excited nanoparticles and nanodots. *J. Phys. Chem. C*, 116(8798), 2012.
- [65] Boris Desiatov, Ilya Goykhman, Mor Tzur, and Uriel Levy. Nanoscale temperature mapping of photonic and plasmonic devices. In *CLEO 2013*, page QM1B.2. Optical Society of America, 2013.
- [66] C. Cheng, W. Fan, J. Cao, J. Ryu, S. and Ji, C. P Grigoropoulos, and J. Wu. Heat transfer across the interface between nanoscale solids and gas. *ACS Nano*, 5(12) :10102–10107, 2011.
- [67] A. Piroth and J. Solyom. *Fundamentals of the Physics Solids : Volume II : Electronic Properties*. Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [68] P. van Attekum, P. Woerlee, G. Verkade, and A. Hoeben. Influence of grain boundaries and surface debye temperature on the electrical resistance of thin gold films. *Phys Rev. B*, 29(645), 1984.
- [69] P. Ghenuche, S. Cherukulappurath, T. H. Taminiau, N. F. van Hulst, and R. Quidant. Spectroscopic mode mapping of resonant plasmon nanoantennas. *Phys. Rev. Lett.*, 101(116805), 2008.

- [70] J.-M. Jin. *The Finite Element Method in Electromagnetics*. 2014.
- [71] C. Cheng, W. Fan, J. Cao, S.-G. Ryu, J. Ji, C. P. Grigoropoulos, and J. Wu. Spectroscopic mode mapping of resonant plasmon nanoantennas. *ACS Nano*, 5(1010210107), 2011.
- [72] M. N. Ozisik. *Heat Conduction*. 2007.
- [73] D.R Ward, F Hüser, F. Pauly, J.C. Cuevas, and D. Natelson. Vibrational and electronic heating in nanoscale junctions. *Nature Nanotech.*, 5(732), 2010.
- [74] B. Kopp, Z. Yi, D. Benner, F. Q. Xie, C. Obermair, T. Schimmel, J. Boneberg, P. Leiderer, and E. Scheer. Revealing thermal effects in the electronic transport through irradiated atomic metal point contacts. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 3(703), 2012.
- [75] S. Dilhaire, G. Pernot, G. Calbris, J. M. Rampnoux, and S. Grauby. Heterodyne picosecond thermorefectance applied to nanoscale thermal metrology. *J. Appl. Phys.*, 110(114314), 2011.
- [76] M. Maldovan. Phonon wave interference and thermal bandgap materials. *Nature*, 503(209), 2013.
- [77] G. H. Wiedemann. *Über die wärme-leitungsfähigkeit der metalle*. Number 222. Adademische verlagsgessellschaft mbh, 1927.
- [78] G. Magnus. Ueber thermoelektrische ströme. *Annalen der Physik*, 159(8) :469–504, 1851.
- [79] G. P. Szakmany, A. O. Orlov, G. H Bernstein, and W. Porod. Single-metal nanoscale thermocouples. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 13(6) :1234–1239, 2014.
- [80] G.P. Szakmany, A.O. Orlov, G. H. Bernstein, and W. Porod. Antenna-coupled single-metal thermocouple array for energy harvesting. In *Solid State Device Research Conference (ESSDERC), 2015 45th European*, pages 89–92. IEEE, 2015.
- [81] W. Sun, H. Liu, W. Gong, L.-M. Peng, and S.-Y. Xu. Unexpected size effect in the thermopower of thin-film stripes. *J. Appl. Phys.*, 110(8) :083709, 2011.
- [82] B. Chen, A. Cheney, T. Zhang, T. Thomay, and A. Cartwright. Using plasmon-induced resistance changes in a tunable metal grating for all-electronic readout. In *Quantum Sensing and Nano Electronics and Photonics XIV*. International Society for Optics and Photonics, 2017.
- [83] P.A. Paratte and P. Robert. *Systèmes de mesure*. Traité d’électricité. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1996.
- [84] B. Gréhant. *Physique des Semiconducteurs - Tome 1 : Cours : Ré-édition numérique par l’auteur*. 2013.
- [85] R. Petrocy. Dynamic heat sink for light emitting diodes, 2007. US Patent App. 11/556,694.

- [86] J.M. Rax. *Physique de la conversion d'énergie*. Savoirs Actuels. EDP Sciences, 2015.
- [87] H. Reddy, U. Guler, A. V Kildishev, A. Boltasseva, and V. M. Shalaev. Temperature-dependent optical properties of gold thin films. *Optical Materials Express*, 6(9) :2776–2802, 2016.
- [88] C.R. Tellier. A theoretical description of grain boundary electron scattering by an effective mean free path. *Thin Solid Films*, 51(3) :311–317, 1978.
- [89] C.R. Pichard, C.R. Tellier, and A.J. Tosser. Thermoelectric power of thin polycrystalline metal films in an effective mean free path model. *J. Phys. F*, 10(9) :2009, 1980.
- [90] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. HRW international editions. Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [91] E. Shapira, A. Tsukernik, and Y. Selzer. Thermopower measurements on individual 30 nm nickel nanowires. *Nanotech.*, 18(48) :485703, 2007.
- [92] A.D. Avery, R. Sultan, D. Bassett, D. Wei, and B.L. Zink. Thermopower and resistivity in ferromagnetic thin films near room temperature. *Phys. Rev. B*, 83(10) :100401, 2011.
- [93] P. Zolotavin, C. Evans, and D. Natelson. Photothermoelectric effects and large photovoltages in plasmonic au nanowires with nanogaps. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8(8) :1739–1744, 2017.
- [94] J. K Viljas, F. Pauly, and J. C. Cuevas. Modeling elastic and photoassisted transport in organic molecular wires : Length dependence and current-voltage characteristics. *Phys. Rev. B*, 77(15) :155119, 2008.
- [95] I. Urdaneta, A. Keller, O. Atabek, and V. Mujica. Laser-induced nonlinear response in photoassisted resonant electronic transport. *The Journal of chemical physics*, 127(15) :154110, 2007.
- [96] X. N. Xie, Y. Xie, X. Gao, C. H. Sow, and A. Thye S. Wee. Metallic nanoparticle network for photocurrent generation and photodetection. *Advanced Materials*, 21(29) :3016–3021, 2009.
- [97] P. P. Pal, N. Jiang, M. D Sonntag, N. Chiang, E. T. Foley, M. C. Hersam, R. P. Van Duyne, and T. Seideman. Plasmon-mediated electron transport in tip-enhanced raman spectroscopic junctions. *The journal of physical chemistry letters*, 6(21) :4210–4218, 2015.
- [98] C.R. Leavens and G.C. Aers. Vacuum tunnelling thermopower : Normal metal electrodes. *Solid state communications*, 61(5) :289–295, 1987.
- [99] M. Tsutsui, T. Morikawa, A. Arima, and M. Taniguchi. Thermoelectricity in atom-sized junctions at room temperatures. *Scientific reports*, 3, 2013.

- [100] A. Aiba, F. Demir, S. Kaneko, S. Fujii, T. Nishino, K. Tsukagoshi, A. Saffarzadeh, G. Kirzenow, and M. Kiguchi. Controlling the thermoelectric effect by mechanical manipulation of the electron's quantum phase in atomic junctions. *Scientific Reports*, 7, 2017.
- [101] A. Garcia-Martin, D.R. Ward, D. Natelson, and J. C. Cuevas. Field enhancement in subnanometer metallic gaps. *Phys. Rev. B*, 83(19) :4–7, 2011.
- [102] J. A. Scholl, A. Garcia-Etxarri, A. L. Koh, and J. A. Dionne. Observation of quantum tunneling between two plasmonic nanoparticles. *Nano Lett.*, 13, 2013.
- [103] K. Savage, M. Hawkeye, R. Esteban, A. Borisov, J. Aizpurua, and J. Baumberg. Revealing the quantum regime in tunneling plasmonics. *Nature*, 491 :574–577, 2012.
- [104] J. Aizpurua, Garnett W. Bryant, Lee J. Richter, F. J. Garcia De Abajo, Brian K. Kelley, and T. Mallouk. Optical properties of coupled metallic nanorods for field-enhanced spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 71(23) :1–13, 2005.
- [105] R. Esteban, A. G. Borisov, P. Nordlander, and J. Aizpurua. Bridging quantum and classical plasmonics with a quantum-corrected model. *Nat. Comm.*, 8, 2012.
- [106] W. Zhu, R. Esteban, A.G. Borisov, J.J. Baumberg, P. Nordlander, H.J. Lezec, J. Aizpurua, and K. B. Crozier. Quantum mechanical effects in plasmonic structures with subnanometre gaps. *Nature Comm.*, 7 :11495, 2016.
- [107] D. C. Marinica, A. K Kazansky, P. Nordlander, J. Aizpurua, and A.G. Borisov. Quantum plasmonics : nonlinear effects in the field enhancement of a plasmonic nanoparticle dimer. *Nano Lett.*, 12(3) :1333–1339, 2012.
- [108] G. Binnig, H. Rohrer, Ch Gerber, and E. Weibel. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Appl. Phys. Lett.*, 40(2) :178–180, 1982.
- [109] R. Fowler and L. Nordheim. Electron emission in intense electric fields. In *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 119, pages 173–181. The Royal Society, 1928.
- [110] C. Durkan and M.E. Welland. Analysis of failure mechanisms in electrically stressed gold nanowires. *Ultramicroscopy*, 82(1-4) :125–133, 2000.
- [111] 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. *Nanotech.*, 14(7) :772–777, 2003.
- [112] 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. *Journal of Applied Physics*, 99(11), 2006.
- [113] M. Gerardin. Chemical review. *Academy of science Paris*, 1861.
- [114] F. Skaupy. Electrical conduction in metals. *Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften*, 16 :156–157, 1914.
- [115] I. A. Blech and E. S. Meieran. Direct transmission electron microscope observation of electrotransport in aluminum thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 11(8) :263–266, 1967.

- [116] J.R. Black. Mass transport of aluminum by momentum exchange with conducting electrons. In *Reliability Physics Symposium, 1967. Sixth Annual*, pages 148–159. IEEE, 1967.
- [117] H. Park, A.K 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.
- [118] A. Mahapatro, S. Ghosh, and D.B. Janes. Nanometer scale electrode separation (nanogap) using electromigration at room temperature. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 5(3) :232–236, 2006.
- [119] S. J. Van Der Molen, M. L. Trouwborst, D. Dulic, and B. J. Wees. Characterization of electromigration-induced gold nanogaps. *Mat. Science*, 511(2003) :1–6, 2003.
- [120] 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(4) :50–53, 2005.
- [121] 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) :3154–3156, 2004.
- [122] P. S Ho and H.B. Huntington. Electromigration and void observation in silver. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 27(8) :1319–1329, 1966.
- [123] D.G. Pierce and P.G. Brusius. Electromigration : A review. *Microelectronics Reliability*, 37(7) :1053–1072, 1997.
- [124] H. B. Heersche., G. Lientschnig, K. O’Neill, S. J. Van Der Zant, and H. W. Zandbergen. In situ imaging of electromigration-induced nanogap formation by transmission electron microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 91(7), 2007.
- [125] Z. Wu, M. Steinacher, R. Huber, M. Calame, S. J. Van Der Molen, and C. Schonberger. Feedback controlled electromigration in four-terminal nanojunctions. *Appl. Phys. Lett.*, 053118(2007), 2007.
- [126] W. Jeong, K. Kim, Y. Kim, W. Lee, and P. Reddy. Characterization of nanoscale temperature fields during electromigration of nanowires. *Scientific reports*, 4 :4975, 2014.
- [127] R. Hoffmann, D. Weissenberger, J. Hawecker, and D. Stoffer. Conductance of gold nanojunctions thinned by electromigration. *Appl. Phys. Lett.*, 93(4) :91–94, 2008.
- [128] G. Esen and M. S. Fuhrer. Temperature control of electromigration to form gold nanogap junctions. *Appl. Phys. Lett.*, 263101(2005) :1–4, 2005.
- [129] A. Umeno and K. Hirakawa. Nonthermal origin of electromigration at gold nanojunctions in the ballistic regime. *Appl. Phys. Lett.*, 94(16) :28–31, 2009.
- [130] A. Mangin. *Transport électronique dans des nanocassures pour la réalisation de transistors à molécule unique*. PhD thesis, Paris diderot, 2009.

- [131] J. Berthelot, G. Bachelier, M. Song, P. Rai, G. Colas des Francs, A. Dereux, and A. Bouhelier. Silencing and enhancement of second-harmonic generation in optical gap antennas. *Opt. Express*, 20(10) :10498–10508, 2012.
- [132] S. Girod, J. L. Bubendorff, F. Montaigne, L. Simon, D. Lacour, and M. Hehn. Real time atomic force microscopy imaging during nanogap formation by electromigration. *Nanotech.*, 23(36), 2012.
- [133] T. Taychatanapat, K. I. Bolotin, F. Kuemmeth, and D. C. Ralph. Imaging electromigration during the formation of break junctions. *Nano Lett.*, 7(3) :652–656, 2007.
- [134] K. Sasagawa, M. Hasegawa, M. Saka, and H. Abe. Prediction of electromigration failure in passivated polycrystalline line. *J. Appl. Phys.*, 91(11) :9005–9014, 2002.
- [135] A. Mayer and P. H. Cutler. Rectification properties of geometrically asymmetric metal–vacuum–metal junctions : a comparison of tungsten and silver tips to determine the effects of polarization resonances. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(39) :395304, 2009.
- [136] J. C. Prangma, J. Kern, A. G. Knapp, S. Grossmann, M. Emmerling, M. Kamp, and B. Hecht. Electrically connected resonant optical antennas. *Nano Lett.*, 12(8) :3915–3919, 2012.
- [137] J. Dellinger M. Buret G. Colas Des Francs M.M. Mennemanteuil and A. Bouhelier. Pre-determining the location of electromigrated gaps by nonlinear optical imaging. *Appl. Phys. Lett.*, 105(2), 2014.
- [138] M. R. Beversluis, A. Bouhelier, , and L. Novotny. Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions. *Phys Rev. B*, 68(115433), 2003.
- [139] C. K. Chen, A. R. B. De Castro, and Y. R. Shen. Surface-enhanced second-harmonic generation. *Phys. Rev. Lett.*, 46(2) :145, 1981.
- [140] K. S. Ralls, D. C. Ralph, and R. A. Buhrman. Individual-defect electromigration in metal nanobridges. *Phys. Rev. B*, 40(17) :11561–11570, 1989.
- [141] X. Xuan, A. Chatterjee, and A. D. Singh. Lifetime prediction and design-for-reliability of ic interconnections with electromigration induced degradation in the presence of manufacturing defects. *Journal of Electronic Testing : Theory and Applications*, 22 :471–482, 2006.
- [142] B. K. Canfield, S. Kujala, K. Laiho, J. Turunen, and M. Kauranen. Chirality arising from small defects in gold nanoparticle arrays. *Opt. Express*, 14(2) :563–565, 2006.
- [143] S. Viarbitskaya, O. Demichel, B. Cluzel, G. Colas des Francs, and A. Bouhelier. Delocalization of nonlinear optical responses in plasmonic nanoantennas. *Phys. Rev. Lett.*, 115(19) :197401, 2015.
- [144] J. G. Simmons. Electric tunnel effect between dissimilar electrodes separated by a thin insulating film. *J. Appl. Phys.*, 34(9) :2581–2590, 1963.

- [145] A. Mayer, M. S. Chung, B. L. Weiss, N. M. Miskovsky, and P. H. Cutler. Three-dimensional analysis of the rectifying properties of geometrically asymmetric metal-vacuum-metal junctions treated as an oscillating barrier. *Phys. Rev. B*, 78(20) :1–13, 2008.
- [146] W.F. Brinkman, R.C. Dynes, and J.M. Rowell. Tunneling conductance of asymmetrical barriers. *J Appl. Phys.*, 41(5) :1915–1921, 1970.
- [147] A. Vilan, D. Cahen, and E. Kraisler. Rethinking transition voltage spectroscopy within a generic taylor expansion view. *ACS Nano*, 7(1) :695–706, 2012.
- [148] E. H. Huisman, C. M. Guedon, B. J. van Wees, and S. J. van der Molen. Interpretation of transition voltage spectroscopy. *Nano letters*, 9(11) :3909–3913, 2009.
- [149] A. Mangin, A. Anthore, M.L. Della Rocca, E. Boulat, and P. Lafarge. Reduced work functions in gold electromigrated nanogaps. *Phys. Rev. B*, 80(23) :235432, 2009.
- [150] K. Inoue, M. Yagi, M. Ito, T. Ito, and J. Shirakashi. Investigation of electromigration induced by field emission current flowing through au nanogaps in ambient air. *J. Appl. Phys.*, 122(8) :084303, 2017.
- [151] H. Q. Nguyen, P. H. Cutler, Thomas E. Feuchtwang, Zhi Hong Huang, Young Kuk, P. J. Silverman, A. A. Lucas, and Thomas E. Sullivan. Mechanisms of Current Rectification in an STM Tunnel Junction and the Measurement of an Operational Tunneling Time. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 36(11) :2671–2678, 1989.
- [152] A. Mayer, B. L. Weiss, M. S. Chung, N. M. Miskovsky, and P. H. Cutler. Geometrical rectifying properties of metal-vacuum-metal junctions. *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2008.
- [153] N. M. Miskovsky, P. H. Cutler, A. Mayer, B. G. Willis, D. T. Zimmerman, G. J. Weisel, James M. Chen, T. E. Sullivan, and P. B. Lerner. The role of geometry in nanoscale rectennas for rectification and energy conversion. *SPIE Solar Energy + Technology*, 8824 :88240P, 2013.
- [154] N.M. Miskovsky, P. H. Cutler, A. Mayer, B. Weiss, B. Willis, T.E. Sullivan, and P.B. Lerner. Nanoscale devices for rectification of high frequency radiation from the infrared through the visible : A new approach. *Journal of Nanotechnology*, 2012, 2012.
- [155] A. Mayer, M. S. Chung, P. B. Lerner, B. L. Weiss, N. M. Miskovsky, and P.H. Cutler. Analysis of the efficiency with which geometrically asymmetric metal–vacuum–metal junctions can be used for the rectification of infrared and optical radiations. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 30(3) :031802, 2012.
- [156] P. K. Tien and J. P. Gordon. Multiphoton process observed in the interaction of microwave fields with the tunneling between superconductor films. *Phys. Rev.*, 129(2) :647–651, 1963.
- [157] J.R. Tucker. Quantum Limited Detection in Tunnel Junction Mixers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 15(11) :1234–1258, 1979.

- [158] S. Joshi and G. Moddel. Optical rectenna operation : where Maxwell meets Einstein. *J. Phys. D : Applied Physics*, 49(26) :265602, 2016.
- [159] A. Mayer, M.S. Chung, P.B. Lerner, B.L. Weiss, N.M. Miskovsky, and P.H. Cutler. Classical and quantum responsivities of geometrically asymmetric metal-vacuum-metal junctions used for the rectification of infrared and optical radiations. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics : Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 29(4) :041802, 2011.
- [160] J. Bardeen. Tunnelling from a many-particle point of view. *Phys. Rev. Lett.*, 6 :57–59, Jan 1961.
- [161] P.H. Cutler, A.A. Lucas, and North Atlantic Treaty Organization. Scientific Affairs Division. *Quantum metrology and fundamental physical constants*. NATO advanced science institutes series : Physics. Published in cooperation with NATO Scientific Affairs Division [by] Plenum Press, 1983.
- [162] M. Abramowitz. *Handbook of Mathematical Functions, With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*,. Dover Publications, Incorporated, 1974.
- [163] J.G. Adler and J.E. Jackson. System for observing small nonlinearities in tunnel junctions. *Review of Scientific Instruments*, 37(8) :1049–1054, 1966.
- [164] F.C. Nix and D. MacNair. The thermal expansion of pure metals : copper, gold, aluminum, nickel, and iron. *Phys. Rev.*, 60(8) :597, 1941.
- [165] W. Yang, T. Nohova, S. Krishnankutty, R. Torrealano, S. McPherson, and H. Marsh. Back-illuminated gan/algan heterojunction photodiodes with high quantum efficiency and low noise. *Appl. Phys. Lett.*, 73(8) :1086–1088, 1998.
- [166] C.H. Park, I.S. Jeong, J.H. Kim, and S. Im. Spectral responsivity and quantum efficiency of n-zno/p-si photodiode fully isolated by ion-beam treatment. *Appl. Phys. Lett.*, 82(22) :3973–3975, 2003.
- [167] I. E. Hashem, N. H Rafat, and E. A. Soliman. Theoretical study of metal-insulator-metal tunneling diode figures of merit. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 49(1) :72–79, 2013.
- [168] M. N Gadalla and A. Shamim. 28.3 thz bowtie antenna integrated rectifier for infrared energy harvesting. In *Microwave Conference (EuMC), 2014 44th European*, pages 652–655. IEEE, 2014.
- [169] E. Fung, O. Adak, G. Lovat, D. Scarabelli, and L. Venkataraman. Too hot for photon-assisted transport : Hot-electrons dominate conductance enhancement in illuminated single-molecule junctions. *Nano Lett.*, 17(2) :1255–1261, 2017.
- [170] M. Vadai and Y. Selzer. Plasmon-induced hot carriers transport in metallic ballistic junctions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(37) :21063–21068, 2016.
- [171] M. Krüger, M. Schenk, and P. Hommelhoff. Attosecond control of electrons emitted from a nanoscale metal tip. *arXiv preprint arXiv :1107.1591*, 2011.

- [172] M. Buret, A. V. Uskov, J. Dellinger, N. Cazier, M. M. Mennemanteuil, J. Berthelot, I. V. Smetanin, I. E. Protsenko, G. Colas-Des-Francis, and A. Bouhelier. Spontaneous hot-electron light emission from electron-fed optical antennas. *Nano Lett.*, 15(9) :5811–5818, 2015.
- [173] A. V Uskov, J. B. Khurgin, M. Buret, A. Bouhelier, I. V. Smetanin, and I. E. Protsenko. Biased nanoscale contact as active element for electrically driven plasmonic nanoantenna. *ACS Photonics*, 2017.
- [174] N. Cazier, M. Buret, AV. Uskov, L. Markey, J. Arocas, G. Colas Des Francis, and A. Bouhelier. Electrical excitation of waveguided surface plasmons by a light-emitting tunneling optical gap antenna. *Opt. Express*, 24(4) :3873–3884, 2016.
- [175] K. Sakai. *Terahertz Optoelectronics*. Topics in Applied Physics. Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [176] D.H. Auston. Electro-optic generation and detection of femtosecond electromagnetic pulses. Technical report, 1991.
- [177] S. I. Lepeshov, A. Gorodetsky, A. E. Krasnok, E. U. Rafailov, and P.A. Belov. Enhancement of Terahertz Photoconductive Antennas and Photomixers Operation by Optical Nanoantennas. pages 1–19, 2016.
- [178] A. Rice, Y. Jin, X. F. Ma, X. C. Zhang, D. Bliss, J. Larkin, and M. Alexander. Terahertz optical rectification from 110 zinc-blende crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 64(11) :1324–1326, 1994.
- [179] Y. S. Lee, T. Meade, T. B. Norris, and A. Galvanauskas. Tunable narrow-band terahertz generation from periodically poled lithium niobate. *Appl. Phys. Lett.*, 78(23) :3583–3585, 2001.
- [180] Y. Sasaki, A. Yuri, K. Kawase, and H. Ito. Terahertz-wave surface-emitted difference frequency generation in slant-stripe-type periodically poled LiNbO₃ crystal. *Appl. Phys. Lett.*, 81(18) :3323–3325, 2002.
- [181] W. Shi and Y.J. Ding. A monochromatic and high-power terahertz source tunable in the ranges of 2.7–38.4 and 58.2–3540 μm for variety of potential applications. *Appl. Phys. Lett.*, 84(10) :1635–1637, 2004.
- [182] H-W Hubers, S.G. Pavlov, A.D. Semenov, R. Kohler, L. Mahler, A. Tredicucci, H.E. Beere, D.A. Ritchie, and E.H. Linfield. Terahertz quantum cascade laser as local oscillator in a heterodyne receiver. *Opt. Express*, 13(15) :5890, 2005.
- [183] J. R. Gao, J. N. Hovenier, Z. Q. Yang, J. J A Baselmans, A. Baryshev, M. Hajenius, T. M. Klapwijk, A. J L Adam, T. O. Klaassen, B. S. Williams, S. Kumar, Q. Hu, and J. L. Reno. Terahertz heterodyne receiver based on a quantum cascade laser and a superconducting bolometer. *Appl. Phys. Lett.*, 86(24) :1–3, 2005.
- [184] M. Tonouchi. Cutting-edge terahertz technology. *Nature Phot.*, 1(2) :97–105, 2007.