

Antennes optiques à nanogap alimentées électriquement, interactions entre optique et transport électronique

Ludivine Emeric

► To cite this version:

Ludivine Emeric. Antennes optiques à nanogap alimentées électriquement, interactions entre optique et transport électronique. Optique [physics.optics]. Université Paris Saclay (COmUE), 2019. Français. NNT: 2019SACLS444 . tel-02452302

HAL Id: tel-02452302 https://theses.hal.science/tel-02452302

Submitted on 23 Jan 2020

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.



Antennes optiques à nanogap alimentées électriquement, interactions entre optique et transport électronique

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay préparée à l'Université Paris-Sud

Ecole doctorale n°572 École Doctorale Ondes et Matière (EDOM) Spécialité de doctorat : Optique et Photonique

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 25/11/2019, par

LUDIVINE EMERIC

Composition du Jury :

Jean-Jacques Greffet Professeur, Laboratoire Charles Fabry	Président
Agnès Maître Professeure, Institut des NanoSciences de Paris	Rapportrice
Nicolas Bonod Directeur de recherche, Institut Fresnel	Rapporteur
Yannick De Wilde Directeur de recherche, Institut Langevin	Examinateur
Elizabeth Boer-Duchemin Maître de conférence, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay	Examinatrice
Jean-Luc Pelouard Directeur de recherche, Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N)	Directeur de thèse
Claire Deeb Chercheuse, Almae Technologies & C2N	Co-directrice de thèse
Riad Haïdar Directeur scientifique, ONERA	Invité

Remerciements

Après un premier stage de 3 mois portant déjà sur les nanoantennes dans l'équipe du laboratoire commun de recherche MiNaO à l'ONERA, j'ai réitéré l'aventure cette fois-ci du côté du C2N (ancien LPN) à Marcoussis (puis Palaiseau). Ce deuxième stage de 6 mois aura conduit à la thèse que voici. Après 3 ans et demi passés sur ce sujet, il est venu le temps pour moi d'en faire le bilan et de passer à une autre étape de ma vie.

Cette thèse aura été la dernière de MiNaO, avec d'un côté le C2N et de l'autre l'ONERA, qui grâce à Riad Haïdar, Patrick Bouchon et Julien Jaeck, m'a permis de mener à bien ces travaux. Merci à vous de m'avoir fait confiance et d'avoir été là pendant les périodes de doutes. Votre soutien et votre écoute m'ont permis d'arriver au bout de ce projet. Pour le plan scientifique, je tiens à remercier mes encadrants Claire Deeb, Fabrice Pardo et mon directeur de thèse Jean-Luc Pelouard. Le déménagement du laboratoire à Palaiseau aura chamboulé l'organisation de cette thèse. La nécessité de développer les échantillons a précédé l'étude théorique détaillée des antennes. Ce caractère un peu spécial n'était pas naturel mais votre expertise a permis d'aboutir à la réussite de la fabrication et de l'étude des structures. Je tiens également à remercier l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux.

Je remercie toutes les personnes que j'ai pu côtoyer et sans qui cette thèse ne se serait pas aussi bien passée, que ce soit du D1 de l'ancien LPN de Marcoussis et sa salle blanche, du nouveau bâtiment du C2N de Palaiseau, ou du J3 à l'ONERA. La fabrication aurait été impossible sans les célèbres Nathalie Bardou, Christophe Dupuis, Abdou Harouri et Alan Durnez. Merci également à Fayçal Bai qui m'a accompagnée à mes débuts et beaucoup aidée dans les lithographies électroniques.

Du côté du C2N, de nombreuses personnes et encore plus de moments ont marqué cette aventure. En commençant par le commencement avec les collègues de Marcoussis : Marina, Fayçal, Jihène, Michaël, Anton, Christine, Julie, Cécile, Romaric, Louis, Thomas, Andrea, Benoît, Ivens, Quentin... Par la suite à Palaiseau où le Hall of Beer a accueilli un grand nombre de nos sorties inter-groupes, avec notamment les plus grands amateurs de bières artisanales tels qu'Arnaud, Hadrien, Émile... Je tiens particulièrement à remercier Paul Goulain pour sa motivation inconditionnelle pour aller nager quelques hectomètres à la piscine, de temps en temps. Merci encore au cordon bleu Stefano, au métalleux Oussama, à la littéraire Claire, au ministre Lolo, au grimpeur PB, mais aussi à Tiphaine, Adel, JM, Mario, Pierre, Jérémy et tant d'autres... Merci à tous d'avoir été les cobayes de mes expériences culinaires, accompagnés des succulents chocolats biélorusses de Marina.

J'ai également eu la chance de prendre part à la vie de groupe du CIO de l'ONERA. Vous m'avez toujours considérée comme une partie intégrante de l'équipe. Les pauses café, les jeux d'après-repas, les raclettes et les pots sont autant d'éléments qui ont permis de se lier naturellement et d'instaurer une excellente ambiance. Je tiens à remercier le fameux Eslam, connu également sous le nom de Monsieur Désordre, autant dans son intitulé de thèse que dans son bureau. J'ai appris à te connaître notamment à l'école d'été de Porquerolles, la conférence de Strasbourg et la formation de théâtre. Ces longues et nombreuses discussions, beaucoup trop philosophiques parfois, m'ont permis de progresser et de prendre du recul face aux aléas de la thèse. J'ai également une gratitude infinie envers tous les autres membres de l'équipe : Baptiste, Mathilde, Pedro, Léna, Alice, Maxence, Clément M, Clément V, Clément T, Micke, Benji, Hasnaa, Arthur, Antoine, Claire, Denis et tous les autres. Resteront gravés dans ma mémoire le voyage à Budapest et le beer trip à Florennes, qui nous ont permis d'encore mieux nous connaître, toujours autour de bonnes bières et de jeux. En particulier, merci à Alice de nous avoir fait découvrir les spécialités culinaires de Hongrie et à Léna malgré le fait qu'elle ait tenté de m'électrocuter. La Berlivine a encore de beaux jours devant elle !

Cette aventure n'aurait pas été la même sans mes amis extérieurs et leur soutien indéfectible. Merci Aliénor pour m'avoir fait aimer l'escalade, la natation et les festivals, ainsi que Ludovic, toujours partant pour une bonne soirée jeux. Merci à mon co-festivalier et compagnon de grimpe Enzo. Mes hommages à toi pour avoir su mener ta barque malgré les nombreux vents contraires. J'ai également eu la chance de rencontrer le souleveur de fonte et culturiste au grand cœur Dimitri. Merci à mes partenaires de barbecues et de soirées Baron, Lucile, Emeline, Axel, Elodie, Bruno, Cynthia et Guilhem. Ces 3 ans auront également été accompagnés d'un nombre incroyable de prodigieux concerts et ce grâce au bien-nommé Howard : merci d'avoir animé une bonne partie de mes soirées, Jean-Marie, Tom et Rapha vous êtes au top ! Une dédicace particulière à Arthur pour avoir sauvé ma soutenance avec son câble vidéo de 20 mètres de long. Vous êtes bien armés pour sauver le rock, à base de fuzz et de stoner, en prêchant la bonne parole aux quatre coins de France.

Cette thèse n'aurait pas pu être menée à bien sans le soutien de ma famille, notamment ma mère, qui est également mon fournisseur officiel de rosé et de son fameux limoncello qui m'a permis de me faire beaucoup d'amis. Merci à Sandrine et Jérôme pour votre présence tout au long de ces 3 ans, accompagnés de la merveilleuse Elisa qui a vu le jour à peu près en même temps que ce projet de thèse et que j'ai eu le plaisir de voir grandir au fil de mes allers-retours à Toulon. Je tiens à remercier particulièrement mes beaux-parents Véronique et Yves, pleins d'attentions et toujours là pour nous offrir de délicieux Neufchâtels de leurs retours de Normandie.

Enfin, mon dulciné, le seul et l'unique Raphaël qui a su me supporter tout au long de ces 3 ans mais surtout dans les moments difficiles de la rédaction et qui a même tenu à corriger ma thèse. Tu as apporté beaucoup de joies dans ma vie. Tu m'as fait découvrir les joies du rock, et c'est peut-être cette influence qui m'a poussée à vouloir me mettre à la batterie. C'est maintenant chose faite grâce à la superbe batterie que j'ai reçue en cadeau à ma soutenance. La fin de cette thèse aura été forte en émotions : la fin de l'écriture dans l'avion qui m'emmenait à Los Angeles, la conférence à San Diego, le road trip en Californie avec Raphaël et à mon retour une belle entorse à la cheville, due à une chute en skate. Je suis maintenant bien armée pour la suite de ma vie professionnelle.

Bon vent et bon courage à tous pour la suite!

Table des matières

R	Remerciements			
Introduction			1	
1	Antennes optiques dans l'infrarouge : intérêt d'un nanogap			
	1.1	L'infra	arouge, enjeux et applications	5
	1.2	Anten	nes métalliques dans l'infrarouge	6
		1.2.1	Les plasmons de surface	6
		1.2.2	Antennes à gap	7
	1.3	Intérê	ts d'un nanogap	9
		1.3.1	Influence du transport électronique par effet tunnel	9
		1.3.2	Couplage opto-électronique par l'application d'une tension	10
		1.3.3	Émission de photons par effet tunnel inélastique $\hfill \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	11
Ι	Co	oncept	ts et outils théoriques optiques et électriques	15
2	Pro	priétés	s optiques des MIM à nanogap	17
	2.1	Les an	itennes MIM	17
		2.1.1	Propriétés	17
		2.1.2	Caractérisation optique	19
		2.1.3	Simulations	19
		2.1.4	Indice effect if complexe $\hfill \ldots \ldots$	19
		2.1.5	Phase de réflexion	23
	2.2	Dimer	sionnement des antennes à nanogap	23
		2.2.1	Choix de la période	23
		2.2.2	Effet de la couche d'accroche	25
		2.2.3	Effet de la focalisation du faisceau incident	26
		2.2.4	Influence de la fluctuation des paramètres géométriques	28
	2.3	Améli	oration de l'efficacité d'absorption des antennes MIM par couplage critique .	30
		2.3.1	Théorie des modes couplés	30
		2.3.2	Largeur et période optimales pour des épaisseurs variées	32

		2.3.3 Propriétés énergétiques : cartes de champs et dissipation au couplage critique	35
	2.4	Modèle de couplage au sein de la structure	39
		2.4.1 Décomposition de la structure	39
		2.4.2 Mise en équations du modèle	41
		2.4.3 Résultats du modèle	42
	2.5	Prise en compte de la couche d'accroche dans le couplage critique	45
3	Tra	unsport tunnel : propriétés électriques des structures MIM à nanogap et	
	infl	uence sur les propriétés optiques	47
	3.1	L'effet tunnel	47
	3.2	Profil de la barrière	48
	3.3	Transmission : approximation WKB	50
	3.4	Calcul du courant tunnel	51
	3.5	Evolution en fonction de la tension appliquée	52
	3.6	Impact du courant tunnel sur l'indice optique du nanogap	54
		3.6.1 Equations de Maxwell	54
		3.6.2 Indice optique	55
	3.7	Impact sur l'indice effectif	55
	3.8	Effet sur les spectres des antennes	58
	3.9	Quid du couplage critique?	60
II	R	téalisation expérimentale des antennes à nanogap	63
4	Fab	orication technologique des antennes MIM à nanogap	65
	4.1	Dépôt du matériau du gap par Atomic Layer Deposition	65
	4.1	Dépôt du matériau du gap par Atomic Layer Deposition	$\begin{array}{c} 65\\ 66\end{array}$
	4.1	Dépôt du matériau du gap par Atomic Layer Deposition4.1.1Un dépôt séquentiel conforme et auto-limitant4.1.2Préparation du substrat	65 66 66
	4.1	Dépôt du matériau du gap par Atomic Layer Deposition4.1.1Un dépôt séquentiel conforme et auto-limitant4.1.2Préparation du substrat4.1.3Rugosité et aspect	65 66 66 67
	4.14.2	Dépôt du matériau du gap par Atomic Layer Deposition	65 66 66 67 67
	4.14.2	Dépôt du matériau du gap par Atomic Layer Deposition4.1.1Un dépôt séquentiel conforme et auto-limitant4.1.2Préparation du substrat4.1.3Rugosité et aspectRésonateurs MIM à nanogap reporté4.2.1Préparation du substrat	65 66 67 67 68
	4.14.2	Dépôt du matériau du gap par Atomic Layer Deposition4.1.1Un dépôt séquentiel conforme et auto-limitant4.1.2Préparation du substrat4.1.3Rugosité et aspectKésonateurs MIM à nanogap reporté4.2.1Préparation du substrat4.2.2Report sur un second substrat	 65 66 67 67 68 68
	4.14.24.3	Dépôt du matériau du gap par Atomic Layer Deposition4.1.1Un dépôt séquentiel conforme et auto-limitant4.1.2Préparation du substrat4.1.3Rugosité et aspect4.1.4Résonateurs MIM à nanogap reporté4.2.1Préparation du substrat4.2.2Report sur un second substratStructuration des dispositifs	 65 66 67 67 68 68 69
	4.14.24.3	Dépôt du matériau du gap par Atomic Layer Deposition4.1.1Un dépôt séquentiel conforme et auto-limitant4.1.2Préparation du substrat4.1.3Rugosité et aspect4.1.4Résonateurs MIM à nanogap reporté4.2.1Préparation du substrat4.2.2Report sur un second substrat4.3.1Des antennes connectées électriquement	 65 66 67 67 68 68 69 69
	4.14.24.3	Dépôt du matériau du gap par Atomic Layer Deposition4.1.1Un dépôt séquentiel conforme et auto-limitant4.1.2Préparation du substrat4.1.3Rugosité et aspect4.1.4Résonateurs MIM à nanogap reporté4.2.1Préparation du substrat4.2.2Report sur un second substrat4.3.1Des antennes connectées électriquement4.3.2Lithographie électronique	 65 66 67 67 68 69 69 69 69
	4.14.24.34.4	Dépôt du matériau du gap par Atomic Layer Deposition4.1.1Un dépôt séquentiel conforme et auto-limitant4.1.2Préparation du substrat4.1.3Rugosité et aspect4.1.4Résonateurs MIM à nanogap reporté4.2.1Préparation du substrat4.2.2Report sur un second substrat4.3.1Des antennes connectées électriquement4.3.2Lithographie électroniqueVieillissement des dispositifs	 65 66 67 67 68 69 69 69 73
	4.14.24.34.4	Dépôt du matériau du gap par Atomic Layer Deposition4.1.1Un dépôt séquentiel conforme et auto-limitant4.1.2Préparation du substrat4.1.3Rugosité et aspect4.1.3Rugosité et aspect4.1.4Préparation du substrat4.1.5Résonateurs MIM à nanogap reporté4.2.1Préparation du substrat4.2.2Report sur un second substrat4.3.1Des antennes connectées électriquement4.3.2Lithographie électroniqueVieillissement des dispositifs4.4.1Vieillissement normal	 65 66 67 67 68 69 69 69 73 73
	4.14.24.34.4	Dépôt du matériau du gap par Atomic Layer Deposition4.1.1Un dépôt séquentiel conforme et auto-limitant4.1.2Préparation du substrat4.1.3Rugosité et aspect4.1.4Résonateurs MIM à nanogap reporté4.2.1Préparation du substrat4.2.2Report sur un second substrat4.3.1Des antennes connectées électriquement4.3.2Lithographie électronique4.4.1Vieillissement des dispositifs4.4.2Encapsulation des antennes	 65 66 67 68 69 69 73 73 73
	 4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 	Dépôt du matériau du gap par Atomic Layer Deposition4.1.1Un dépôt séquentiel conforme et auto-limitant4.1.2Préparation du substrat4.1.3Rugosité et aspect4.1.3Rugosité et aspectRésonateurs MIM à nanogap reporté4.2.1Préparation du substrat4.2.2Report sur un second substrat4.3.1Des antennes connectées électriquement4.3.2Lithographie électronique4.4.1Vieillissement des dispositifs4.4.2Encapsulation des antennes4.4.2Encapsulation des antennes	 65 66 67 67 68 69 69 73 73 73 76
	 4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 	Dépôt du matériau du gap par Atomic Layer Deposition4.1.1Un dépôt séquentiel conforme et auto-limitant4.1.2Préparation du substrat4.1.3Rugosité et aspectRésonateurs MIM à nanogap reporté4.2.1Préparation du substrat4.2.2Report sur un second substrat4.3.1Des antennes connectées électriquement4.3.2Lithographie électroniqueVieillissement des dispositifs4.4.1Vieillissement normal4.4.2Encapsulation des antennesContacts électriques4.5.1Isolation électrique	 65 66 67 68 69 69 69 73 73 76 77
	 4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 	Dépôt du matériau du gap par Atomic Layer Deposition4.1.1Un dépôt séquentiel conforme et auto-limitant4.1.2Préparation du substrat4.1.3Rugosité et aspect4.1.3Rugosité et aspectRésonateurs MIM à nanogap reporté4.2.1Préparation du substrat4.2.2Report sur un second substrat4.3.1Des antennes connectées électriquement4.3.2Lithographie électroniqueVieillissement des dispositifs4.4.1Vieillissement normal4.4.2Encapsulation des antennesContacts électriques4.5.1Isolation électrique4.5.2Prise de contacts	 65 66 67 68 69 69 73 73 76 77 78
	 4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 	Dépôt du matériau du gap par Atomic Layer Deposition4.1.1Un dépôt séquentiel conforme et auto-limitant4.1.2Préparation du substrat4.1.3Rugosité et aspect4.1.3Rugosité et aspect4.1.4Résonateurs MIM à nanogap reporté4.2.1Préparation du substrat4.2.2Report sur un second substrat4.2.2Report sur un second substrat4.3.1Des antennes connectées électriquement4.3.2Lithographie électroniqueVieillissement des dispositifs4.4.1Vieillissement normal4.4.2Encapsulation des antennesContacts électriques4.5.1Isolation électrique4.5.2Prise de contacts	 65 66 67 68 69 69 73 73 76 77 78
11	 4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 I] 	Dépôt du matériau du gap par Atomic Layer Deposition 4.1.1 Un dépôt séquentiel conforme et auto-limitant 4.1.2 Préparation du substrat 4.1.3 Rugosité et aspect 4.1.4 Rejorité et aspect 4.1.5 Préparation du substrat 4.1.6 Préparation du substrat 4.1.7 Préparation du substrat 4.2.1 Préparation du substrat 4.2.2 Report sur un second substrat 4.2.2 Report sur un second substrat 4.3.1 Des antennes connectées électriquement 4.3.2 Lithographie électronique Vieillissement des dispositifs 4.4.1 Vieillissement normal 4.4.2 4.4.2 Encapsulation des antennes Contacts électriques 4.5.1 Isolation électrique 4.5.2 Prise de contacts 4.5.2 Prise de contacts 1.5.2 Prise de contacts 1.5.2	65 66 67 68 69 69 69 73 73 73 73 73 73 78 81
II 5	 4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 I I Car 	Dépôt du matériau du gap par Atomic Layer Deposition 4.1.1 Un dépôt séquentiel conforme et auto-limitant 4.1.2 Préparation du substrat 4.1.3 Rugosité et aspect 4.1.4 Reisonateurs MIM à nanogap reporté 4.2.1 Préparation du substrat 4.2.2 Report sur un second substrat 4.2.2 Report sur un second substrat 4.2.2 Report sur un second substrat 4.3.1 Des antennes connectées électriquement 4.3.2 Lithographie électronique Vieillissement des dispositifs 4.4.1 Vieillissement normal 4.4.2 Encapsulation des antennes 4.4.2 Contacts électriques 4.5.1 Isolation électrique 4.5.2 Prise de contacts 4.5.2 Prise de contacts <td>65 66 67 68 69 69 69 73 73 73 73 73 73 73 78 81 83</td>	65 66 67 68 69 69 69 73 73 73 73 73 73 73 78 81 83
II 5	 4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 I I Car 5.1 	Dépôt du matériau du gap par Atomic Layer Deposition 4.1.1 Un dépôt séquentiel conforme et auto-limitant 4.1.2 Préparation du substrat 4.1.3 Rugosité et aspect Résonateurs MIM à nanogap reporté 4.2.1 Préparation du substrat 4.2.1 Préparation du substrat 4.2.2 Report sur un second substrat 4.2.2 Report sur un second substrat 4.3.1 Des antennes connectées électriquement 4.3.2 Lithographie électronique Vieillissement des dispositifs 4.4.1 Vieillissement normal 4.4.2 Encapsulation des antennes Contacts électriques 4.5.1 Isolation électrique 4.5.2 Prise de contacts Prise de contacts	65 66 67 68 69 69 69 73 73 73 73 73 73 73 73 78 81 83 83
II 5	 4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 I I Car 5.1 5.2 	Dépôt du matériau du gap par Atomic Layer Deposition 4.1.1 Un dépôt séquentiel conforme et auto-limitant 4.1.2 Préparation du substrat 4.1.3 Rugosité et aspect Résonateurs MIM à nanogap reporté	65 66 67 67 68 69 69 69 73 73 73 73 73 73 73 78 81 83 83 83 84
II 5	 4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 I I Car 5.1 5.2 5.3 	Dépôt du matériau du gap par Atomic Layer Deposition 4.1.1 Un dépôt séquentiel conforme et auto-limitant 4.1.2 Préparation du substrat 4.1.3 Rugosité et aspect Résonateurs MIM à nanogap reporté	65 66 67 68 69 69 69 73 73 73 73 73 73 73 73 73 73 89 81 83 83 84 86

		5.4.1	Allure en fonction du rapport périmètre-surface	87
		5.4.2	Ajustement des propriétés électriques	88
5.5 Comparaison avec des diodes simples				
	5.6	Tri de	s dispositifs	93
6	Car	actéris	sation optique des MIM fabriqués	97
6.1 MIM non connectés : étude à courant nul			non connectés : étude à courant nul	97
		6.1.1	Caractérisation	97
		6.1.2	Étude expérimentale du couplage des antennes	103
		6.1.3	Étude de l'indice effectif	105
		6.1.4	Polarisation par le SiO_2	108
	6.2	MIM	connectés électriquement	111
		6.2.1	Étude à courant nul	111
		6.2.2	MIM commandés électriquement	112
Co	onclu	ision		121
Co	onclu	ision		121
Co	onclu nnex	usion e A :]	Modèles des matériaux utilisés pour les simulations optiques et éle	121 c-
Co	onclu nnex triq	usion e A :] jues	Modèles des matériaux utilisés pour les simulations optiques et éle	121 c- 127
Co	onclu nnex triq nnex	usion e A :] jues e B :]	Modèles des matériaux utilisés pour les simulations optiques et éle Propagation verticale et propagation horizontale : reconstitution d	121 c- 127 lu
Co Aı Aı	onclu nnex triq nnex moo	usion le A :] lues le B :] de proj	Modèles des matériaux utilisés pour les simulations optiques et éle Propagation verticale et propagation horizontale : reconstitution o pagatif dans un guide d'onde	121 c- 127 lu 131
Co An An An	onclu nnex triq nnex moo	usion le A :] lues le B :] de proj	Modèles des matériaux utilisés pour les simulations optiques et éle Propagation verticale et propagation horizontale : reconstitution d pagatif dans un guide d'onde Optimisation de la fabrication et influences opto-électroniques	121 c- 127 lu 131 141
Co An An An An	onclu inex triq inex mod inex	usion e A : 1 jues e B : 1 de proj e C : 0 re D : 0	Modèles des matériaux utilisés pour les simulations optiques et éle Propagation verticale et propagation horizontale : reconstitution o pagatif dans un guide d'onde Optimisation de la fabrication et influences opto-électroniques Caractéristiques des échantillons	121 c- 127 lu 131 141 147
Co An An An An An	onclu inex triq inex mod inex inex	usion le A : 1 lues le B : 1 de proj le C : (le D : (le E : I	Modèles des matériaux utilisés pour les simulations optiques et éle Propagation verticale et propagation horizontale : reconstitution d pagatif dans un guide d'onde Optimisation de la fabrication et influences opto-électroniques Caractéristiques des échantillons ndice effectif expérimental pour différentes épaisseurs	121 c- 127 lu 131 141 147 149

Introduction

C ette thèse s'est déroulée au Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N) du CNRS et de l'Université Paris-Saclay, au sein de l'équipe MiNaO, connue pour ses compétences en optique sub-longueur d'onde et en nanofabrication. Ces travaux ont été réalisés sous l'encadrement de Claire Deeb, Fabrice Pardo et Jean-Luc Pelouard et co-financés par l'ONERA et le CNRS. Mes travaux de thèse ont commencé à Marcoussis et se sont terminés à Palaiseau : ils ont été influencés par le déménagement du C2N en septembre 2018. L'arrêt de la salle blanche a été anticipé dès le début de ma thèse afin de réaliser les développements technologiques avant le déménagement du laboratoire. Les caractérisations détaillées et les interprétations ont été menées après. Dans ce contexte, j'ai participé au développement d'une structure composée de nanoantennes permettant un couplage unique entre les propriétés optiques et électriques en vue de réaliser une émission de lumière à partir d'un concept en rupture avec les technologies actuelles.

Objectifs et enjeux de mon travail de thèse

La forte exaltation du champ électromagnétique au sein de tels nanorésonateurs optiques ouvre la voie à de nouvelles applications dans les domaines de l'optique¹, l'opto-électronique², la chimie³ ou la biologie⁴. Cependant quand la cavité résonnante est de dimension sub-nanométrique, les effets quantiques dominent et le système est soumis à un régime de non-localité pour lequel les approches classiques ne sont plus applicables. En effet, des études récentes basées sur un traitement quantique^{5,6} ont montré qu'à ces faibles dimensions, la réponse optique de la cavité est fortement perturbée par le transport électronique par effet tunnel. La transmission tunnel des électrons plasmoniques devient également possible, ce qui va perturber le couplage entre les plasmons de chaque interface et la réponse de l'antenne. Le transport électronique peut également être exploité pour réaliser un contrôle électrique de la réponse⁷.

¹DEEB et al., « Plasmon lasers: coherent nanoscopic light sources », (2017).

²STOLZ et al., « Nonlinear Photon-Assisted Tunneling Transport in Optical Gap Antennas », (2014).

³X. CHEN et al., « Nanogap-enhanced infrared spectroscopy with template-stripped wafer-scale arrays of buried plasmonic cavities », (2014).

⁴CATTONI et al., « $\lambda^3/1000$ plasmonic nanocavities for biosensing fabricated by soft UV nanoimprint lithography », (2011).

⁵Ruben ESTEBAN et al., « Bridging quantum and classical plasmonics with a quantum-corrected model », (2012). ⁶SAVAGE et al., « Revealing the quantum regime in tunnelling plasmonics », (2012).

⁷MARINICA et al., « Active quantum plasmonics », (2015).

Le transport électronique à travers des cavités étroites peut être accompagné d'une émission de photon (effet tunnel inélastique) mais ce processus souffre d'un rendement très faible, typiquement un photon émis pour 10^5 électrons injectés⁸. Pour améliorer la puissance optique émise, on peut augmenter le nombre d'électrons passant par effet tunnel ainsi que la densité d'états locale photonique. Cette dernière est rendue possible en intégrant la jonction tunnel dans une antenne optique. Pour ne pas que l'effet tunnel fasse disparaître le mode optique, l'épaisseur de la jonction doit rester suffisante. Explorer le régime quantique est donc primordial pour trouver le meilleur compromis entre un grand confinement du champ électromagnétique et une épaisseur de jonction permettant à la fois de conserver le mode optique et de réaliser un couplage opto-électronique.

L'objectif de ce travail est l'étude de résonateurs optiques contrôlés électriquement grâce à un isolant nanométrique. Cette étude a pour buts d'évaluer l'interaction entre les propriétés optiques et le transport électronique, de réaliser une commande électrique des résonances et d'étudier l'émission de lumière. On s'intéresse au mode gap d'un résonateur de type MIM (Métal/Isolant/Métal) : le couplage entre les deux plasmons de surface qui le constituent conduit à une grande exaltation du champ électromagnétique. Leur réalisation nécessite une maîtrise de l'épaisseur du diélectrique de l'ordre de quelques dixièmes de nanomètres permettant une transition classique/quantique. Cette approche permet d'accéder à une meilleure compréhension de la physique de ces systèmes pour concevoir un nouveau type de sources de lumière.

Organisation du mémoire

Ce mémoire est composé de six chapitres, répartis en trois grandes parties, et de cinq annexes.

Le chapitre introductif (chapitre 1) présente les enjeux du domaine infrarouge, les applications et le contexte des antennes plasmoniques à gap, permettant la réalisation d'un grand confinement. Les différentes motivations pour l'étude des nanogaps seront détaillées : l'interaction entre les propriétés optiques et le transport électronique, la commande électrique des résonances et l'émission de lumière.

La première partie de ce manuscrit introduit les phénomènes mis en jeu dans les antennes MIM et l'intérêt d'avoir un isolant nanométrique. À mesure que l'on réduit cette épaisseur, le mode MIM présente un confinement du champ plus élevé et une absorption accrue dans le métal (chapitre 2). Une étude approfondie des conditions menant au couplage critique est menée pour maximiser l'absorption au sein de la structure : celle-ci valide l'existence d'un couplage critique pour des épaisseurs allant de 100 nm à 0.1 nm. Sur toute cette plage d'épaisseurs, les propriétés du mode fondamental vont se traduire par trois régimes : le mode MIM pour des épaisseurs de 2 à 40 nm, le couplage du mode MIM avec un plasmon de surface pour les épaisseurs plus grandes et le mode gap plasmon pour les épaisseurs plus petites.

Un deuxième chapitre théorique (chapitre 3) porte sur l'effet tunnel dans des barrières de potentiel MIM. Au cours de ce chapitre, je décris les calculs qui me permettent d'obtenir le courant tunnel dans ces structures. Les propriétés électriques sont intégrées dans les simulations électromagnétiques pour évaluer leur effet sur les propriétés optiques. Les pertes introduites par la jonction tunnel résultent en une chute abrupte de l'indice effectif pour des épaisseurs sub-nanométriques et une longueur de propagation du mode drastiquement atténuée.

⁸LAMBE et al., « Light emission from inelastic electron tunneling », (1976).

Introduction

La seconde partie est composée d'un unique chapitre (chapitre 4) et développe la nanofabrication réalisée. Celui-ci décrit les étapes qui ont permis le développement de dispositifs composés d'antennes à nanogap connectées électriquement. En l'occurrence, la couche d'isolant nanométrique est réalisée par dépôt de couches atomiques (ALD). La réalisation des dispositifs a nécessité l'insertion de couches d'accroche entre le métal et l'isolant. Pour qu'elle ne soit pas exposée à l'oxygène au cours du dépôt ALD, le dépôt de la couche continue a dû être réalisé après et reporté sur un autre substrat. La connexion des antennes a été optimisée de façon à minimiser les courants parasites. Un vieillissement des dispositifs a été identifié et minimisé grâce à une encapsulation optimisée.

La troisième et dernière partie de ce manuscrit est consacrée aux propriétés électriques et optiques des antennes réalisées. Un premier chapitre (chapitre 5) permet la démonstration de l'effet tunnel dans les dispositifs et la détermination des paramètres des barrières de potentiel réalisées : hauteur et épaisseur. Une attention particulière est portée sur la composition des barrières.

Un second chapitre (chapitre 6) réalise l'étude détaillée de leurs propriétés optiques. Des simulations ont permis d'en déduire des informations sur la conformité du dépôt ALD. L'extraction de l'indice effectif valide l'existence de deux régimes : un comportement classique et un autre qui n'obéit pas aux mêmes propriétés. Une confrontation entre les résultats expérimentaux et théoriques prenant en compte l'effet tunnel permet la détermination des propriétés optiques de la barrière de potentiel. L'étude des antennes connectées électriquement sous éclairement clôt ce chapitre avec la mise en évidence, à la fois expérimentale et théorique, d'une dépendance de la réponse spectrale au courant tunnel.

La première annexe décrit les modèles optiques et les paramètres électriques utilisés. Une deuxième annexe détaille le calcul des échanges électromagnétiques entre la cavité MIM et l'espace séparant deux antennes adjacentes pour réaliser un couplage critique. La troisième annexe expose différents points de fabrication ayant permis l'optimisation des structures réalisées. La quatrième annexe répertorie l'ensemble des propriétés optiques et électriques des échantillons fabriqués. La cinquième et dernière annexe détaille la détermination expérimentale de l'indice effectif pour des structures de différentes épaisseurs de gap.

Chaque référence est présentée en bas de page, là où elle est citée, avec comme indications le premier auteur, le titre et l'année de sa parution. La totalité des références est classée dans l'ordre alphabétique à la fin du manuscrit avec les détails de parution et le renvoi à chaque page où elle sont citées.

Chapitre

Antennes optiques dans l'infrarouge : intérêt d'un nanogap

Sommaire

1.1 L'in	frarouge, enjeux et applications	5
1.2 Ant	ennes métalliques dans l'infrarouge	6
1.2.1	Les plasmons de surface	6
1.2.2	Antennes à gap	7
1.3 Inté	rêts d'un nanogap	9
1.3.1	Influence du transport électronique par effet tunnel	9
1.3.2	Couplage opto-électronique par l'application d'une tension	10
1.3.3	Émission de photons par effet tunnel inélastique	11

C e premier chapitre a pour objectif d'introduire les antennes optiques à grand confinement. Après une brève introduction sur l'infrarouge et ses applications, une description des antennes permettant un grand confinement sera établie. On verra en quoi un gap nanométrique leur permet de réaliser un confinement d'autant plus grand. L'interaction avec les électrons, permise par la physique quantique, va rendre possible le contrôle électrique d'antennes composées uniquement de métal et d'isolant ainsi que l'exaltation de phénomènes non-linéaires.

1.1 L'infrarouge, enjeux et applications

Le domaine infrarouge est un large domaine du spectre électromagnétique décomposé en trois parties : le proche infrarouge allant de 0.75 à 3 µm, le moyen infrarouge, de 3 à 25 µm et l'infrarouge lointain, de 25 à 1000 µm.

Les applications dans ces trois sous-domaines sont nombreuses, autant civiles que militaires. Les principales applications du moyen infrarouge sont la vision nocturne et la thermographie, avec l'analyse d'anomalie thermique, appliquée pour détecter un défaut, des pertes thermiques, réaliser un contrôle non destructif ou dans le cadre de la médecine. Les proche et moyen infrarouges voient également des applications dans les systèmes anti-contrefaçons, pour lesquels une structuration à une échelle nanométrique compliquerait considérablement la fraude. Le guidage de missile est une autre application : il utilise l'émission de lumière infrarouges permet le développement de leurres qui vont brouiller un autre signal. Ces deux domaines voient également des applications dans la spectroscopie chimique pour détecter les molécules nocives, dangereuses ou les gaz à effets de serre. Pour finir, une des applications majeures dans le proche infrarouge réside dans les télé-communications fibrées à 1.55 µm : la silice étant particulièrement transparente à cette longueur d'onde, celle-ci est devenue la longueur d'onde de prédilection pour le développement de circuits optiques sur puces et de transducteurs opto-électroniques intégrés.

Les proche et moyen infrarouges sont eux-mêmes composés de trois sous-parties, correspondant aux fenêtres de transmission dans l'atmosphère : les bandes I entre 1 et 3 μ m, II entre 3 et 5 μ m et III entre 8 et 14 μ m (figure 1.1). Les concepts développés dans mon manuscrit sont concentrés sur les bandes I et II de l'infrarouge.



FIGURE 1.1 – Transmission du rayonnement infrarouge à travers l'atmosphère.

1.2 Antennes métalliques dans l'infrarouge

1.2.1 Les plasmons de surface

Les antennes métalliques peuvent supporter des champs fortement localisés grâce aux plasmons de surface. C'est le cas plus particulièrement des métaux nobles tels que l'or, l'argent et l'aluminium. Les plasmons donnent accès à des propriétés optiques uniques¹. Découverts au début du vingtième siècle, ils ont permis de comprendre l'origine de la pigmentation particulière d'œuvres d'art antiques et médiévales telles que la coupe romane de Lycurgue et les vitraux des cathédrales. Oscillation collective d'électrons excitée aux interfaces entre un métal et un diélectrique par la lumière, un plasmon de surface peut prendre deux formes : localisé dans des nanoparticules ou délocalisé à des interfaces métal/diélectrique (figure 1.2)².

Le premier type de plasmons de surface est excité sur une nanoparticule directement par une lumière incidente : la forme et le matériau de la particule vont définir la longueur d'onde à laquelle il va résonner, couvrant ainsi une large palette de couleurs³. La résonance plasmonique a pour conséquence une concentration des champs électromagnétiques autour des particules. Les nanoparticules sont plus particulièrement étudiées dans le visible et dans le proche-infrarouge, avec des dimensions variant aux alentours de 100 nm.

Le deuxième type de plasmons de surface est excité par une lumière polarisée transverse magnétique à une interface métal/diélectrique. Ceux-ci ne peuvent pas être excités directement par la lumière incidence dans l'espace libre car le vecteur d'onde de la lumière est plus petit que celui des plasmons. Une méthode répandue pour les exciter est de faire passer la lumière à travers un élément en verre. Une autre méthode tout aussi répandue repose sur une structuration périodique du métal : les vecteurs d'ondes incidents peuvent atteindre de plus grandes valeurs au travers d'ordres de diffraction. Le champ électromagnétique est alors confiné dans la direction normale à la surface et décroît exponentiellement : la distance caractéristique de cette décroissance est de l'ordre de la longueur d'onde dans le diélectrique et l'épaisseur de peau dans le métal (environ 25 nm pour l'or dans l'infrarouge).

¹MAIER, Plasmonics: fundamentals and applications, (2007).

 $^{^{2}}$ La figure 1.2 reproduit les figures des articles suivants : (KELLY et al., « The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment », (2003)), (SMITH et al., « Gap and channeled plasmons in tapered grooves: a review », (2015)).

 $^{^{3}\}mathrm{Liz}\text{-Marzán},$ « Nanometals: formation and color », (2004).



FIGURE 1.2 – (a) Schéma de plasmons de surface localisés sur des nanoparticules métalliques : les électrons de la bande de conduction oscillent en phase. (b) Champ magnétique d'un plasmon de surface se propageant à une interface métal-diélectrique : le mode est transverse magnetique, le champ électrique est normal à l'interface.

Dans chacun de ces deux cas, les plasmons permettent un confinement du champ électromagnétique. Ils sont exploités dans différents types d'antennes. Les nano-antennes permettent leur manipulation et ainsi concevoir des objets qui concentrent le champ incident dans des dimensions sub-longueur d'onde, permettant de dépasser la limite de diffraction⁴. La capacité des antennes métalliques à concentrer la lumière à cette échelle en fait des outils incontournables pour la manipulation et l'exaltation de différents phénomènes, à travers un large champ d'applications, parmi lesquelles on trouve : le photovoltaïque^{5,6}, la photodétection^{7,8}, l'exaltation de l'émission de lumière^{9,10}, l'optique non linéaire¹¹, la biophotonique¹² ou la spectroscopie¹³.

1.2.2 Antennes à gap

Plus particulièrement, les antennes constituées d'un gap d'isolant, séparant deux métaux, permettent la concentration du champ électromagnétique dans des diélectriques de volume parfaitement défini. Elles consistent à combiner deux éléments plasmoniques (nanoparticule ou film continu métallique) et à les espacer pour profiter du couplage des deux plasmons afin de réaliser un meilleur confinement.

La figure 1.3¹⁴ montre que ces antennes peuvent prendre plusieurs formes : une particule posée sur un miroir, un ensemble de deux particules (dimère ou *bowtie*), des patchs structurés (MIM)... Ces géométries peuvent être différentes mais le mécanisme utilisé est le même : le champ électrique se concentre en un ou plusieurs points chauds. Placer des nano-objets à l'intérieur de ce gap, tels

 $^{^{4}}$ EBBESEN et al., « Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays », (1998).

 $^{^{5}}$ DERKACS et al., « Nanoparticle-induced light scattering for improved performance of quantum-well solar cells », (2008).

 $^{^{6}\}mathrm{\acute{A}twater}$ et al., « Plasmonics for improved photovoltaic devices »).

 $^{^7\}mathrm{KNIGHT}$ et al., « Photodetection with active optical antennas », (2011).

 $^{^{8}\}mathrm{Novotny}$ et al., « Antennas for light », (2011).

 $^{{}^{9}}$ GREFFET, « Nanoantennas for light emission », (2005).

 $^{^{10}\}mathrm{SCHULLER}$ et al., « Optical antenna thermal emitters », (2009).

¹¹KAURANEN et al., « Nonlinear plasmonics », (2012).

 $^{^{12}}$ CATTONI et al., « $\lambda^3/1000$ plasmonic nanocavities for biosensing fabricated by soft UV nanoimprint lithography », (2011).

 $^{^{13}}$ DREGELY et al., « Vibrational near-field mapping of planar and buried three-dimensional plasmonic nanostructures », (2013).

 $^{^{14}}$ La figure 1.3 reproduit les figures des articles suivants : (MOREAU et al., « Controlled-reflectance surfaces with film-coupled colloidal nanoantennas », (2012)), (LASSITER et al., « Plasmonic Waveguide Modes of Film-Coupled Metallic Nanocubes », (2013)), (X. ZHOU et al., « Plasmon-based photopolymerization: near-field probing, advanced photonic nanostructures and nanophotochemistry », (2014)), (DUAN et al., « Nanoplasmonics: classical down to the nanometer scale », (2012)), (DEEB et al., « Correlating Nanoscopic Energy Transfer and Far-Field Emission to Unravel Lasing Dynamics in Plasmonic Nanocavity Arrays », (2018)), (X. CHEN et al., « Nanogap-enhanced infrared spectroscopy with template-stripped wafer-scale arrays of buried plasmonic cavities », (2014)) et (CATTONI et al., « $\lambda^3/1000$ plasmonic nanocavities for biosensing fabricated by soft UV nanoimprint lithography », (2011)).

que des boîtes quantiques ou des fluorophores, va permettre d'exalter différents types d'émission de lumière^{15,16}.

Dans les antennes employant un gap vertical, celui-ci peut être réalisé à partir d'ADN¹⁷, de molécules auto-assemblées^{18,19}, d'un polyélectrolyte déposé couche par couche^{20,21,22} ou d'un isolant déposé par Atomic Layer Deposition (ALD)²³.

L'utilisation de nanoparticules colloïdales permet d'avoir une géométrie parfaitement maîtrisée et un matériau monocristallin, minimisant ainsi les pertes dans le matériau pour améliorer les performances optiques. Cependant ce type d'objets est distribué aléatoirement sur la surface ou nécessite une fonctionnalisation préalable, ce qui rend leur connexion électrique complexe. Par ailleurs, certaines de ces particules nécessitent d'être entourées d'une couche protectrice de polymère (en général PVP, Polyvinylpyrrolidone) d'environ 3 nm²⁴ qui a pour conséquence un épaississement du gap effectif.



FIGURE 1.3 – (a) Exemples de nanocubes placés sur un miroir avec un espaceur diélectrique. (b) Dimère de particules d'or sphériques. (c) Différentes antennes *bowtie*. (d) Antennes avec un gap horizontal. (e) Antennes MIM structurées en deux dimensions, avec un gap vertical.

¹⁹REYNAUD et al., « Enhancing Reproducibility and Nonlocal Effects in Film-Coupled Nanoantennas », (2018).

¹⁵BELACEL et al., « Controlling spontaneous emission with plasmonic optical patch antennas », (2013).

¹⁶HOANG et al., « Ultrafast spontaneous emission source using plasmonic nanoantennas », (2015).

 $^{^{17}}$ LIN et al., « Strong coupling between plasmonic gap modes and photonic lattice modes in DNA-assembled gold nanocube arrays », (2015).

¹⁸HILL et al., « Plasmon ruler with angstrom length resolution », (2012).

 ²⁰AKSELROD et al., « Probing the mechanisms of large Purcell enhancement in plasmonic nanoantennas », (2014).
 ²¹HOANG et al., « Ultrafast spontaneous emission source using plasmonic nanoantennas », (2015).

²²HOANG et al., « Broad electrical tuning of plasmonic nanoantennas at visible frequencies », (2016).

 $^{^{23}{\}rm CIRACI}$ et al., « Film-coupled nanoparticles by atomic layer deposition: Comparison with organic spacing layers », (2014).

²⁴LASSITER et al., « Plasmonic Waveguide Modes of Film-Coupled Metallic Nanocubes », (2013).

1.3 Intérêts d'un nanogap

Depuis une dizaine d'années, un engouement particulier a été porté sur les gaps d'épaisseur nanométrique pour y confiner le champ électrique^{25,26}. Quelques-unes des antennes précédemment détaillées ont profité d'une exaltation renforcée par un gap nanométrique : on les appelle alors antennes à nanogap. Plus le gap est fin, plus la concentration du champ suivant la direction du gap est grande.

1.3.1 Influence du transport électronique par effet tunnel

À partir d'une épaisseur de quelques nanomètres, l'effet tunnel perturbe les propriétés des plasmons. Les électrons constituant les plasmons vont pouvoir passer de part et d'autre du gap, ce qui va atténuer le couplage entre les deux plasmons. Cet effet a été étudié sur le nanogap d'un dimère par l'équipe d'Andrei Borisov de l'ISMO (université Paris-Saclay).

Ils ont proposé un modèle appelé QCM (Quantum-Corrected Model)²⁷. Celui-ci considère l'effet de la conductivité tunnel (σ) sur la permittivité du nanogap : Dans leur interprétation, un matériau effectif de permittivité ε_{gap} prend la place de l'isolant (figure 1.4) et a pour expression :

$$\varepsilon_{\rm gap}(\omega) = \varepsilon(\omega) + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}.$$
(1.1)

avec $\varepsilon(\omega)$ la permittivité du matériau dans le gap. La conductivité σ est celle de l'effet tunnel, elle est calculée indépendamment des propriétés optiques.



FIGURE 1.4 – Modèles permettant de déterminer les propriétés optiques (permittivité, à gauche) et électronique (conductivite, à droite) d'un nanogap de dimère : (a) modèle électromagnétique classique, (b) TDDFT et (c) QCM .

Ils ont appliqué leur modèle à un dimère formé de deux nanoparticules d'or et mis en évidence une chute du coefficient d'exaltation du champ électrique et une modification de la réponse spectrale (figure 1.5) : en dessous de 0.3 nm, l'exaltation maximale perd deux ordres de grandeur en intensité et le mode fondamental ne suit plus le décalage vers les grandes longueurs d'onde. Celui-ci va se décaler des longueurs l'onde plus petites et atteindre le mode de transfert de charges : l'ensemble de deux nanoparticules est alors vu comme une seule particule deux fois plus longue.

²⁵MIYAZAKI et al., « Squeezing visible light waves into a 3-nm-thick and 55-nm-long plasmon cavity », (2006).

²⁶ALAEE et al., « Deep-subwavelength plasmonic nanoresonators exploiting extreme coupling », (2013).

²⁷Ruben ESTEBAN et al., « Bridging quantum and classical plasmonics with a quantum-corrected model », (2012).



FIGURE 1.5 – Réponse optique d'un dimère en fonction de l'énergie du photon et de la séparation, en classique (a-c) et en QCM (b-d)²⁸. (a) et (b) : section efficace d'absorption; (c) et (d) : exaltation du champ électrique au milieu du nanogap.

Cet effet a été prouvé expérimentalement par Savage et al.²⁹ (figure 1.6) : ils ont approché deux pointes en or au-delà du contact physique et ont mesuré simultanément les propriétés optiques et électriques du système. À partir du moment où l'effet tunnel est significatif (d = 0.3 nm), la résonance du mode fondamental se décale vers des longueurs d'ondes plus faibles. La réponse optique ne diverge pas pour les plus fines épaisseurs : le décalage de la résonance vers le rouge est stoppé à la distance à laquelle l'effet tunnel commence. L'effet tunnel devient alors assez grand pour modifier la résonance. Les modes de contact (transfert de charges) émergent à partir d'une distance nulle, qui correspond à un contact conductif entre les nanoparticules. Par la suite, cet effet a été corroboré par des études similaires^{30,31,32}.

1.3.2 Couplage opto-électronique par l'application d'une tension

Le courant tunnel circulant à travers un nanogap peut être contrôlé en agissant sur deux paramètres : l'épaisseur du nanogap et la tension que l'on applique entre les deux parties. Marinica et al.³³ se sont intéressés au deuxième aspect et l'ont appliqué à un dimère de nanoparticules sphériques. Dans des calculs TDDFT et QCM, ils ont montré que l'on pouvait obtenir un contrôle actif de la réponse d'une antenne à nanogap en faisant varier la tension appliquée (figure 1.7). Cette étude met en évidence une diminution de la section efficace d'absorption et un décalage de la résonance vers de plus basses longueurs d'onde lorsqu'on augmente la tension appliquée.

 $^{^{29}\}mathrm{SAVAGE}$ et al., « Revealing the quantum regime in tunnelling plasmonics », (2012).

³⁰SCHOLL et al., « Observation of quantum tunneling between two plasmonic nanoparticles », (2013).

 $^{^{31}}$ JUNG et al., « Bridging the nanogap with light: continuous tuning of plasmon coupling between gold nanoparticles », (2015).

 $^{^{32}}$ ZHU et al., « Quantum mechanical effects in plasmonic structures with subnanometre gaps », (2016).

 $^{^{33}\}mathrm{Marinica}$ et al., « Active quantum plasmonics », (2015).



FIGURE 1.6 – (a) Schéma d'un dimère formé de deux pointes de microscope à force atomique (AFM) en or. (b) Conductance mesurée. (c) Réponse optique (spectre en champ sombre) du système au fur et à mesure de l'approche des deux pointes. (d) Illustration des étapes clés. En comparant avec des simulations, ils en déduisent que la séparation à partir de laquelle l'effet tunnel apparaît est de 0.3 nm.



FIGURE 1.7 – Section efficace d'absorption d'un dimère soumis à une différence de potentiel : effet sur les modes plasmoniques.

1.3.3 Émission de photons par effet tunnel inélastique

En 1976, Lambe et McCarthy ont démontré que les jonctions métal/isolant/métal étaient le lieu d'une émission de lumière par effet tunnel inélastique³⁴. Au lieu de traverser la barrière directement (figure 1.8(a)), un électron va pouvoir émettre un photon en perdant une partie de son énergie. Cette transition se fait principalement entre les niveaux de Fermi des deux métaux. Par conséquence, l'énergie des photons émis est limitée par la tension appliquée. La figure 1.8 schématise les mécanismes mis en jeu.

Peu de temps après cette découverte, des chercheurs ont montré que l'effet tunnel inélastique pouvait également consister en l'excitation d'un plasmon de surface, qui joue alors le rôle d'intermédiaire entre l'électron et le photon³⁵.

Ces processus présentent l'avantage d'être rapides, le temps de désexcitation d'un électron étant comparable au temps que l'électron met pour traverser la barrière tunnel.

³⁴LAMBE et al., « Light emission from inelastic electron tunneling », (1976).

³⁵McCarthy et al., « Enhancement of light emission from metal-insulator-metal tunnel junctions », (1977).



FIGURE 1.8 – (a) Effet tunnel direct d'un électron. (b) Effet tunnel accompagné de l'émission d'un photon. (c) Effet tunnel accompagné d'une émission de plasmon, qui va se désexciter radiativement.

L'effet tunnel inélastique a été validé à maintes reprises, d'abord dans des microscopes à effet tunnel (STM) allant même jusqu'à des tensions permettant d'atteindre l'ultra-violet³⁶.

L'origine de ce phénomène est décrite par plusieurs modélisations :

- la perte d'énergie d'une source de courant quantique, soit un bruit quantique des électrons dans la barrière³⁷,
- un bruit quantique créé par des fluctuations du courant tunnel³⁸,
- une émission spontanée³⁹.

Il se décompose en deux parties : l'émission directe d'un photon et l'émission d'un plasmon qui se désexcite radiativement (figure 1.8). Ce processus souffre néanmoins d'un rendement très faible : environ un photon est émis pour 10^5 à 10^7 électrons injectés. La puissance émise est proportionnelle à l'intensité électrique moyenne, avec un coefficient de proportionnalité qui est caractérisé par⁴⁰ :

$$\alpha \propto \frac{1 - \hbar\omega/eV_{\rm app}}{1 - \exp\left[\left(\hbar\omega - eV_{\rm app}\right)/k_{\rm B}T\right]} \tag{1.2}$$

Elle correspond à un phénomène mettant en jeu un seul électron. Ainsi, la longueur d'onde de coupure est donnée par la limite quantique :

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV_{\mathrm{app}}} \simeq \frac{1.24}{V_{\mathrm{app}}} \; \mu\mathrm{m}$$

Cette émission présente un grand avantage : elle est accordable à n'importe quelle longueur d'onde, puisque l'émission est définie par le mode des antennes.

Elle a été étudiée pendant longtemps dans des empilements aluminium/alumine/argent ou or du fait de la maîtrise de l'oxydation thermique de l'aluminium, ainsi que dans des STM. Elle profite désormais d'avancées technologiques considérables, telles que le dépôt de couches atomiques (ALD), la sonde ionique focalisée (FIB) ou la maîtrise de matériaux monocristallins (des nanoparticules de formes variées, des nanofils ou des matériaux 2D).

De récentes études ont montré la possiblité d'améliorer l'émission intrinsèque en plaçant cette jonction tunnel à l'intérieur d'un résonateur optique : ce phénomène est alors exalté par la densité

³⁶COOMBS et al., « Photon emission experiments with the scanning tunnelling microscope », (1988).

³⁷DAVIS, « Theory of surface-plasmon excitation in metal-insulator-metal tunnel junctions », (1977).

³⁸HONE et al., « Theory of light emission from small particle tunnel junctions », (1978).

 $^{^{39}\}mathrm{ParzeFall}$ et al., « Light at the End of the Tunnel », (2018).

 $^{^{40}}$ Hone et al., « Theory of light emission from small particle tunnel junctions », (1978).

d'états locale du mode optique dans l'antenne^{41 42,43,44,45,46,47}.

Des rendements allant jusqu'à 2% ont récemment été démontrés⁴⁸ (figure 1.9(b)). Un rendement de 14% a été obtenu par une autre équipe⁴⁹ mais la communauté scientifique ne s'accorde pas sur l'origine de l'émission de lumière : elle n'est pas expliquée quantitativement par l'excitation de plasmons de surface du fait de la largeur du résonateur, incompatible avec leur longueur de propagation⁵⁰.



FIGURE 1.9 – Différentes validations expérimentales de l'exaltation de l'émission de lumière par effet tunnel inélastique dans des nanorésonateurs. (a) Une nanoparticule est placée grâce à un AFM dans un gap de 30 nm séparant deux électrodes. Dans certains cas, la particule est bien placée et a permis d'obtenir une efficacité de 3×10^{-4} . (b) Deux cuboïdes en argent séparés d'une distance de 1.5 nm par un polymère et connectés par FIB.

Conclusion et objectifs de la thèse

Dans ce chapitre, nous avons décrit les propriétés des plasmons utiles à la définition des antennes que j'ai étudiées au cours de cette thèse. J'étudie le couplage plasmonique d'antennes à nanogap, pour des distances nanométriques et sub-nanométriques dans un système constitué d'un nanorésonateur optique de type MIM (Métal/Isolant/Métal, figure 1.10). Ces antennes sont structurées suivant une seule dimension pour permettre la connexion des antennes. Elles présentent une grande exaltation du champ électromagnétique et sont soumises à une influence électrique à travers l'effet tunnel. Dans cette configuration, on peut donc étudier la commande électrique des antennes et l'émission de lumière.

 46 WANG et al., « Reactive tunnel junctions in electrically driven plasmonic nanorod metamaterials », (2018). 47 He et al., « Electrically Driven Highly Tunable Cavity Plasmons », (2019).

⁴⁸QIAN et al., « Efficient light generation from enhanced inelastic electron tunnelling », (2018).

 $^{49}\mathrm{Du}$ et al., « On-chip molecular electronic plasmon sources based on self-assembled monolayer tunnel junctions », (2016).

 $^{^{41}\}mathrm{Kern}$ et al., « Electrically driven optical antennas », (2015).

⁴²BIGOURDAN et al., « Nanoantenna for electrical generation of surface plasmon polaritons », (2016).

⁴³BURET et al., « Spontaneous hot-electron light emission from electron-fed optical antennas », (2015).

 $^{^{44}\}mathrm{CAZIER}$ et al., « Electrical excitation of waveguided surface plasmons by a light-emitting tunneling optical gap antenna », (2016).

⁴⁵VARDI et al., « Fano resonance in an electrically driven plasmonic device », (2016).

⁵⁰PARZEFALL et al., « Light at the End of the Tunnel », (2018).



FIGURE 1.10 – Schéma en trois dimensions de la structure étudiée : un réseau d'antennes MIM structurées suivant une dimension (axe \mathbf{x}).

Première partie

Concepts et outils théoriques optiques et électriques

Chapitre

Propriétés optiques des MIM à nanogap

Sommaire

2.1	Les a	antennes MIM	17
	2.1.1	Propriétés	17
	2.1.2	Caractérisation optique	19
	2.1.3	Simulations	19
	2.1.4	Indice effectif complexe	19
	2.1.5	Phase de réflexion	23
2.2	\mathbf{Dim}	ensionnement des antennes à nanogap	23
	2.2.1	Choix de la période	23
	2.2.2	Effet de la couche d'accroche	25
	2.2.3	Effet de la focalisation du faisceau incident $\hfill \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	26
	2.2.4	Influence de la fluctuation des paramètres géométriques	28
2.3	Amé	lioration de l'efficacité d'absorption des antennes MIM par cou-	
	plag	e critique	30
	2.3.1	Théorie des modes couplés	30
	2.3.2	Largeur et période optimales pour des épaisseurs variées	32
	2.3.3	$\label{eq:propriétés} Propriétés \ \acute{e}nerg \acute{e}tiques: cartes \ de \ champs \ et \ dissipation \ au \ couplage \ critique$	35
2.4	Mod	èle de couplage au sein de la structure	39
	2.4.1	Décomposition de la structure	39
	2.4.2	Mise en équations du modèle	41
	2.4.3	Résultats du modèle	42
2.5	Pris	e en compte de la couche d'accroche dans le couplage critique	45

E es antennes Métal/Isolant/Métal sont composées d'un miroir métallique continu, recouvert d'une couche d'isolant sur laquelle est disposé un ensemble de barreaux métalliques de densité variée. Notre étude s'est portée sur des antennes MIM structurées suivant une dimension, composées d'or et de SiO₂, dans les proche et moyen infrarouges (de 1.2 à 5.5 μ m).

2.1 Les antennes MIM

2.1.1 Propriétés

La couche métallique continue est suffisamment épaisse pour être opaque dans le domaine d'étude : 50 nm, soit le double de l'épaisseur de peau δ , suffisent pour assurer une transmission négligeable à travers l'or. Le SiO₂ absorbe peu dans le domaine d'étude¹ (voir l'annexe A). La cavité formée sous un barreau métallique constitue un résonateur de type Fabry-Perot (FP) pour un mode se propageant horizontalement. On appelle cette couche le gap des antennes MIM. Celles-ci permettent d'exciter des plasmons à chaque interface métal/diélectrique. En éclairant la structure

 $^{^{1}}$ KISCHKAT et al., « Mid-infrared optical properties of thin films of aluminum oxide, titanium dioxide, silicon dioxide, aluminum nitride, and silicon nitride », (2012).

avec une lumière polarisée transverse magnétique (TM), les plasmons vont être excités et absorber la lumière dans le mode FP. On étudie ce mode en réflexion ; le miroir étant opaque, on a simplement la réflexion en intensité R = 1 - A, avec l'absorption A. Celle-ci prend la forme d'une lorentzienne centrée sur la longueur d'onde de résonance $\lambda_{\rm res}$. La longueur d'onde de résonance croît avec la largeur des barreaux et décroît avec l'épaisseur de gap.



FIGURE 2.1 – Schémas d'antennes MIM avec des plasmons (en rouge) faiblement couplés (a) et fortement couplés (b). La structure (a) présente un indice effectif proche de celui du matériau dans le gap. La structure (b) est caractérisée par un indice effectif pouvant être beaucoup plus grand que celui du matériau.

Ce mode se propage horizontalement et est réfléchi aux extrémités par contraste d'indice optique : l'indice effectivement vu par la lumière est modifié par les propriétés du mode. En effet, le couplage entre les plasmons de surface de l'interface miroir/SiO₂ avec ceux de l'interface SiO₂/réseau va ralentir le mode, augmenter son confinement et ses pertes. La figure 2.1 schématise ce couplage : pour des gaps comparables à la longueur d'onde, les plasmons interagissent peu, alors que les gaps plus fins vont permettre leur couplage.

L'indice effectif dépend de l'épaisseur du SiO_2 et de la longueur d'onde. Un gap fin présentera un grand confinement : le mode sera caractérisé par un indice effectif croissant. De la même façon, plus un mode pénètre dans le métal, plus il sera ralenti : l'indice effectif croît avec l'épaisseur de peau. Les propriétés de propagation d'une onde TM dans un guide d'onde ont été étudiées par Collin et al.² pour établir une loi simple sur l'indice effectif :

$$n_{\rm eff} = n_{\rm SiO_2} \sqrt{1 + \frac{2\,\delta}{h_{\rm gap}}} \tag{2.1}$$

Cet indice va piloter la longueur d'onde de résonance d'une antenne. Dans un MIM, l'onde se propage dans la cavité sur toute la largeur du barreau, est réfléchie à une interface avec une phase φ_1 , se propage dans l'autre sens et se réfléchit sur l'autre interface φ_2 (figure 2.2). Au cours d'un tour dans la cavité et dans le cas d'une résonance, le champ acquiert une phase multiple de 2π , qui définit l'ordre *m* du mode. La condition d'accord de phase au cours d'un aller-retour dans la cavité s'écrit :

$$2 n_{\rm eff} k_0 w + \varphi_1 + \varphi_2 = 2\pi \, m \tag{2.2}$$

où k_0 est la norme du vecteur d'onde dans l'espace libre et w est la largeur des MIM. Les interfaces étant symétriques, les phases sont les mêmes et on définit $\varphi = \varphi_{1,2}$. L'équation (2.2) se réécrit :

$$\lambda_{\rm res} = \frac{2 \ n_{\rm eff}}{m - \frac{\varphi}{\pi}} \ w \tag{2.3}$$

Une réflexion parfaite en TM aurait une phase exactement égale à π (r = -1), ce qui conduirait à l'expression simple pour l'ordre fondamental : $w = \frac{\lambda_{\text{res}}}{2 n_{\text{eff}}}$. Dans le cas général, la phase reste proche de π et peut être traitée comme une perturbation faible.

 $^{^2\}mathrm{COLLIN}$ et al., « Waveguiding in nanoscale metallic apertures », (2007).



FIGURE 2.2 – Schéma en coupe montrant trois périodes du réseau. Des plasmons se propagent à chaque interface. Chaque cavité sous un barreau métallique forme un résonateur FP.

2.1.2 Caractérisation optique

La caractérisation de ces antennes est faite en réflexion sur le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de la salle blanche du C2N. Ce FTIR a l'avantage d'être couplé à un microscope doté d'un objectif de type Cassegrain $\times 15$ et d'un diaphragme rectangulaire ajustable pour pouvoir mesurer des zones descendant jusqu'à 100 µm de large. L'ouverture de l'objectif introduit des angles d'incidence allant de 12 à 24°. Une platine de translation pilotable depuis le logiciel du FTIR permet de réaliser des mesures automatiques des dispositifs. Le FTIR est configuré avec une lame séparatrice en KBr et un détecteur InSb de façon à opérer sur une plage de longueurs d'onde allant de 1.2 à 5.5 µm. Un unique polariseur ZnSe à grille permet à la fois de polariser le faisceau incident suivant la direction d'intérêt (TM, TE) et le faisceau réfléchi. Le faisceau incident est focalisé sur l'échantillon.

2.1.3 Simulations

Les simulations numériques sont réalisées à partir d'un code d'analyse rigoureuse des équations de Maxwell mettant en œuvre une approximation polynomiale des équations constitutives (RMCA). Ce code a été développé par Fabrice Pardo^{3,4}. Ces simulations permettent le dimensionnement des structures, l'évaluation de divers effets et la validation des paramètres expérimentaux. Les structures sont un empilement de couches hétérogènes suivant l'axe vertical \mathbf{z} , structurées et maillées suivant l'axe \mathbf{x} . Ce type de méthode est particulièrement approprié aux structures MIM étudiées, invariantes suivant la direction \mathbf{y} et invariantes par morceaux selon \mathbf{z} .

Cette approche est définie par une décomposition du champ sur une base de modes se propageant suivant l'axe **z**. Le passage d'une couche à une autre se fait par un algorithme de matrices de diffraction S. Pour chaque mode, cette méthode permet l'extraction de paramètres physiques tels que les coefficients de réflexion, transmission et absorption, ainsi que la détermination des champs électromagnétiques dans chaque couche. Des aller-retours entre les simulations et la fabrication permet l'optimisation de la structure et l'identification de différents mécanismes physiques à l'intérieur des antennes. Les modèles utilisés pour chaque matériau sont détaillés en annexe A.

2.1.4 Indice effectif complexe

L'équation (2.1) résulte d'approximations spécifiques à des gaps qui ne sont pas trop petits par rapport à la longueur d'onde. Il faut remonter à une analyse complète pour trouver une formule

 $^{^{3}}$ VASSANT et al., « Influence of a depletion layer on localized surface waves in doped semiconductor nanostructures », (2012).

⁴PORTIER et al., « Fast modal method for crossed grating computation, combining finite formulation of Maxwell equations with polynomial approximated constitutive relations », (2013).

valable pour toutes les épaisseurs possibles. L'indice effectif est déduit d'une analyse électromagnétique d'un guide d'onde infini Au/SiO₂/Au (figure 2.3). L'axe perpendiculaire aux interfaces est l'axe \mathbf{z} . L'isolant s'étend de z = 0 à z = h. On étudie un mode polarisé TM : le champ magnétique \mathbf{H} est parallèle à l'axe \mathbf{y} et le champ électrique \mathbf{E} est dans le plan $\mathbf{x} - \mathbf{z}$. On restreint l'étude au mode TM fondamental.



FIGURE 2.3 – Schéma du guide d'onde infini suivant **x**. $k_{z,d}$ et $k_{z,m}$ sont les composantes des vecteurs d'onde suivant l'axe **z**, dans le diélectrique SiO₂ et dans le métal. La composante des vecteurs d'onde suivant **x** est commune au diélectrique et au métal par continuité aux deux interfaces : on l'appelle κ .

En prenant la racine qui donne une partie imaginaire positive, les composantes des vecteurs d'onde suivant l'axe z s'écrivent :

$$\begin{cases} k_{\rm z,d} = \sqrt{\varepsilon_{\rm d} k_0^2 - \kappa^2} & \text{dans le diélectrique} \\ k_{\rm z,m} = \sqrt{\varepsilon_{\rm m} k_0^2 - \kappa^2} & \text{dans le métal} \end{cases}$$

avec $\varepsilon_{\rm d}$ et $\varepsilon_{\rm m}$ les permittivités du diélectrique et du métal respectivement, $k_0 = 2\pi/\lambda$ est le vecteur d'onde dans l'espace libre. κ est le vecteur d'onde du mode, commun au diélectrique et au métal. L'indice effectif complexe est défini par : $n_{\rm eff} = \frac{\kappa}{k_0}$.

Par symétrie en $z = \frac{h}{2}$ et continuité du champ magnétique aux interfaces, le champ magnétique total s'écrit sous la forme suivante⁵ :

$$H_y \propto e^{i\kappa x} \times \begin{cases} \left[1 + e^{ik_{z,d}h}\right] e^{-ik_{z,m}z} & z \le 0\\ \left[e^{ik_{z,d}z} + e^{-ik_{z,d}(z-h)}\right] & 0 \le z \le h\\ \left[1 + e^{ik_{z,d}h}\right] e^{ik_{z,m}(z-h)} & z \ge h \end{cases}$$

La composante du champ électrique suivant l'axe \mathbf{x} s'écrit alors :

$$E_x \propto e^{i\kappa x} \times \begin{cases} \frac{-k_{\mathbf{z},\mathbf{m}}}{\varepsilon_{\mathbf{m}}} \left[1 + e^{ik_{\mathbf{z},\mathbf{d}}h}\right] e^{-ik_{\mathbf{z},\mathbf{m}}z} & z \le 0\\ \frac{k_{\mathbf{z},\mathbf{d}}}{\varepsilon_{\mathbf{d}}} \left[e^{ik_{\mathbf{z},\mathbf{d}}z} - e^{-ik_{\mathbf{z},\mathbf{d}}(z-h)}\right] & 0 \le z \le h\\ \frac{k_{\mathbf{z},\mathbf{m}}}{\varepsilon_{\mathbf{m}}} \left[1 + e^{ik_{\mathbf{z},\mathbf{d}}h}\right] e^{ik_{\mathbf{z},\mathbf{m}}(z-h)} & z \ge h \end{cases}$$

En z = 0, on obtient l'équation des modes TM symétriques :

$$\frac{k_{\mathbf{z},\mathbf{d}}}{\varepsilon_{\mathbf{d}}} \left[\frac{1 - e^{ik_{\mathbf{z},\mathbf{d}}h}}{1 + e^{ik_{\mathbf{z},\mathbf{d}}h}} \right] + \frac{k_{\mathbf{z},\mathbf{m}}}{\varepsilon_{\mathbf{m}}} = 0$$
(2.4)

Dans le cas où $|k_{z,d}h| \ll 1$, c'est-à-dire $|n_{eff}| \ll \frac{\lambda}{h}$, l'équation (2.4) devient :

$$\frac{k_{\rm z,m}}{\varepsilon_{\rm m}} = \frac{k_{\rm z,d}}{\varepsilon_{\rm d}} \, \frac{ik_{\rm z,d}h}{2}$$

 $^{{}^{5}}$ Wu et al., « Guided modes with imaginary transverse wave number in a slab waveguide with negative permittivity and permeability », (2003).

Ainsi, l'équation du mode prend la forme d'un polynôme :

$$k_{\rm z,d}^2 \left[1 + k_{\rm z,d}^2 \left(\frac{\varepsilon_{\rm m}}{\varepsilon_{\rm d}} \right)^2 \frac{h^2}{4} \right] = (\varepsilon_{\rm d} - \varepsilon_{\rm m}) k_0^2$$
(2.5)

La racine positive de ce polynôme donne l'expression suivante :

$$n_{\rm eff}^2 = \varepsilon_{\rm d} + \frac{2}{h^2} \left(\frac{\varepsilon_{\rm d}}{\varepsilon_{\rm m}}\right)^2 \frac{1}{k_0^2} \left[1 + \sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon_{\rm m}}{\varepsilon_{\rm d}}\right)^2 h^2(\varepsilon_{\rm d} - \varepsilon_{\rm m})k_0^2}\right]$$
(2.6)

La permittivité effective est la somme de la permittivité du matériau et d'une partie due aux modes évanescents ainsi que leur couplage. L'indice effectif est alors la racine complexe de l'expression (2.6). On peut voir des exemples d'indices effectifs en fonction de l'épaisseur de gap SiO₂ pour différentes longueurs d'onde dans la figure 2.4. Cette étude valide et apporte plusieurs propriétés de l'indice effectif :

- plus le gap d'isolant est fin, plus les parties réelle et imaginaire sont grandes : le mode est donc ralenti et atténué au cours de sa propagation. En particulier, on peut atteindre des parties réelles aux alentours de 10 pour des épaisseurs aux alentours du nanomètre.
- la partie réelle de l'indice effectif est décroissante avec la longueur d'onde. Notamment, cette propriété a été perdue au cours de l'approximation de Collin et al., qui menait à une dépendance exclusive dans l'épaisseur de peau⁶ (formule 2.1).
- la partie imaginaire de l'indice effectif est croissante avec la longueur d'onde pour des épaisseurs à partir de 2 nm; en dessous de cette valeur, quelque chose de plus complexe se produit. De façon générale, le mode a de plus en plus de pertes à mesure que l'on réduit l'épaisseur : la partie imaginaire atteint de grandes valeurs dans la zone des nanogaps (de 0.1 pour 3 nm à 1.6 pour 0.3 nm pour λ = 1.5 µm).



FIGURE 2.4 – Parties réelle (a) et imaginaire (b) de l'indice effectif en fonction de l'épaisseur de gap pour différentes longueurs d'onde. (c) Rapport des parties réelles et imaginaires pour chaque longueur d'onde.

Facteur de qualité

Par ailleurs, le rapport entre la partie réelle de l'indice effectif et sa partie imaginaire intervient dans le facteur de qualité de la cavité. Il est défini par le rapport entre l'énergie emmagasinée et

⁶COLLIN et al., « Waveguiding in nanoscale metallic apertures », (2007).

l'énergie dissipée multiplié par $2\pi^7$:

$$Q = \omega_0 \frac{\text{Énergie emmagasinée}}{\text{Puissance perdue}}$$
(2.7)

En moyennant sur un tour dans la cavité et en négligeant les pertes au cours des réflexions, on obtient :

$$Q = \omega_0 \, \frac{\tau_{\text{/tour}}}{P_{\text{/tour}}} \tag{2.8}$$

avec $\tau_{\text{/tour}}$ le temps pendant le quel l'onde fait un tour dans la cavité et $P_{\text{/tour}}$ la fraction de la puissance perdue au cours d'un tour, qui s'expriment par :

$$\begin{cases} \tau_{\text{/tour}} = 2 \, w \, \Re(n_{\text{eff}}) / c \\ P_{\text{/tour}} = 1 - \exp\left(2 \, \Im\left(n_{\text{eff}}\right) k_0 \times 2w\right) \approx 4 \, w \, \Im\left(n_{\text{eff}}\right) k_0 \end{cases}$$
(2.9)

Avec ces approximations, le facteur de qualité idéal est la moitié du rapport entre les parties réelle et imaginaire de l'indice effectif :

$$Q = \frac{\Re(n_{\text{eff}})}{2\Im(n_{\text{eff}})} \tag{2.10}$$

En particulier, on remarque que pour les plus grandes longueurs d'onde, ce rapport tend à être pratiquement constant sur une large plage d'épaisseurs de gap (figure 2.4(c)) : passer d'une épaisseur à une autre tout en gardant la même longueur d'onde de résonance ne va donc pas changer le facteur de qualité de la résonance.

Approximation usuelle

L'expression usuelle de l'indice effectif (équation (2.1)) peut être retrouvée à partir du calcul précédent. La figure 2.5 montre que le terme dans la racine de l'équation (2.6) peut être très grand, on peut alors simplifier l'expression de l'indice effectif :

$$n_{\rm eff}^2 = \varepsilon_{\rm d} \left(1 + \frac{2}{h \, k_0 \sqrt{-\varepsilon_{\rm m}}} \sqrt{1 + \frac{\varepsilon_{\rm d}}{-\varepsilon_{\rm m}}} \right) \tag{2.11}$$



FIGURE 2.5 – Valeur absolue du terme $\left(\frac{\varepsilon_{\rm m}}{\varepsilon_{\rm d}}\right)^2 h^2(\varepsilon_{\rm d} - \varepsilon_{\rm m})k_0^2$ pour les mêmes longueurs d'onde que précédemment : 1.5 (bleu), 2 (rouge), 3 (jaune) et 4.5 µm (violet). Pour des gaps pas trop fins, il est raisonnable de supposer que cette quantité est prépondérante devant 1.

En identifiant l'épaisseur de peau $(\delta = 1/\sqrt{-\varepsilon_{\rm m}}k_0)$ et en remarquant que $\sqrt{1 + \frac{\varepsilon_{\rm d}}{-\varepsilon_{\rm m}}} \approx 1$, on retrouve l'équation (2.1) démontrée par Collin et al. Sa validité peut être évaluée en comparant

⁷JACKSON, Classical electrodynamics, (1999).

avec les calculs précédents. Le figure 2.6 montre que cette approximation est très fiable pour évaluer les parties réelle et imaginaire de l'indice effectif, pour des épaisseurs descendant jusqu'à quelques nanomètres, soit un millième de la longueur d'onde. Cependant, en dessous de 3 nm, l'approximation ne reproduit pas la dépendance de la partie réelle par rapport à la longueur d'onde. La partie imaginaire quant à elle dépend de la longueur d'onde mais s'éloigne de la première résolution. Leur rapport est d'autant plus éloigné pour les faibles épaisseurs. Ainsi, cette approximation est insuffisante dans le cadre des MIM à nanogap. Nous avons besoin de valeurs précises pour des épaisseurs sub-nanométriques. Dans la suite, la méthode retenue pour calculer l'indice effectif est celle de l'équation (2.6).



FIGURE 2.6 – Comparaison de la résolution à partir de la formule (2.6) avec l'approximation de Collin et al. (2.1), pour les longueurs d'onde 2 μm (rouge) et 4.5 μm (violet).

2.1.5 Phase de réflexion

La phase de réflexion aux extrémités des cavités est déterminée en exploitant la méthode modale RMCA. En "retournant" la structure (figure 2.7(a)), on résout le problème suivant les modes propres de la structure : dans cette géométrie, le mode fondamental TM_1 en est un. Dans cette configuration, un maillage linéaire dans le code numérique n'est pas adapté : le passage d'épaisseurs de quelques dizaines à quelques dixièmes de nanomètres nécessite une grande densité de maillage. J'ai optimisé celui-ci pour l'adapter aux grandes variations de dimensions. Le maillage utilisé suit une suite géométrique afin d'être continu et plus dense aux interfaces.

Après résolution de l'équation du mode, les matrices S permettent d'obtenir le coefficient de Fresnel en réflexion : $r_{11} = S_{11}$. La phase en est l'argument. La figure 2.7(b) présente la phase déduite de la réflectivité pour différents gaps et longueurs d'onde. Dans le cas d'une réflexion parfaite, la phase est égale à $-\pi$. On constate ici que ce n'est pas le cas : en effet, des pertes sont introduites au cours de la réflexion. Ces pertes sont plus grandes pour les plus petites longueurs d'onde et pour les plus grandes épaisseurs. En dessous de 3 nm, la dispersion est de plus en plus faible. Cette méthode permet également de retrouver l'indice effectif du mode et un accord parfait avec les valeurs de la figure 2.4.

2.2 Dimensionnement des antennes à nanogap

2.2.1 Choix de la période

La périodisation des antennes permet d'exciter les plasmons. Cependant, cette périodisation crée des ordres de diffraction qui risquent de se coupler avec le mode MIM et d'en limiter la



FIGURE 2.7 – (a) Schéma de la configuration étudiée pour la détermination de la phase à la réflexion : on considère un guide d'onde semi-infini, ouvert dans la partie inférieure. (b) Phase de réflexion à une extrémité de MIM en fonction de l'épaisseur de gap, pour différentes longueurs d'onde.

tolérance angulaire^{8,9,10,11}. La figure 2.8 montre l'effet de l'apparition d'un ordre de diffraction sur la réflectivité spéculaire.

Afin d'éviter cet effet dans les études couvrant des longueurs d'onde allant de 1.2 à 5.5 µm, nous avons choisi de maintenir les ordres diffractés en dehors de la zone d'étude : pour ce faire, la période doit rester inférieure à $\lambda_{\min}/2$, soit 600 nm.



FIGURE 2.8 – Réflectivité spéculaire pour deux réseaux de MIM résonnant tous deux à 3 µm. La tolérance angulaire est définie par l'étendue angulaire sur laquelle la réflectivité reste inchangée. La courbe bleue présente une très grande tolérance angulaire : la réflectivité est très faible jusqu'à une incidence de 70°. La courbe rouge présente quant à elle une grande altération à 33° : l'apparition de l'ordre de diffraction +1 va empêcher l'absorption du champ incident, la tolérance angulaire est alors aux alentours de 20°. L'étude du mode fondamental d'un tel réseau ne serait pas possible sur le FTIR focalisé.

 $^{^{8}}$ HICKS et al., « Controlling plasmon line shapes through diffractive coupling in linear arrays of cylindrical nanoparticles fabricated by electron beam lithography », (2005).

⁹MARQUIER et al., « Resonant transmission through a metallic film due to coupled modes », (2005). ¹⁰JOUY et al., « Coupling of a surface plasmon with localized subwavelength microcavity modes », (2011).

¹¹LIN et al., « Strong coupling between plasmonic gap modes and photonic lattice modes in DNA-assembled gold nanocube arrays », (2015).

2.2.2 Effet de la couche d'accroche

Une couche d'accroche est communément employée dans la réalisation des empilements contenant de l'or pour favoriser son adhésion sur les autres matériaux : dans la structure MIM, une couche d'accroche est interposée entre l'or et le SiO_2 (figure 2.9), de chaque côté du gap. Leur épaisseur peut aller de quelques dixièmes de nanomètres à quelques nanomètres. D'ordinaire négligeables dans les propriétés optiques, elles deviennent importantes à l'échelle des nanogaps. En l'occurrence, le matériau utilisé est du chrome.



FIGURE 2.9 – Schéma du réseau d'antennes avec deux couches d'accroche permettant l'adhésion entre l'or et le SiO₂. Les couches d'accroche sont en chrome et ont la même épaisseur.

La figure 2.10 montre l'effet de ces deux couches additionnelles sur l'indice effectif du mode et la phase à la réflexion en bordure de MIM, pour différentes épaisseurs de chrome. L'épaisseur minimale considérée est de 1 nm pour garantir une homogénéité de la couche déposée. Le chrome permet d'avoir une plus grande partie réelle de l'indice effectif du fait de son épaisseur de peau plus importante que celle de l'or. En revanche, il introduit beaucoup de pertes, de façon croissante avec l'épaisseur de chrome. La phase, quant à elle, ne dépend que faiblement des couches d'accroche. Par conséquent, la longueur d'onde de résonance va croître avec l'épaisseur de chrome et la résonance va s'élargir.



FIGURE 2.10 – Influence des couches d'accroche sur l'indice effectif : parties réelle (a) et imaginaire (b) ; et sur la phase (c) à la réflexion en bordure d'antenne. Plusieurs épaisseurs sont considérées : 1, 2 et 4 nm de part et d'autre du gap SiO_2 .

Ces calculs sont confirmés par les spectres obtenus par simulation complète des antennes dans la figure 2.11. Pour des épaisseurs de 2 et 10 nm de SiO_2 , on observe un décalage vers le rouge. Dans le cas de la plus fine épaisseur, la réflectivité à la résonance augmente et la longueur d'onde de résonance augmente de 400 nm avec une couche d'accroche de 4 nm. En revanche l'épaisseur la plus grande présente une réflectivité plus proche de zéro et un décalage d'à peine 100 nm. Ainsi, les



couches d'accroche ne sont pas nécessairement défavorables au résonateur : elles peuvent permettre à la structure de réaliser une meilleure résonance.

FIGURE 2.11 – Propriétés optiques en réflexion d'un même réseau d'antennes de largeur 300 nm et de période 400 nm, avec des épaisseurs variables de chrome : 0, 1, 2 et 4 nm de part et d'autre du gap SiO₂. Deux épaisseurs différentes de gap sont considérées : 10 et 2 nm.

Dans le cas des nanogaps, la couche d'accroche atténue la résonance : il convient donc de la minimiser. Dans la suite, l'épaisseur de la couche d'accroche utilisée est 1 nm.

On peut remplacer le chrome par du titane. Dans les géométries étudiées, il s'avère que ce métal réalise une moins bonne résonance : comme on peut le voir sur la figure 2.12, la réflectivité est toujours plus grande à la résonance.



FIGURE 2.12 – Propriétés optiques en réflexion de réseau d'antennes de largeurs 150 et 300 nm, tous deux de période 400 nm, avec des couches d'accroche variables : pas d'accroche, 1 nm de chrome et 1 nm de titane de part et d'autre du gap SiO₂. L'épaisseur du gap SiO₂ est 2 nm.

2.2.3 Effet de la focalisation du faisceau incident

Le mode fondamental des MIM est excité en incidence TM : un champ magnétique parallèle à l'axe \mathbf{y} permet d'exciter les plasmons (figure 2.13). Dans la configuration utilisée, le faisceau incident n'est plus en incidence TM parfaite : la focalisation du faisceau va avoir pour effet de tourner le champ magnétique autour de l'axe \mathbf{x} pour des angles azimutaux δ non nuls, ce qui va atténuer sa composante en \mathbf{y} et introduire une composante en \mathbf{z} .



FIGURE 2.13 – Passage d'une incidence TM stricte (a) à une incidence conique (b). La direction du champ magnétique est représentée dans chaque encadré.

J'ai évalué cet effet au moyen du code BMM¹² développé par Patrick Bouchon, sur lequel a déjà été implémenté l'incidence conique¹³ par Paul Chevalier. Par symétries suivant les plans (xOz) et (yOz), on limite l'étude à des angles azimutaux couvrant un quart de l'espace. Dans un premier temps, j'ai calculé les réflectivités pour des angles θ et δ , allant tous deux de 0 à 90°. La figure 2.14 présente la réflectivité minimale pour chaque couple d'angles, ainsi que la longueur d'onde de résonance associée.



FIGURE 2.14 – Réflectivité minimale $R_{\min}(\theta, \delta)$ (a) pour le mode fondamental résonnant à $\lambda_{\rm res}(\theta, \delta)$ (b). Dans chaque carte, la coordonnée radiale est l'angle d'incidence θ et la coordonnée polaire est l'angle azimutal δ . Le réseau présenté est défini par : $h_{\rm gap} = 2.1$ nm, w = 248 nm, p = 350 nm et $h_{\rm Cr} = 1$ nm. La réflectivité reste inférieure à 0.3 pour tous les angles azimutaux jusqu'à des angles d'incidence de 50°. La longueur d'onde de résonance ne change que de quelques dizaines de nanomètres pour des angles d'incidence allant jusqu'à 60°.

Dans les conditions expérimentales, l'angle d'incidence varie entre 12 à 24°. La figure 2.15(a) montre la carte de réflectivité minimale précédente zoomée sur cette partie (avec une échelle adaptée). On constate une très faible variation de sa valeur : de 0.11 à 0.16.

Dans un second temps, j'ai moyenné ces valeurs suivant θ et δ pour mieux comprendre l'effet de chaque angle. La figure 2.15(b) montre les valeurs extrémale et moyenne en fonction de l'angle

 $^{^{12}}$ BOUCHON et al., « Fast modal method for subwavelength gratings based on B-spline formulation », (2010).

 $^{^{13}}$ CHEVALIER et al., « Electromagnetic modelization of spherical focusing on a one-dimensional grating thanks to a conical b-spline modal method », (2014).
azimutal : la réponse est plus faible pour les plus grandes incidences jusqu'à un angle azimutal de 40°. Au-delà de cette valeur, les plus grands angles d'incidence mènent vers de plus grandes valeurs de réflectivité. Respectivement, la figure 2.15(c) montre les valeurs extrémales et moyennes en fonction de l'angle d'incidence : on constate que l'écart entre les réponses à $\delta = 0$ et 90° augmente à mesure que l'angle d'incidence augmente, mais la moyenne reste pratiquement inchangée.

Finalement, cette étude montre une très faible influence des angles du faisceau incident : initialement à 0.119 pour des angles d'incidence de 12 à 24° , la réflectivité minimale passe à 0.133 en prenant en compte tous les angles azimutaux. Étant très faible dans notre domaine d'étude, cet effet ne sera pas pris en compte dans la suite.



FIGURE 2.15 – (a) Réflectivité minimale $R_{\min}(\theta, \delta)$ réajustée de 12 à 24°. (b) Réflectivité à $\theta = 12^{\circ}$, $\theta = 24^{\circ}$ et la moyenne sur tout l'intervalle en fonction de δ . Les courbes bleue et rouge correspondent aux arc de cercles de la figure (a). (c) Réflectivité à $\delta = 0^{\circ}$, $\delta = 90^{\circ}$ et la moyenne sur tout l'intervalle en fonction de θ . Les courbes verte et violette correspondent aux segments de la figure (a).

2.2.4 Influence de la fluctuation des paramètres géométriques

À l'échelle du nanomètre, il devient difficilement concevable d'avoir une épaisseur parfaitement constante sur une surface d'environ $0.2 \,\mathrm{mm^2}$. Cette épaisseur va dépendre des surfaces mises en jeu, du dépôt considéré et des étapes de fabrication. De la même façon, la largeur des antennes peut présenter des irrégularités prenant la forme de fluctuations autour d'une valeur moyenne. Les fluctuations des épaisseurs d'or sont négligeables du fait de leur opacité. La fluctuation de la période n'est pas étudiée car ce paramètre a moins d'influence que la largeur des antennes. Les fluctuations de l'épaisseur du gap et de la largeur d'antenne pourraient conduire à une atténuation notable de la résonance. Ces deux paramètres sont cruciaux dans l'étude des antennes.

La figure 2.16 évalue ces deux effets séparément en supposant une distribution gaussienne de chaque paramètre autour de sa valeur nominale. Les calculs résultent d'une distribution gaussienne appliquée aux simulations individuelles, en incidence normale TM. Une variation de l'épaisseur de gap de 10% a pratiquement le même effet qu'une même variation de la largeur d'antenne. Nous verrons par la suite que les fluctuations observées sur la largeur sont largement inférieures : elles se situent plutôt aux alentours de 1%. En revanche, il suffirait d'une fluctuation de l'ordre du dixième de nanomètre, c'est-à-dire à peine plus qu'une couche mono-atomique de SiO₂ (environ 0.06 nm), pour faire passer la valeur de la réflectivité de 0.11 à 0.23. Une fluctuation de 0.2 nm mènerait à une réflectivité de 0.37. Un écart-type de 0.5 nm déforme le spectre : l'introduction de plus grandes épaisseurs va décaler notablement la résonance vers des longueurs d'onde plus faibles. Un tel effet serait hautement néfaste à l'étude expérimentale des dispositifs.



FIGURE 2.16 – Etude de l'influence d'une fluctuation gaussienne des paramètres géométriques sur la réponse des antennes avec : $h_{\text{gap}} = 2.1 \text{ nm}, w = 248 \text{ nm}, p = 350 \text{ nm}$ et $h_{\text{Cr}} = 1 \text{ nm}$. (a) Fluctuation de l'épaisseur du nanogap pour différents écarts-types σ_h . (b) Fluctuation de la largeur des antennes pour différents écarts-types σ_w .

2.3 Amélioration de l'efficacité d'absorption des antennes MIM par couplage critique

L'objectif de cette partie est de réaliser une absorption maximale au sein du mode fondamental des MIM. Cette absorption maximale correspond à une réflectivité minimale. En gardant les mêmes matériaux, on va modifier la géométrie du système pour trouver les meilleures configurations. Maximiser l'absorption du rayonnement incident au sein de la structure va permettre d'optimiser l'efficacité des futurs dispositifs. En particulier, rien ne montre qu'un couplage critique existe encore pour des gaps nanométriques. En effet, comme on l'a vu précédemment, à mesure que l'on réduit l'épaisseur du gap, les pertes du mode MIM augmentent très rapidement, d'autant plus si l'on rajoute une couche d'accroche. L'existence même d'un couplage critique est en question. Dans cette partie, toutes les structures sont étudiées en incidence normale TM.

2.3.1 Théorie des modes couplés

L'étude du couplage critique commence par sa définition. Afin de réaliser un couplage critique, toute la lumière doit entrer dans le résonateur et être dissipée par le matériau. Cette propriété est similaire au concept d'adaptation d'impédance et peut être appliquée à n'importe quelle longueur d'onde. Cette propriété est également appelée absorbeur parfaitement cohérent (CPA) dans la communauté des lasers et peut être considérée comme l'inverse temporel d'un laser en remplaçant les pertes par le gain.¹⁴

En opto-électronique, le couplage critique favorise des mécanismes variés liés à l'absorption, tels que :

- l'excitation de porteurs dans la région active d'un photodétecteur¹⁵ ou d'une cellule solaire,¹⁶
- les pertes ohmiques dans les bolomètres,¹⁷
- les plasmons dans des nanorésonateurs¹⁸ pour concentrer l'absorption dans du graphène,¹⁹ réaliser des biocapteurs²⁰ ou des guides d'onde THz,²¹
- l'émission thermique par application de la loi de Kirchhoff.²²

Dans la théorie des modes couplés, le couplage critique est défini comme un accord parfait entre les pertes radiatives et les pertes non-radiatives, ce qui traduit un transfert d'énergie parfait entre le rayonnement incident et le mécanisme d'absorption considéré. Dans le cas d'une nanostructure à miroir parfait, il n'y a pas de transmission possible, ce qui réduit le système à un seul port d'entrée et de sortie (figure 2.17). En notant *a* l'amplitude du mode de façon à ce que $|a|^2$ soit l'énergie stockée dans le mode et α_0 le coefficient de couplage du mode avec l'extérieur, l'amplitude du mode suit la loi de décroissance suivante :

$$\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}t} = (-i\omega_0 - \gamma)a + \alpha_0 I_0 \tag{2.12}$$

 $^{^{14}\}mathrm{CHONG}$ et al., « Coherent perfect absorbers: time-reversed lasers », (2010).

¹⁵ROSENBERG et al., « Design of plasmonic photonic crystal resonant cavities for polarization sensitive infrared photodetectors », (2010).

 $^{^{16}}$ YU et al., « Thermodynamic upper bound on broadband light coupling with photonic structures », (2012).

 $^{^{17}}$ KATS et al., « Ultra-thin perfect absorber employing a tunable phase change material », (2012).

¹⁸COLLIN, « Nanostructure arrays in free-space: optical properties and applications », (2014).

¹⁹PIPER et al., « Total Absorption in a Graphene Monolayer in the Optical Regime by Critical Coupling with a Photonic Crystal Guided Resonance », (2014).

 $^{^{20}\}text{CATTONI}$ et al., « $\lambda^3/1000$ plasmonic nanocavities for biosensing fabricated by soft UV nanoimprint lithography », (2011).

²¹MANCEAU et al., « Optical critical coupling into highly confining metal-insulator-metal resonators », (2013).

 $^{^{22}}$ GHEBREBRHAN et al., « Tailoring thermal emission via Q matching of photonic crystal resonances », (2011).

 γ est le coefficient de pertes totales : il est composé d'une partie radiative γ_r et d'une partie nonradiative γ_{nr} . La partie non-radiative contient les dissipations intrinsèques au matériau et les pertes thermiques.

Le coefficient d'absorption totale en intensité s'écrit :

$$A(\omega) = \frac{4\gamma_{\rm r}\gamma_{\rm nr}}{\left(\omega - \omega_0\right)^2 + \left(\gamma_{\rm r} + \gamma_{\rm nr}\right)^2}$$
(2.13)

Avec ce formalisme, la largeur de la résonance à mi-hauteur est donnée par : $\Delta \omega = 2 (\gamma_r + \gamma_{nr})$. La figure 2.17 envisage les différents régimes possibles :

- $\gamma_r < \gamma_{nr}$: les antennes sont en régime de sous-couplage (a), il n'y a pas assez d'énergie qui peut entrer dans un résonateur. Le système pourrait absorber plus mais le résonateur n'est pas assez bon. Dans ce cas, la réflectivité n'est pas nulle à la longueur d'onde de résonance et la réponse est plus fine que celle au couplage critique.
- $\gamma_r > \gamma_{nr}$: en sur-couplage (c) trop d'énergie entre dans le système par unité de temps, l'absorption n'arrive pas à suivre la cadence. Une partie de l'énergie est alors réfléchie vers l'extérieur. Le spectre est plus large qu'au couplage critique et la réflectivité n'est pas nulle.
- $\gamma_{\rm r} = \gamma_{\rm nr}$: au couplage critique exactement (b) l'absorption est en accord parfait avec l'énergie entrante : le résonateur piège toute la lumière incidente et l'absorbe entièrement. La réflectivité est nulle à la résonance et les coefficients de pertes radiatives et non-radiatives sont tous deux égaux à $\Delta \omega/4$.



FIGURE 2.17 – Réflectivité d'un MIM en régime de sous-couplage, couplage critique et surcouplage. Schématisation du couplage au sein des structures résonnantes en absorption. La flèche noire entrant de gauche représente la lumière incidente et la flèche grise sortant du système représente la lumière qui en ressort. Le miroir réduit le système à un seul port. La couche rouge agit comme un coupleur : trop épais, peu d'énergie va être transmise aux résonateurs (a) ; trop fin, le système est saturé et le résonateur ne peut pas tout dissiper. Il doit avoir les propriétés parfaites pour assurer le bon approvisionnement des résonateurs.

2.3.2 Largeur et période optimales pour des épaisseurs variées

Dans cette section, on cherche à réaliser un couplage critique en optimisant la géométrie des antennes. La longueur d'onde est fixée au centre de notre domaine d'intérêt, à 3 µm. Pour chaque épaisseur de gap SiO₂, une exploration préliminaire a permis de préciser les conditions d'excitation du mode fondamental. Une optimisation dans ces intervalles a conduit à la connaissance de tous les couples [largeur, période] permettant de réaliser le couplage critique de ce mode.

Le premier résultat remarquable est la validation de l'existence d'un couplage critique pour chaque épaisseur allant de 0.1 à 100 nm. Malgré les grandes pertes dans ces structures extrêmes, traduites par une partie imaginaire de l'indice effectif qui devient comparable à sa partie réelle, le système accepte toujours une configuration permettant de réaliser le couplage critique.

Équivalence entre MIM horizontal et fente verticale

Nous avons également étudié la configuration des MIM verticaux : ce sont des fentes d'isolant dans un miroir de métal. De la même façon que pour les MIM horizontaux (figure 2.18(a)), on prend un isolant composé de SiO₂ et un métal en or. Les fentes et les MIM horizontaux se comportent de la même façon : un MIM horizontal est équivalent à deux fentes verticales²³ (figure 2.18). C'est le même mode dans les deux cas. Alors que la cavité horizontale présente un confinement du champ magnétique au milieu et du champ électrique suivant \mathbf{z} au niveau des bords, la cavité verticale possède un maximum de champ magnétique au fond et un maximum de champ électrique suivant \mathbf{x} en haut de la fente. Dans le cas des MIM horizontaux, le champ électrique suivant \mathbf{z} est nul au milieu de la cavité. De façon similaire, le champ électrique suivant \mathbf{x} est très faible au fond des fentes verticales. Les fentes verticales sont plus faciles à exploiter car la réflexion en bas de la fente est quasiment parfaite : de ce fait, il y a une seule zone de couplage vers l'extérieur. Par ailleurs, cette configuration est parfaitement adaptée aux codes de simulation 1D, qui reposent sur un empilement vertical de couches et un algorithme de matrices de diffraction S des modes se propageant suivant l'axe vertical \mathbf{z} .



FIGURE 2.18 – Une antenne MIM horizontale (a) est équivalente à deux fentes verticales (b). Pour obtenir la même réponse, la profondeur des fentes doit être égale à la moitié de la largeur de la cavité horizontale et la période de répétition doit être divisée par deux.

Les configurations horizontale et verticale ont été étudiées en parallèle. La figure 2.19(a) montre les largeurs et périodes obtenues dans chaque cas. Les valeurs de réflectivité correspondantes sont

 $^{^{23}}$ KOECHLIN et al., « Total routing and absorption of photons in dual color plasmonic antennas », (2011).

présentées en figure 2.19(b). Pour les plus grandes épaisseurs, les deux configurations ont des paramètres très proches. Cet accord est conservé en descendant jusqu'à une épaisseur de 1.1 nm. En dessous de cette valeur, la hauteur des fentes devient plus grande que leur période. On comprend facilement que cette configuration est impossible quand largeur et période sont sur le même axe : les MIM horizontaux sont bloqués, ils ne peuvent pas suivre le mode régulier des fentes verticales. L'équivalence entre les deux structures s'arrête là.



FIGURE 2.19 – (a) Condition du couplage critique pour les MIM horizontaux (en bleu) et les MIM à fente verticale (en rouge), en fonction de l'épaisseur du gap h_{gap} . Pour une comparaison directe, les dimensions de la fente verticale ont été multipliées par deux : la largeur w présentée est le double de la hauteur et la période p est le double de la vraie période. La période est tracée en traits pleins et la largeur en pointillés. (b) Valeur de la réflectivité correspondante. L'optimisation a été arrêtée aux alentours de 10^{-8} . Cette valeur s'est montrée suffisante pour obtenir une bonne précision des dimensions mises en jeu.

Particularités des MIM horizontaux

Dans le cas des MIM horizontaux, on observe l'apparition d'un nouveau mode qui se manifeste par un très grand rapprochement de la largeur et la période. La figure 2.20(a) présente une étude plus détaillée de ces dimensions. En particulier, la largeur est comparée à la condition d'accord de phase de l'équation (2.3) et la période présente un comportement linéaire sur une partie de la courbe. L'écart entre deux antennes montre une grande variation sur tout l'intervalle considéré et le facteur de remplissage w/p devient très proche de 1 pour les épaisseurs les plus fines (figure 2.20(b)).

Propriétés spectrales et angulaires

À partir de ces paramètres, on peut calculer les réponses spectrales et angulaires des antennes afin d'en extraire la largeur de résonance, le facteur de qualité et la tolérance angulaire.

Quelques réponses spectrales sont présentées à titre d'exemple en figure 2.21(a). Pour les épaisseurs les plus fines, la réponse est une lorentzienne parfaite. Pour les grandes épaisseurs, un pic de diffraction apparaît aux plus basses longueurs d'onde et va commencer à se coupler au mode MIM fondamental aux alentours de 40 nm.

Les largeurs de résonance et facteur de qualité ont été extraits de ces spectres : ils confirment un élargissement de la résonance jusqu'à 400 nm pour les plus fines épaisseurs et une très fine résonance



FIGURE 2.20 – Étude détaillée des MIM horizontaux : (a) largeur et période conduisant au couplage critique du mode MIM fondamental. La loi suivie par la période, pour des épaisseurs allant de 2 nm à 40 nm est : $p \,[\text{nm}] = 91.7 + 61.1 \times h_{\text{gap}} \,[\text{nm}]$. La largeur suit également la condition d'accord de phase dans cette zone : $w = \frac{\lambda}{2n_{\text{eff}}} (1 - \varphi[\pi]/\pi)$. (b) Espace restant entre deux antennes voisines : p - w (en bleu à gauche), et facteur de remplissage w/p (en rouge à droite).

(quelques dizaines de nanomètres de large) pour les plus grandes épaisseurs, contrebalancée par l'excitation des ordres de diffraction ± 1 . De la même façon, le facteur de qualité est aux alentours de 8 pour des épaisseurs allant de 0.1 à 10 nm et croît jusqu'à plus de 100 pour les plus grandes épaisseurs.



FIGURE 2.21 – (a) Propriétés spectrales au couplage critique pour différentes épaisseurs de gap. (b) Largeur de résonance et facteur de qualité $Q = \lambda_{\rm res}/\Delta\lambda$, extraits des propriétés spectrales des antennes au couplage critique. Les barres d'erreur sont présentées en couleur autour des courbes par transparence.

Les propriétés angulaires à 3 µm sont présentées en figure 2.22 pour quelques épaisseurs de gap. On constate ici une tolérance angulaire croissante jusqu'à 22 nm. Puis l'ordre de diffraction +1, couplé fortement au mode MIM va empêcher l'absorption du champ à des angles donnés par $\sin \theta = 1 - \lambda/p$ et limiter l'absorption au-delà. ²⁴

 $^{^{24}\}mathrm{Les}$ propriétés angulaires de la section 2.2.1 ont également été calculées au couplage critique



FIGURE 2.22 – Propriétés angulaires du mode fondamental au couplage critique pour différentes épaisseurs de gap (réflectivité dans l'ordre spéculaire). La courbe à 22 nm présente une tolérance angulaire notable : elle est maximale ici du fait de la proximité de l'ordre de diffraction +1 (p = 1423 nm), encore sous forme évanescente. Cette configuration va réorienter l'absorption vers de plus grands angles en dégradant sensiblement la réponse aux angles intermédiaires.

Mode MIM

Le modèle du mode MIM vaut pour des épaisseurs allant de 2 à 40 nm. La largeur d'antennes suit exactement la condition d'accord de phase avec la phase et l'indice effectif déterminés précédemment pour une longueur d'onde de 3 µm (section 2.1.4). Par ailleurs, la période suit une loi linéaire avec l'épaisseur de gap.

Mode couplé MIM/SPP

Pour des épaisseurs supérieures à 40 nm, la période du réseau sature avant 3 µm. Cette propriété résulte du couplage entre le mode MIM et un plasmon de surface (SPP) qui se propage à l'interface métal/SiO₂. En incidence normale, ce plasmon est excité par les ordres diffractés ±1, évanescents tant que $\lambda > p$. Si la période était plus grande que la longueur d'onde, ces modes de diffraction deviendraient propagatifs et un couplage apparaîtrait avec les ordres diffractés.

Mode gap plasmon

En dessous de 2 nm, l'espace entre deux barreaux adjacents devient du même ordre de grandeur que l'épaisseur du gap. Cette proximité facilite le couplage entre les antennes et modifie le mode MIM.

2.3.3 Propriétés énergétiques : cartes de champs et dissipation au couplage critique

Nous nous sommes intéressés aux comportements des champs électromagnétiques pour mieux comprendre les propriétés de chaque mode. Dans le cas général, les MIM sont capables de confiner le champ électrique à chaque extrémité de l'antenne, avec un facteur d'exaltation de l'ordre de 10^3 en intensité.

Profil de E_z dans le gap

Une coupe de la composante du champ électrique suivant z dans le gap met en évidence les deux maxima attendus aux extrémités pour chaque épaisseur (figure 2.23). Tous ces profils montrent un comportement quasiment sinusoïdal dans la cavité. Le mode MIM, pour des épaisseurs allant de 2 à 40 nm, est caractérisé par un rapport maximal entre le champ aux extrémités de la cavité et le champ en dehors de la cavité, alors que les épaisseurs supérieures montrent un champ moindre dans la cavité ainsi qu'une rupture moins abrupte. Les structures à gap plasmon, quant à elles, réalisent un confinement maximal dans la cavité avec un facteur pouvant aller jusqu'à 200 en amplitude et un champ non négligeable en dehors de la cavité.



FIGURE 2.23 – Profil du champ E_z à mi-hauteur du gap $(z = h_{gap}/2)$ pour différentes épaisseurs. Les profils sont tracés sur un même intervalle normalisé. Deux normalisations ont été appliquées en x: une sur la largeur de l'antenne et l'autre en dehors. L'axe de la coupe est schématisé en pointillés dans l'encart en haut à droite.

Maxima de E_z dans le gap

Les maxima de chaque épaisseur ont été extraits et sont présentés en figure 2.24. À mesure que l'on réduit l'épaisseur du gap, le champ atteint des valeurs de plus en plus grandes, de 20 pour 100 nm à 200 pour 0.1 nm. Ce résultat peut paraître décevant : on a réduit l'épaisseur d'un facteur 1000 pour gagner un seul ordre de grandeur sur la valeur maximale. En fait, la valeur du maximum est déterminée principalement par le rapport géométrique $p/(2 h_{\rm gap})$: au couplage critique, tout le champ incident est focalisé aux deux entrées de la cavité par effet d'entonnoir.²⁵

Par ailleurs, différentes altitudes de coupe ont été considérées dans la figure 2.24, ce qui permet d'établir une invariance suivant \mathbf{z} du champ $E_{\mathbf{z}}$ sur une grande partie du gap. Si l'on suppose un champ électrique constant sur toute sa hauteur, l'énergie emmagasinée dans le gap est alors proportionnelle à sa hauteur. Par ailleurs, l'énergie incidente sur une période du réseau est proportionnelle à la période. À l'équilibre, on retrouve bien le lien de proportionnalité entre la période et l'épaisseur de gap observé à la figure 2.20 pour les épaisseurs intermédiaires. Il est à noter que l'ordonnée à l'origine introduite dans cet ajustement linéaire ne valide pas cette approximation pour des épaisseurs allant de 2 à 10 nm, mais permet néanmoins de donner une loi simple et valide sur un grand intervalle.

²⁵PARDO et al., « Light funneling mechanism explained by magnetoelectric interference », (2011).



FIGURE 2.24 – Maximum du champ E_z pour chaque épaisseur, déterminé à cinq altitudes différentes : z = 0, $h_{\text{gap}}/4$, $h_{\text{gap}}/2$, $h_{\text{gap}} \times 3/4$ et h_{gap} . Le maximum de E_z n'évolue presque pas sur les trois quarts inférieurs du gap. Pour l'altitude la plus haute, de plus grandes valeurs de champ sont atteintes : celles-ci sont expliquées par un effet de pointe, il y a une concentration plus grande du champ près des angles droits.

Profil de E_x entre deux antennes

Intéressons-nous maintenant à l'autre composante du champ électrique : E_x . D'ordinaire négligeable devant E_z , elle évolue fortement dans ces structures au couplage critique. La figure 2.25 illustre la répartition des deux composantes du champ électrique en intensité pour une épaisseur de 1 nm. Cette structure présente une grande intensité dans le gap mais aussi dans la fente verticale séparant deux antennes adjacentes. Les deux valeurs extrémales diffèrent seulement d'un facteur 10 dans ce cas. Le confinement de E_x dans la fente verticale possède une autre particularité : il est quasiment constant sur toute la hauteur de la fente et sa largeur.



FIGURE 2.25 – Cartes de l'intensité du champ électrique en échelle logarithmique, normalisé par le champ incident E_0 , avec $h_{gap} = 1 \text{ nm}$: (a) composante suivant \mathbf{z} et (b) composante suivant \mathbf{x} . Cette structure est au couplage critique, avec p = 129 nm et w = 124.3 nm.

En effet, la figure 2.26 met en évidence les différences dans le comportement de E_x dans la fente pour des épaisseurs de gap variées : le champ est maximal pour les gaps les plus petits et pratiquement constant pour des épaisseurs autour du nanomètre.



FIGURE 2.26 – Profil du champ E_x à mi-largeur de la fente d'air pour différentes épaisseurs. Les profils sont tracés sur un même intervalle normalisé. Une seule normalisation a été appliquée pour donner les mêmes abscisses aux extrémités du gap. L'axe de la coupe est schématisé dans l'encart en haut à droite.

Étude de la dissipation dans les structures

La puissance moyenne dissipée par effet Joule à l'intérieur de la structure pendant une période temporelle dans les parties métalliques est le résultat de l'intégration de la partie réelle du flux du vecteur de Poynting sur toute la surface occupée par le métal. Elle est calculée à partir de l'expression suivante :

$$P_{\rm S} \propto \int_{S} \Im\left(\varepsilon_{\rm Au}\right) \left(|E_{\rm x}|^2 + |E_{\rm z}|^2\right) \mathrm{dS}$$
 (2.14)

Les parties métalliques sont séparées en trois parties : le barreau, la zone du miroir continu se situant sous le barreau et le reste du miroir continu (figure 2.27). Ces calculs mettent en évidence une dissipation nettement plus grande et globalement constante (55%) dans les barreaux pour des épaisseurs allant jusqu'à 40 nm. Au-delà de 40 nm, la dissipation en dehors du métal de la cavité devient non nulle et augmente au détriment de la dissipation dans les barreaux, confirmant l'émergence d'un plasmon de surface.



FIGURE 2.27 – Répartition de la dissipation au couplage critique, ramenée en pourcentage, au sein des antennes en fonction de l'épaisseur de gap. Trois zones sont mises en évidence : le barreau structuré (bleu), la partie inférieure sous le barreau (rouge) et le reste de la partie inférieure (violet).

2.4 Modèle de couplage au sein de la structure

Afin de mieux comprendre les origines du couplage critique dans les antennes à gap et le rôle de la fente verticale pour les plus fines épaisseurs, nous avons développé un modèle analytique qui permet de décomposer les mécanismes mis en jeu dans la structure.

2.4.1 Décomposition de la structure

Comme déjà vu plus haut, un MIM horizontal peut être considéré comme deux demi-fentes indépendantes. On peut donc couper la cavité MIM en deux parties et étudier un seul côté indépendamment de l'autre, avec une réflexion totale entre les deux. On considère les coefficients de Fresnel correspondant à une incidence TM : une partie réelle positive signifie une conservation du signe du champ magnétique. Le champ électrique étant nul et le champ magnétique étant maximal, la réflectivité équivalente au milieu du MIM est donc : $\rho_3 = 1$.

Pour des gaps plus fins que 1.1 nm, nous avons vu que ce modèle n'est plus suffisant car l'espace entre deux antennes devient très faible. Cet espace est intégré dans notre modèle comme une troisième fente, composée d'air et terminée par une couche de SiO₂ et une couche d'or. Un seul mode se propage dans la fente d'air verticale (propagation suivant \mathbf{z}) et un seul mode se propage dans chaque demi-cavité SiO₂ (propagation suivant \mathbf{x}), ce qui permet la décomposition en coefficients de Fresnel uniques dans chaque zone. La figure 2.28 schématise le système total et les différentes sous-parties considérées pour le calcul de chacun des coefficients de Fresnel mis en jeu.

Pour commencer, le champ magnétique incident se décompose en deux parties : une partie réfléchie sur le réseau (r_{11}) et une partie transmise dans la fente d'air (t_{21}) . Après propagation dans la fente (P_2) , le champ est soit transmis vers l'une ou l'autre demi-cavité (tous les deux appelés t_{32}), soit réfléchi à l'interface de SiO₂ (ρ_2) . Quand le champ est transmis dans une demi-cavité, il s'y propage sur tout le long (P_3) , est réfléchi à l'extrémité (ρ_3) et se propage dans l'autre sens $(P_3,$ nœuds B et C) avant d'être transmis vers l'autre demi-cavité (t_{33}) , la fente d'air (t_{23}) ou réfléchi une nouvelle fois (r_{33}) , et ainsi de suite. Quand le champ est réfléchi sur la couche de SiO₂, il



FIGURE 2.28 – (a) Schéma en coupe de deux demi-antennes. Les paramètres des matrices S sont présentées sur la figure. Le système est excité par un champ magnétique normalisé et polarisé suivant y. Le système se décompose en trois configurations pour l'extraction des matrices S correspondantes : (b) haut de la fente verticale, (c) bas de la fente verticale et (d) les deux demi-cavités.

se propage vers le haut (P_2) jusqu'à atteindre l'interface fente/air libre (nœud A), où il est soit réfléchi (r_{22}) , soit transmis vers l'extérieur (t_{12}) .

Ce système imbriqué peut être décomposé en trois configurations indépendantes :

- le haut de la fente verticale,
- l'interface air/SiO₂ et l'or semi-infini en dessous du SiO₂,
- une demi-cavité SiO₂.

Les propagateurs à l'intérieur de la fente verticale et dans une demi-cavité dépendent des indices effectifs dans leur zone respective $(n_{\text{eff}}^{\text{air}} \text{ et } n_{\text{eff}}^{\text{gap}})$ et s'écrivent : $P_2 = \exp(ik_0 n_{\text{eff}}^{\text{air}} h_{\text{Au}})$ et $P_3 = \exp(ik_0 n_{\text{eff}}^{\text{gap}} \frac{w}{2})$, avec $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$. L'épaisseur h_{Au} des barreaux d'or est fixée à 50 nm. Les multiples réflexions dans la partie de SiO₂ entre les deux demi-cavités sont prises en compte dans ρ_2 .

Tous ces paramètres sont extraits de calculs de la méthode modale RMCA dans ces trois configurations selon la répartition suivante :

- le haut de la fente verticale : r_{11} , r_{22} , t_{12} , t_{21} et $n_{\text{eff}}^{\text{air}}$
- le bas de la fente verticale : ρ_2 et t_{32}
- les deux demi-cavité MIM : t_{33} , r_{33} , t_{23} et $n_{\text{eff}}^{\text{gap}}$.

Les indices effectifs sont déduits du mode propre dans chaque bloc. Toutes les réflectivités et transmittivités sont des éléments des matrices S, exceptés t_{32} et t_{23} : la détermination de ces

deux coefficients a nécessité un calcul plus élaboré car ils relient deux modes orthogonaux. En effet, la décomposition en \mathbf{z} réalisée par la méthode modale ne fait pas ressortir le mode propre suivant \mathbf{x} . Ce mode est en partie une décomposition des ordres de diffraction de Rayleigh, aussi bien propagatifs qu'évanescents. Les modes en x et en z sont reliés à travers leurs vecteurs d'onde par la relation : $k_z = \sqrt{nk_0^2 - k_x^2}$. Ainsi, la superposition de tous les modes verticaux dans le diélectrique a permis de reconstruire le champ dans chaque fente (demi-cavité SiO₂ dans le cas de t_{32} et fente verticale dans le cas de t_{23}) : étant principalement constitué du mode propre, on l'identifie par ajustement. Leur reconstitution est détaillée en annexe B.

2.4.2 Mise en équations du modèle

Le couplage critique correspond à une interférence destructive entre le champ directement réfléchi et le champ sortant du système. En considérant le système dans son ensemble, en régime stationnaire, la réflectivité en amplitude s'écrit :

$$r = r_{11} + At_{12} \tag{2.15}$$

avec A l'amplitude du champ magnétique à la sortie de la fente d'air verticale (nœud A), qui satisfait les équations suivantes :

$$A = P_2^2 \rho_2 t_{21} + P_2^2 \rho_2 r_{22} A + P_2 t_{23} B + P_2 t_{23} C$$

$$B = P_3^2 \rho_3 (t_{32} P_2 t_{21} + t_{32} P_2 r_{22} A + r_{33} B + t_{33} C)$$

$$C = P_3^2 \rho_3 (t_{32} P_2 t_{21} + t_{32} P_2 r_{22} A + t_{33} B + r_{33} C)$$
(2.16)

avec B et C les amplitudes du champ magnétique à la sortie des demi-cavités SiO₂ gauche et droite (nœuds B et C respectivement).

La réponse totale de la structure ne dépend pas de la normalisation des vecteurs propres dans chaque milieu. Cependant, t_{12} et t_{21} dépendent tous deux, et de manière inverse, de la normalisation dans le deuxième milieu. Or, cette normalisation est arbitraire, elle n'a pas de sens physique. En remarquant que A, B et C sont tous trois proportionnels à t_{21} , on peut factoriser le tout par t_{21} . Finalement, seul le produit $t_{12} \times t_{21}$ apparaît dans le calcul de r. Cet aspect est évident si on considère le système dans son ensemble : pour que du champ sorte du système, il faut tout d'abord qu'il y soit entré. Dans cette étude, le système est à l'équilibre, sans connexion électrique, il n'y a ni émission spontanée ni milieu à gain. Il n'y a donc pas de création de champ à l'intérieur du système.

Pour simplifier le calcul, on définit de nouvelles variables A', B' et C'. Elles correspondraient aux champs magnétiques en chaque point en prenant pour référence le champ après transmission dans la fente verticale. Le système d'équations devient :

$$r = r_{11} + A' t_{12} t_{21} \tag{2.17}$$

avec

$$A' = P_2^2 \rho_2 + P_2^2 \rho_2 r_{22} A' + P_2 t_{23} B' + P_2 t_{23} C'$$

$$B' = P_3^2 \rho_3 (t_{32} P_2 + t_{32} P_2 r_{22} A' + r_{33} B' + t_{33} C')$$

$$C' = P_3^2 \rho_3 (t_{32} P_2 + t_{32} P_2 r_{22} A' + t_{33} B' + r_{33} C')$$

(2.18)

Soit encore :

$$M\begin{pmatrix}A'\\B'\\C'\end{pmatrix} = -\begin{pmatrix}P_2\rho_2P_2\\P_3\rho_3P_3t_{32}P_2\\P_3\rho_3P_3t_{32}P_2\end{pmatrix}$$
(2.19)

avec M la matrice suivante :

$$M = \begin{pmatrix} P_2 \rho_2 P_2 r_{22} - 1 & P_2 t_{23} & P_2 t_{23} \\ P_3 \rho_3 P_3 t_{32} P_2 r_{22} & P_3 \rho_3 P_3 r_{33} - 1 & P_3 \rho_3 P_3 t_{33} \\ P_3 \rho_3 P_3 t_{32} P_2 r_{22} & P_3 \rho_3 P_3 t_{33} & P_3 \rho_3 P_3 r_{33} - 1 \end{pmatrix}$$
(2.20)

Le déterminant de cette matrice s'écrit :

$$\Delta = \det M = (P_2 \rho_2 P_2 r_{22} - 1) \left[(P_3 \rho_3 P_3 r_{33} - 1)^2 - (P_3 \rho_3 P_3 t_{33})^2 \right] + 2P_3 \rho_3 P_3 t_{32} P_2 r_{22} P_2 t_{23} \left[P_3 \rho_3 P_3 \left(t_{33} - r_{33} \right) + 1 \right]$$
(2.21)

Ce qui nous permet d'en déduire l'expression de A', en notant " \cdot " le produit scalaire entre deux vecteurs :

$$A' = -\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} M^{-1} \begin{pmatrix} P_2 \rho_2 P_2 \\ P_3 \rho_3 P_3 t_{32} P_2 \\ P_3 \rho_3 P_3 t_{32} P_2 \end{pmatrix}$$
(2.22)

$$= \frac{-1}{\Delta} \begin{pmatrix} (P_3\rho_3P_3r_{33} - 1)^2 - (P_3\rho_3P_3t_{33})^2 \\ -[(P_3\rho_3P_3(t_{33} + r_{33})) - 1]P_2t_{23} \\ [(P_3\rho_3P_3(t_{33} - r_{33})) + 1]P_2t_{23} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} P_2\rho_2P_2 \\ P_3\rho_3P_3t_{32}P_2 \\ P_3\rho_3P_3t_{32}P_2 \end{pmatrix}$$
(2.23)

De la même façon que le produit $t_{12} \times t_{21}$, on constate que les coefficients t_{32} et t_{23} ne vont jamais l'un sans l'autre. En effet, tout ce qui sort des demi-cavités a dû préalablement y rentrer. Notons que le champ sortant de la fente n'est pas proportionnel au produit $t_{23} \times t_{32}$ puisqu'une partie du champ peut rester dans la fente verticale après de multiples réflexions internes sans jamais entrer dans l'une ou l'autre demi-cavité.

2.4.3 Résultats du modèle

Pour chaque épaisseur de gap, une petite déviation du produit $t_{23} \times t_{32}$ a été considérée dans le calcul pour prendre en compte les incertitudes dues à l'origine arbitrairement prise pour la détermination de leur phase. Cette hypothèse a permis de conduire à une réflectivité totale en accord avec les valeurs obtenues lors de la détermination des largeurs et périodes. Le calcul a été mené jusqu'à l'obtention d'une erreur absolue de 10^{-6} .

La totalité des coefficients et indices effectifs sont présentés en figures 2.29 et 2.30.

On a de nouveau trois zones distinctes, illustrées par l'allure de $|t_{12} \times t_{21}|$. À mesure que l'épaisseur du gap décroît, $|t_{12} \times t_{21}|$ décroît, ce qui illustre la nécessité de réduire l'énergie incidente pour maintenir le couplage critique. De plus, la partie réelle de l'indice effectif du mode dans le gap croît du fait du couplage fort entre les plasmons de surfaces de la cavité. La partie imaginaire correspondante croît de la même façon, démontrant une plus grande absorption.

Pour des épaisseurs allant de 2 à 40 nm, on constate un comportement typique des résonateurs Fabry-Pérot, illustré par une grande réflexion de chaque côté de la cavité (r_{33} est réel, négatif et plus petit que -0.8) ainsi qu'un couplage faible entre des antennes adjacentes.

Les gaps plus épais que 40 nm ont toujours un mode MIM remarquable : $\Re(n_{\text{eff}}^{\text{gap}})$ est très supérieur à l'indice de réfraction du SiO₂ massif. L'émergence d'un mode SPP implique de plus faibles échanges avec le gap, contrebalancés par une légère augmentation de $|t_{33}|$ et une réduction de $|r_{33}|$. Dans ce domaine, la fente verticale ne montre pas de confinement ni de résonance : $\Re(n_{\text{eff}}^{\text{air}})$ est proche de 1.



FIGURE 2.29 – Coefficients de Fresnel du système : (a) module et (b) argument, tous deux en fonction de l'épaisseur de gap en échelle logarithmique. Les largeurs p - w de la fente verticale correspondant aux épaisseurs 0.1, 1, 10 et 100 nm sont indiquées en haut des figures. Notons que $|r_{11}| \simeq |r_{22}|$. Le pic observé pour $h_{\text{gap}} = 33 \text{ nm}$ dans r_{33} et t_{33} provient d'un mode Fabry-Pérot dans la fente d'air séparant deux antennes adjacentes. Pour cette épaisseur, on a p - w = 1500 nm, soit la moitié de la longueur d'onde. Ce mode n'est pas excité dans cette configuration mais réalise une transmission remarquablement grande d'une demi-cavité à l'autre.



FIGURE 2.30 – Parties réelle (a) et imaginaire (b) des indices effectifs des modes fondamentaux respectifs dans le gap SiO₂ (bleu clair) et dans la fente verticale (gris) en fonction de l'épaisseur de gap en échelle logarithmique. Les largeurs p - w de la fente verticale correspondant aux épaisseurs 0.1, 1, 10 et 100 nm sont indiquées en haut des figures.

Pour les gaps plus fins que 2 nm, une résonance apparaît dans la fente verticale, conformément à la croissance de l'indice effectif dans la fente. Ainsi, le système est constitué de trois résonateurs couplés. À mesure que l'épaisseur du gap décroît,

1) le couplage entre les demi-cavités horizontales croît,

2) le couplage entre la fente verticale et chacune des demi-cavités augmente également,

3) le confinement dans les demi-cavités croît et est accompagné d'une plus grande absorption.

Le confinement dans la structure totale bénéficie d'un plus grand couplage entre antennes voisines, assisté par un double rôle de la fente verticale : donner accès aux demi-cavités et emmagasiner de l'énergie en résonnant. Les faibles échanges entre l'espace libre et le système sont compensés par un plus grand stockage d'énergie et des échanges plus intenses à l'intérieur même du système : la fente verticale donne plus de flux à chaque demi-cavité SiO₂ qui, par ailleurs, échangent davantage entre elles.

En effet, les cartes des composantes du champ électrique, pris pour une épaisseur de gap de 1 nm (figure 2.25), confirment la présence d'un champ intense dans le gap (en accord avec les propriétés du mode MIM), mais aussi un champ important à l'intérieur de la fente verticale. Ceci met en évidence le couplage entre antennes voisines, caractérisé par un champ quasiment constant entre deux MIM et comparable avec le champ à l'intérieur du gap SiO_2 .

Par ailleurs, pour des épaisseurs inférieures à 0.5 nm, la largeur d'antenne est inférieure au double de l'épaisseur de peau. À cette échelle, les modes évanescents de chaque côté d'un barreau vont commencer à se coupler à l'intérieur du métal, entraînant un confinement atténué et une plus grande absorption à l'intérieur d'un nanorésonateur unique.²⁶ Les antennes doivent être d'autant plus rapprochées pour compenser cet effet. Un effet secondaire de ce couplage est une diminution de l'indice effectif dans la fente par rapport à des fentes indépendantes (barreaux métalliques larges, voir la figure 2.31), ce qui a pour conséquence une saturation des réflectivités du haut de la fente r_{11} et r_{22} autour de 0.8 en valeur absolue.



FIGURE 2.31 – Comparaison de l'indice effectif dans l'espace d'air pour des barreaux larges (fentes indépendantes, rouge) avec celui des espaces d'air dans les conditions du couplage critique (bleu). (a) Partie réelle et (b) partie imaginaire en fonction de la largeur de la fente d'air p - w en échelle logarithmique. Sur l'axe des abscisses supérieur sont reportées des valeurs indicatives de la largeur de barreau correspondante dans le cas du couplage critique (w_{cc}). L'indice effectif pour des fentes indépendantes a été déterminé pour une grande largeur de barreau : w = 1000 nm.

²⁶J. YANG et al., « Ultrasmall metal-insulator-metal nanoresonators: impact of slow-wave effects on the quality factor », (2012).

2.5 Prise en compte de la couche d'accroche dans le couplage critique

Comme nous l'avons vu précédemment, le recours à une couche d'accroche va augmenter les pertes dans le résonateur. Ces pertes supplémentaires vont donc changer les conditions du couplage critique. La même étude a été réalisée en considérant cette fois-ci les couches de chrome.

Condition du couplage critique

Les largeurs et périodes permettant d'obtenir le couplage critique sont présentées dans la figure 2.32 pour différentes épaisseurs de chrome et comparées avec les valeurs sans couche d'accroche. La partie réelle de l'indice effectif étant croissante avec l'épaisseur de chrome (figure 2.10), un couplage critique à une même longueur d'onde va demander une largeur d'antenne décroissante. C'est bien ce que l'on retrouve ici. Ces pertes supplémentaires vont avoir pour effet une dégradation du facteur de qualité : pour retrouver le couplage critique, il faudra donc augmenter la densité de la structure.



FIGURE 2.32 – (a) Largeurs, (b) périodes et (c) facteurs de remplissage réalisant un couplage critique pour différentes épaisseurs de couche d'accroche de chrome.



FIGURE 2.33 – (a) Largeur de résonance et (b) facteur de qualité au couplage critique pour différentes épaisseurs de chrome. Les barres d'erreur sont présentées en couleur autour des courbes par transparence.

Propriétés spectrales

L'extraction des largeurs de résonance et facteurs de qualité confirme ces résultats (figure 2.33). Les résonances sont considérablement élargies. Ce qui se traduit par une réduction importante du facteur de qualité des résonateurs.

Ainsi, l'ajout du chrome va compliquer la fabrication de telles antennes au couplage critique. Plus l'épaisseur de chrome est grande, plus la structure doit être petite et dense.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu les propriétés mises en jeu au sein des antennes MIM et leur évolution pour des gaps nanométriques. L'indice effectif et la phase permettent une interprétation simple des mécanismes physiques sur la résonance Fabry-Pérot en terme de pertes et de confinement. Des simulations ont permis le dimensionnement des antennes. L'évaluation de l'influence de caractères expérimentaux sur la réponse des MIM a mis en évidence la nécessité de minimiser l'épaisseur des couches d'accroche et l'importance de la régularité de l'épaisseur de SiO₂.

Une étude détaillée du couplage entre les antennes et l'espace libre a montré la possibilité d'obtenir un couplage critique dans des MIM avec n'importe quelle épaisseur de gap allant de 0.1 à 100 nm, avec ou sans couche d'accroche. Trois domaines ont été mis en évidence : le mode MIM régulier, son couplage avec un plasmon de surface pour des épaisseurs supérieures à 40 nm et le mode gap plasmon pour des épaisseurs inférieures à 2 nm. Le lien obtenu entre la largeur, la période et l'épaisseur de gap procure des règles simples pour dimensionner un absorbant parfait à une longueur d'onde donnée. Une description analytique du système a permis une description complète du couplage entre deux cavités voisines et a révélé le rôle central de l'espace qui les sépare pour les gaps les plus fins. Cet espace est le lieu d'un champ intense et constant, traduisant son rôle d'intermédiaire dans le passage de l'énergie de l'extérieur vers le gap.

L'étude du couplage critique réalisée dans ce chapitre est totalement classique : les effets nonlocaux et l'effet tunnel ne sont pas pris en compte ici. Pourtant, cette étude montre des aspects intéressants concernant le dimensionnement des antennes MIM au couplage critique et la compréhension du rôle de chaque partie du système dans la réponse totale. Ce modèle peut être étendu à des longueurs d'onde plus grandes par linéarité.

En particulier, dans le cadre de ma thèse on s'intéresse à des gaps allant de 0.6 à 5 nm. Pour ces épaisseurs, la couche d'or supérieure doit être très dense : le facteur de remplissage doit être supérieur à 80%. Cette structuration est difficile à fabriquer, d'autant plus que la réponse optique peut devenir très sensible à la moindre fluctuation dans l'une des dimensions mises en jeu. Des fentes de 50 nm de large ont été réalisées au sein de l'équipe MiNaO en lithographie électronique : l'utilisation d'un procédé bi-couche en PMMA et HSQ a permis l'obtention d'une fente très bien maîtrisée.²⁷ Pour atteindre un couplage critique avec des gaps d'épaisseur inférieure à 3 nm, il faudrait réaliser des fentes encore plus fines. Le défi technologique pourrait être résolu en exploitant la conformité du dépôt de couches atomiques (ALD)^{28,29}, la précision de la gravure par sonde ionique focalisée (FIB)³⁰ ou l'assemblage de nanoparticules cubiques.³¹

²⁷CHEVALIER et al., « Experimental demonstration of the optical Helmholtz resonance », (2018).

 $^{^{28}\}mathrm{ALAEE}$ et al., « Deep-subwavelength plasmonic nanoresonators exploiting extreme coupling », (2013).

²⁹X. CHEN et al., « Atomic layer lithography of wafer-scale nanogap arrays for extreme confinement of electromagnetic waves », (2013).

 $^{^{30}}$ K. CHEN et al., « High-Q, low-mode-volume and multiresonant plasmonic nanoslit cavities fabricated by helium ion milling », (2018).

³¹LASSITER et al., « Plasmonic Waveguide Modes of Film-Coupled Metallic Nanocubes », (2013).

Chapitre **3**

Transport tunnel : propriétés électriques des structures MIM à nanogap et influence sur les propriétés optiques

Sommaire

3.1	L'effet tunnel	47
3.2	Profil de la barrière	48
3.3	Transmission : approximation WKB	50
3. 4	Calcul du courant tunnel	51
3.5	Évolution en fonction de la tension appliquée	52
3.6	Impact du courant tunnel sur l'indice optique du nanogap $\ldots \ldots$	54
	3.6.1 Équations de Maxwell \ldots	54
	3.6.2 Indice optique	55
3.7	Impact sur l'indice effectif	55
3.8	Effet sur les spectres des antennes	58
3.9	Quid du couplage critique?	60

E n électromagnétisme classique, nous avons vu que l'indice effectif de l'isolant de structures Métal/Isolant/Métal pouvait croître jusqu'à de très grandes valeurs pour des épaisseurs nanométriques. Cependant, lorsque l'on descend à des épaisseurs nanométriques et sub-nanométriques pour l'isolant formant le nanogap, différents phénomènes entrent en jeu et peuvent altérer le mode MIM du fait d'une plus grande concentration du champ. Entre autres, des épaisseurs aussi faibles vont permettre aux électrons de passer d'un métal à l'autre par un phénomène quantique : l'effet tunnel. Celui-ci va pouvoir perturber le mode MIM. L'existence même du mode pourrait être remise en cause pour des nanogaps très fins. Ce chapitre développe les différents mécanismes mis en jeu dans cet effet et l'influence du courant tunnel sur le mode MIM grâce à un modèle qui l'intègre sous la forme d'une correction quantique dans le matériau isolant.

3.1 L'effet tunnel

L'effet tunnel est la capacité qu'un objet quantique a à franchir une barrière de potentiel. Ce phénomène est permis par la mécanique quantique. Découvert à la fin des années 20 pour expliquer l'émission de particules alpha par un noyau, l'effet tunnel a rapidement été généralisé, puis utilisé dans une multitude d'autres systèmes. En 1957, L. Esaki a prouvé l'existence de l'effet tunnel dans des solides en découvrant la diode tunnel. La jonction MIM a été particulièrement étudiée par J. Simmons dans les années 60¹, ce qui a conduit à une formule générale et encore utilisée aujourd'hui pour déterminer la forme de la barrière d'énergie à partir de données expérimentales².

Aujourd'hui omniprésent dans les mémoires flash, l'effet tunnel est également remarquable dans la microscopie à des échelles atomiques : le microscope à effet tunnel (STM) permet de distinguer les atomes composant une surface en y approchant une pointe conductrice sur laquelle une tension

¹SIMMONS, « Generalized thermal J-V characteristic for the electric tunnel effect », (1964).

 $^{^2\}mathrm{Kern}$ et al., « Electrically driven optical antennas », (2015).

est appliquée. L'essor du STM a également permis un meilleur contrôle de l'effet tunnel à l'échelle sub-nanométrique au travers de caractérisations de différentes surfaces et différents matériaux.

Dans notre structure, un électron situé dans une des deux couches métalliques en or va pouvoir passer à travers le gap SiO_2 . Cet effet est illustré figure 3.1. La probabilité selon laquelle l'électron est transmis à travers la barrière suit une loi exponentielle fonction de l'épaisseur et de la hauteur de la barrière d'énergie à franchir.



FIGURE 3.1 – (a) Barrière d'énergie à travers laquelle un électron, initialement au niveau de Fermi, peut être transmis suivant une probabilité T non nulle. Toutes les grandeurs sont définies par rapport au niveau du vide (E=0). (b) Allure de la transmission T associée.

3.2 Profil de la barrière

La diode MIM est structurée suivant l'axe \mathbf{z} (figure 3.1(a)). La barrière de potentiel est invariante suivant les axes \mathbf{x} et \mathbf{y} . La diode est composée de deux réservoirs d'électrons (z < 0 et z > s), séparés pas une couche diélectrique. L'expression du potentiel est la suivante :

$$\varphi(z) = \begin{cases} U_{\rm L} & z < 0\\ \varphi_0 - \frac{z}{s} e \left(V_{\rm app} + \Phi_{\rm L} - \Phi_{\rm R} \right) & 0 < z < s\\ U_{\rm R} & z > s \end{cases}$$
(3.1)

avec $V_{\rm app}$ la différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes, $\varphi_{\rm L/R}$ le travail de sortie de l'électrode de gauche/droite, $\chi_{\rm SiO_2}$ l'affinité électronique du matériau entre les électrodes, $U_{L/R}$ le bas de la bande de conduction de l'électrode de gauche/droite. Dans la configuration étudiée, l'électrode de gauche et l'électrode de droite sont toutes les deux composées d'or, leur travail de sortie est donc le même : $\varphi_{\rm L/R} = \varphi_{\rm Au}$. La hauteur de barrière s'écrit $\varphi_0 = \varphi_{\rm Au} - \chi_{\rm SiO_2}$.

De multiples valeurs sont présentes dans la littérature pour chacun des matériaux étudiés. Celles-ci sont répertoriées dans l'annexe A. Pour une barrière idéale Au/SiO₂/Au, on peut prendre $\varphi_{Au} = 5.1$ eV et $\chi_{SiO_2} = 1.1$ eV, ce qui mène à $\varphi_0 = 4$ eV. Dans la suite, la hauteur de barrière est gardée variable car la présence des couches d'accroche peut modifier les propriétés électriques de la jonction tunnel.

Par ailleurs, un électron proche d'une interface métal/semi-conducteur polarise différemment le diélectrique et la surface du métal. Cet effet résulte en une force image qui va attirer l'électron vers la surface³ et équivaut à une charge opposée qui se trouve à la même distance de l'interface.

³JACKSON, Classical electrodynamics, (1999).

La distance entre l'électron et sa charge image opposée étant 2z, on aboutit à une force qui décroît en $1/(2z)^2$. Intégré de $-\infty$ à z, le potentiel équivalent est donc de la forme -1/4z. L'image de l'électron par la deuxième surface métallique introduit un potentiel de la même forme, cette foisci en -1/4(z - s). Ainsi, l'électron dans la barrière voit son image de chaque côté, mais aussi ses réflexions multiples. Ces effets auront pour conséquence d'abaisser la barrière d'énergie et l'épaisseur effective de la jonction tunnel.

Le potentiel induit par les charges images s'écrit^{4,5,6} :

$$V_{\rm im}(z) = \frac{e}{16\,\pi\,\varepsilon_0} \left[\frac{1}{z} + \frac{1}{s-z} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n\,s+z} + \frac{1}{(n+1)\,s-z} - \frac{2}{n\,s} \right) \right]$$
(3.2)

Il intervient dans la barrière comme un terme additionnel $-\frac{e}{\varepsilon_{im}}V_{im}(z)$. La permittivité vue par les électrons et intervenant dans l'expression des charges images est notée ε_{im} . Les électrons pourraient voir la polarisation du SiO₂ ($\varepsilon_{im} = \varepsilon_{SiO_2} \approx 2$) ou non ($\varepsilon_{im} = 1$) du fait des fines épaisseurs considérées. Les deux cas sont tracés en exemple pour une épaisseur de 1 nm en figure 3.2. Si les électrons ne voient pas la polarisation du SiO₂, la barrière apparaîtra moins épaisse et moins haute.

Cependant cette formule a l'inconvénient de diverger en z = 0 et z = s. Pour pallier cet effet, l'expression totale peut être réécrite en terme de potentiels de surface :

$$\varphi(z) = \frac{e^2}{4 \,\pi \,\varepsilon_0} \times$$

$$\begin{cases} V_{\text{surf}}(z) & z \leq 0\\ \frac{1}{\varepsilon_{\text{im}}} \left[V_{\text{surf}}(z) + V_{\text{surf}}(s-z) + \sum_{n=1}^{\infty} \left[V_{\text{surf}}(n\,s+z) + V_{\text{surf}}\left((n+1)\,s-z\right) + \frac{2}{4\,s\,n} \right] \right] - \frac{z}{s} eV_{\text{app}} & 0 \leq z \leq s \\ V_{\text{surf}}(s-z) & z \geq s \end{cases}$$

avec le potentiel de surface donné par le modèle de Jones-Jennings-Jepsen⁷ :

$$V_{\text{surf}}(z) = \begin{cases} -U_{\text{c}} \left[1 + A \exp\left(B\frac{z}{a_0}\right) \right]^{-1} & z \le 0\\ \frac{1}{4z} \left[\exp\left(-\xi\frac{z}{a_0}\right) - 1 \right] & z \ge 0 \end{cases}$$

Les paramètres utilisés sont : $U_c = 11.1 \text{ eV} - \chi_{\text{SiO}_2}$, $\xi = 1.325$, $A = \frac{4U_c}{\xi} - 1$ et $B = \frac{2U_c}{A}$, similaires à ceux de Chullkov et al.^{8,9}. a_0 est le rayon de Bohr (52.9 pm). Ici, le plan image est supposé exactement à l'interface Au/SiO₂. Dans la littérature il peut être décalé et empiéter de quelques dixièmes de nanomètres sur le gap¹⁰. Il peut être pris en compte simplement en considérant une distance s effective, plus petite que h_{gap} .

⁴SIMMONS, « Generalized thermal J-V characteristic for the electric tunnel effect », (1964).

⁵PITARKE et al., « Tunneling spectroscopy: surface geometry and interface potential effects », (1990).

 $^{^{6}}$ ZUGARRAMURDI et al., « Theoretical study of constant current scanning tunneling spectroscopy in Pb overlayers », (2011).

⁷JONES et al., « Surface barrier in metals: A new model with application to W(001) », (1984).

⁸CHULKOV et al., « Image potential states on metal surfaces: binding energies and wave functions », (1999).

 $^{^{9}}$ Rubén ESTEBAN et al., « A classical treatment of optical tunneling in plasmonic gaps: extending the quantum corrected model to practical situations », (2015).

¹⁰Ibid.



FIGURE 3.2 – Profil de la barrière d'énergie avec charges images multiples non polarisées par le SiO₂ ($\varepsilon_{\rm im} = 1$) et polarisées ($\varepsilon_{\rm im} = 2$). La forme avec les potentiels de surface a été utilisée ici, assurant la continuité de la barrière d'énergie. Les barrières sont représentées jusqu'au bas de la bande de conduction de l'or U_c . La tension appliquée est nulle. La hauteur de barrière est $\varphi_0 = 4$ eV. Son épaisseur est de 1 nm. Dans cet exemple, lorsque les charges ne sont pas polarisées par le SiO₂, la barrière effective à traverser est plus fine de 0.15 nm et plus basse de 0.5 eV.

3.3 Transmission : approximation WKB

L'équation de Schrödinger pour un électron dans la barrière s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}z^2} + \varphi(z)\right]\psi(z) = E_z\,\psi(z) \tag{3.3}$$

où $\psi(z)$ est la fonction d'onde de l'électron, \hbar est la constante de Planck réduite, m est la masse de l'électron, E_z est l'énergie cinétique de l'électron suivant l'axe longitudinal, $\varphi(z)$ est le potentiel total.

Le calcul exact de la transmission nécessite de considérer la propagation d'un paquet d'ondes. Une méthode plus rapide à mettre en œuvre consiste à appliquer l'approximation Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB). Développée en 1926 par ces trois physiciens pour résoudre l'équation de Schrödinger, établie seulement quelques mois plus tôt, elle consiste en une méthode perturbative qui repose sur l'hypothèse que la longueur d'onde de Broglie de l'électron varie lentement dans la barrière tunnel¹¹.

Cette approximation permet d'avoir une expression simple et robuste de la transmission à travers la barrière de potentiel dans le cas d'une barrière peu fine (au moins quelques dixièmes de nanomètres) et de tensions pas trop élevées par rapport à la hauteur de barrière. Elle est répandue et a fait ses preuves dans une multitude de systèmes, notamment pour décrire la conductance des STM et des jonctions MIM^{12,13}, ainsi que pour démontrer leurs propriétés optiques¹⁴.

En supposant une faible variation de la longueur d'onde de $\psi(z)$, la probabilité pour qu'un électron puisse passer à travers une barrière de potentiel de hauteur $\varphi(z)$ est donnée à l'ordre 0

¹¹BOHM, Quantum Theory, (1951).

¹²SIMMONS, « Generalized thermal J-V characteristic for the electric tunnel effect », (1964).

 $^{^{13}{\}rm B\widehat{A}LDEA}$ et al., « Transition voltage spectroscopy in vacuum break junction: The standard tunneling barrier model and beyond », (2012).

¹⁴KERN et al., « Electrically driven optical antennas », (2015).

par :

$$T(E_{\rm z}) = |\psi(z)|^2 = \exp\left[-2 \int_0^s \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \max\left(\varphi(z) - E_{\rm z}, 0\right)} \,\mathrm{d}z\right]$$
(3.4)

La figure 3.3 montre le résultat de ces calculs pour différentes hauteurs de barrière, avec ou sans polarisation.



FIGURE 3.3 – Transmission WKB en fonction de l'épaisseur de la barrière, sans (a) et avec polarisation (b), pour des hauteurs de barrière allant de 1 à 5 eV.

3.4 Calcul du courant tunnel

La connaissance de la transmission $T(E_z)$ par effet tunnel nous permet de calculer le nombre d'électrons par unité de surface qui passent à travers la barrière de potentiel d'une électrode à l'autre :

$$N = \int g(E) f_0(E) v_z T(E_z) dE = \int 2 \frac{d^3k}{(2\pi)^3} f_0(E_k) v_z T(E_z)$$
(3.5)

avec $f_0(E)$ la distribution de Fermi-Dirac des électrons de l'électrode de départ et en notant $E_{\rm F}$ son niveau de Fermi :

$$f_0(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_{\rm F}}{k_{\rm B}T}\right)}$$

Le coefficient 2 est dû à la dégénéres cence de spin des électrons. g(E) dE est la densité d'états électroniques.

Comme $d^3k = dk_x dk_y dk_z = 2\pi k_t dk_t dk_z$, avec k_t la composante du vecteur d'onde d'un électron dans le plan d'invariance : $k_t = k_x + k_y$. Par ailleurs, $v_z dk_z = \frac{1}{\hbar} dE_z$ et $k_t dk_t = \frac{m^*}{\hbar^2} dE_t$, ce qui nous permet de reprendre l'expression de N en isolant la partie tangentielle :

$$N = \frac{2m^*}{(2\pi)^2 \hbar^3} \int dE_z T(E_z) \int dE_t f_0(E_t + E_z)$$

L'intégrale paramétrique sur la composante tangentielle donne :

$$\int dE_t f_0(E_t + E_z) = k_B T \ln \left[1 + \exp\left(\frac{E_F - E_z}{k_B T}\right) \right]$$

Ainsi, la densité de courant net par unité de surface s'écrit :

$$J_{\text{tot}} = -e\left(N_{L \to R} - N_{R \to L}\right) \tag{3.6}$$

$$= \frac{em^*k_{\rm B}T}{2\pi\hbar^3} \int dE_{\rm z} T(E_z) \left(\ln\left[1 + \exp\frac{E_{\rm F,L} - E_{\rm z}}{k_{\rm B}T}\right] - \ln\left[1 + \exp\frac{E_{\rm F,R} - E_{\rm z}}{k_{\rm B}T}\right] \right)$$
(3.7)

En posant $A = \frac{em^*k_{\rm B}T}{2\pi^2\hbar^3}$, on peut la réécrire sous la forme suivante :

$$J_{\text{tot}} = A \int dE_z T(E_z) \ln \left[\frac{1 + \exp \frac{E_{\text{F,L}} - E_z}{k_{\text{B}}T}}{1 + \exp \frac{E_{\text{F,R}} - E_z}{k_{\text{B}}T}} \right]$$
(3.8)

avec $E_{\rm F,R} = E_{\rm F,L} - eV_{\rm app}$

À partir de cette expression, on en déduit la conductance différentielle par unité de surface : $G = \frac{\mathrm{d}J_{\text{tot}}}{\mathrm{dV_{app}}}$. La figure 3.4 présente des conductances calculées à partir de cette méthode à tension nulle, pour différentes hauteurs de barrière et avec/sans polarisation des électrons par le SiO₂.



FIGURE 3.4 – Conductance par unité de surface pour une tension nulle, en fonction de l'épaisseur de la barrière, calculée à partir d'une barrière d'énergie avec charges images multiples non polarisées par le SiO₂ (a) et polarisées (b), une transmission WKB et un courant calculé avec la formule (3.8). Des hauteurs de barrière allant de 1 à 5 eV sont considérées. Les conductances sont tracées en échelle logarithmique, en unité atomique sur l'axe de gauche et en unité SI (S/m^2) sur l'axe de droite de chaque sous-figure. La conductance en unité atomique est obtenue par : $G[ua] = G[SI]/G_0$, avec l'unité de conductance $G_0 = e^2/\hbar = 2.434 \ 10^{-4} \ S/m^2$.

3.5 Évolution en fonction de la tension appliquée

En appliquant une différence de potentiel entre les deux électrodes, le courant tunnel peut suivre différents régimes. La figure 3.5(a) montre une très forte non-linéarité du courant, qui se manifeste pour les tensions les plus grandes en valeur absolue. Pour de faibles tensions, le courant suit une loi linéaire et les contributions dans les deux sens sont comparables. À mesure que l'on augmente le tension, une partie non-linéaire du courant apparaît : une des deux composantes du courant domine sur l'autre car l'électron voit une épaisseur et une hauteur de barrière plus faibles. Le niveau d'énergie de l'électron dans l'électrode d'arrivée sera moins occupé ($E > E_F$), ce qui contribue également à augmenter le courant.

Ces caractéristiques se décomposent en deux régimes distincts :

 effet tunnel direct : ce régime est caractérisé par une épaisseur effective proche de l'épaisseur de barrière. Les niveaux de Fermi sont quasiment alignés. • émission de champ, également appelé régime de Fowler-Nordheim. Ce régime a été identifié en 1928 par R. Fowler et L. Nordheim pour expliquer l'extraction des électrons d'un métal sous un fort champ électrique : il se traduit par une barrière considérablement atténuée du fait de la tension appliquée. L'épaisseur vue par l'électron va fortement dépendre de la tension appliquée. Dans ce cas, la quantité log (J/V_{app}^2) est proportionnelle à $-1/V_{app}$.

La transition entre les deux régimes peut être mise en évidence avec une représentation dite de Fowler-Nordheim (figure 3.5(b)) : la partie décroissante est le domaine d'émission de champ et la partie croissante est le domaine de tunnel direct. On peut voir sur la barrière de potentiel de la figure 3.5(c) une épaisseur traversée moindre dans le cas des plus fortes tensions.



FIGURE 3.5 – Propriétés électriques pour une jonction tunnel avec une épaisseur de barrière s = 1.2 nm et $\varphi_0 = 4$ eV : (a) densité de courant J en fonction de la tension $V_{\rm app}$, (b) représentation de Fowler-Nordheim du courant et (c) allure de la barrière tunnel pour différentes tensions. (ab) Les courbes en pointillés sont le résultat de l'ajustement par l'approximation de Simmons jusqu'à une tension de 1.1 V : $\alpha = 2.4 \times 10^6$, $\beta = 1.4 \times 10^6$ et $\gamma = 3.5 \times 10^5$ (SI). (c) La ligne horizontale représente le niveau de Fermi de l'électrode de gauche : la majeur partie du courant tunnel est réalisée par les électrons avec une énergie proche du niveau de Fermi ($k_{\rm B}T = 25$ meV pour une température de 300 K). L'altitude à laquelle cette ligne croise la barrière de potentiel sera l'épaisseur effectivement vue par les électrons.

Approximation de Simmons

Simmons a démontré que le régime d'effet tunnel direct peut être décomposé suivant un développement polynômial¹⁵ :

 $^{^{15}\}mathrm{Simmons},$ « Low-Voltage Current-Voltage Relationship of Tunnel Junctions », (1963).

$$J(V) = \underbrace{\alpha V}_{J_{\text{lin}}} + \underbrace{\beta V^3 + \gamma V^5 + \dots}_{J_{\text{non-lin}}}$$
(3.9)

La composante α dans la partie linéaire est la pente à l'origine de la courbe J(V) : elle correspond à la conductivité à basse tension G(0V). La figure 3.5 montre un ajustement du courant tunnel dans la partie tunnel direct, s'arrêtant à l'ordre cinq : $J = \alpha V + \beta V^3 + \gamma V^5$. On constate que cette approximation décrit très bien le comportement de la barrière à basse tension jusqu'au point de changement de régime.

3.6 Impact du courant tunnel sur l'indice optique du nanogap

L'effet tunnel étudié dans les sections précédentes va modifier les propriétés du diélectrique et donc du mode qui nous intéresse. On étudie son effet au travers d'un modèle corrigé pour prendre en compte ces effets quantiques (QCM).

3.6.1 Équations de Maxwell

Nous nous intéressons ici aux propriétés électromagnétiques d'un nanogap, indépendamment de la structuration de l'antenne. On considère toujours un guide d'onde métal/isolant/métal, dont l'isolant d'épaisseur s est le lieu d'un courant tunnel de conductance différentielle $G(V_{app}, s)$. L'équation de Maxwell-Ampère dans le système MIM s'écrit :

$$\mathbf{rot} \ \mathbf{H} = \mathbf{J}_{\mathrm{t}} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \tag{3.10}$$

avec $\mathbf{J}_t = J_t \, \mathbf{e}_z$ la densité de surface du courant tunnel qui circule à travers la couche d'isolant.

Dans le domaine fréquentiel, en choisissant la convention $e^{-i\omega t}$, on peut réécrire l'équation sous la forme suivante :

$$\mathbf{rot} \ \mathbf{H}(\omega) = \mathbf{J}_t(\omega, V_{\mathrm{app}}, s) - i\omega \,\varepsilon_0 \,\varepsilon_{\mathrm{SiO}_2}(\omega) \,\mathbf{E}(\omega)$$
(3.11)

avec $\mathbf{E}(\omega) = E(\omega) \mathbf{e}_{\mathbf{z}}.$

La partie dissipative du courant tunnel s'écrit d'après la loi d'Ohm :

$$J_{\rm t}(\omega, V_{\rm app}, s) = s \, \frac{\mathrm{d} \, J_{\rm dc}(V_{\rm app}, s)}{\mathrm{d} \mathrm{U}} \, E(\omega) = s \, G\left(V_{\rm app}, s\right) \, E(\omega) \tag{3.12}$$

Par ailleurs, on peut réécrire l'équation de Maxwell-Ampère avec une constante diélectrique effective :

$$\mathbf{rot} \ \mathbf{H}(\omega) = -i\omega \,\varepsilon_0 \,\varepsilon_{\rm gap}(\omega) E(\omega) \,\mathbf{e}_{\rm z} \tag{3.13}$$

En appliquant les équations (3.11), (3.12) et (3.13), on obtient l'expression de la constante diélectrique effective du gap suivant l'axe z:

$$\varepsilon_{\rm gap}(\omega) = \varepsilon_{\rm SiO_2}(\omega) + i \frac{s}{\omega \,\varepsilon_0} \, G\left(V_{\rm app}, s\right) \tag{3.14}$$

Cette équation locale va se substituer à l'expression de la constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ du SiO₂. Ainsi, l'effet tunnel a pour conséquence l'ajout d'une partie imaginaire à la permittivité intrinsèque. On constate que ce terme additionnel va agir non seulement sur la partie imaginaire de l'indice, mais aussi sur sa partie réelle.

L'équation (3.14) est appliquée dans de nombreux systèmes optoélectroniques, mettant en jeu du graphène¹⁶ par exemple. Elle a été exploitée dans le domaine de la plasmonique par l'équipe

¹⁶YAO et al., « Broad electrical tuning of graphene-loaded plasmonic antennas », (2013).

d'Andreï Borisov, à l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, dans le cadre du modèle QCM, afin d'étudier les propriétés optiques d'un dimère à gap variable et de démontrer les différents modes observés^{17,18}, ainsi qu'à tension variable pour réaliser un contrôle actif de la résonance¹⁹.

3.6.2 Indice optique

Avec la formule (3.14), on peut déterminer l'indice optique du matériau effectif. En notant l'indice $\tilde{n} = n + i\kappa$, on a $\tilde{n}^2 = \varepsilon_{\text{gap}}$. En négligeant la partie imaginaire de la permittivité du SiO₂, on obtient les équations suivantes :

$$\begin{cases} n^2 - \kappa^2 = \varepsilon_{\rm SiO_2} \\ 2 n \kappa = \frac{s}{\omega \varepsilon_0} G \end{cases}$$

 $\operatorname{soit},$

$$\varepsilon_{\rm SiO_2} = n^2 - \left(\frac{G s}{2 n \,\omega \,\varepsilon_0}\right)^2$$

La racine positive du polynôme s'écrit :

$$n^{2} = \frac{\varepsilon_{\rm SiO_{2}}}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \left(\frac{G s}{\omega \varepsilon_{0} \varepsilon_{\rm SiO_{2}}}\right)^{2}} \right)$$
(3.15)

La partie imaginaire de l'indice est donnée par :

$$\kappa^{2} = \frac{\varepsilon_{\rm SiO_{2}}}{2} \left(-1 + \sqrt{1 + \left(\frac{G s}{\omega \varepsilon_{0} \varepsilon_{\rm SiO_{2}}}\right)^{2}} \right)$$
(3.16)

Ainsi, une augmentation de la densité de conductance différentielle G a pour effet une augmentation des parties réelle et imaginaire de l'indice du diélectrique. Cet effet va se répercuter en un décalage de la résonance vers les plus grandes longueurs d'onde accompagné d'un élargissement spectral.

3.7 Impact sur l'indice effectif

À partir de l'expression de la constante diélectrique du gap (3.14) et la conductance de la jonction, on peut étudier l'indice effectif du mode TM dans le guide d'onde. Comme on l'a vu dans le chapitre 2, ce mode est solution de l'équation :

$$f(n_{\text{eff}}) = \frac{k_{\text{z,d}}}{\varepsilon_{\text{gap}}} \left[1 - e^{ik_{\text{z,d}}h} \right] + \frac{k_{\text{z,m}}}{\varepsilon_{\text{m}}} \left[1 + e^{ik_{\text{z,d}}h} \right] = 0$$
(3.17)

Plusieurs méthodes ont été employées pour résoudre cette équation :

- résolution par la méthode de Newton de l'équation (3.17),
- calcul analytique à partir de la formule (2.6) (résolution d'un polynôme) en remplaçant la permittivité du diélectrique ε_d par la permittivité du gap ε_{gap} ,
- simulations RMCA du guide d'onde vertical.

¹⁷Ruben ESTEBAN et al., « Bridging quantum and classical plasmonics with a quantum-corrected model », (2012). ¹⁸SAVAGE et al., « Revealing the quantum regime in tunnelling plasmonics », (2012).

 $^{^{19}\}mathrm{Marinica}$ et al., « Active quantum plasmonics », (2015).

Résolution par la méthode de Newton

La figure 3.6 présente l'indice effectif obtenu à partir de la méthode de Newton pour des hauteurs de barrière allant de 1 à 5 eV et une longueur d'onde fixée à 3 µm. Pour des épaisseurs supérieures à 2 nm, l'indice effectif est identique quelle que soit la hauteur de la barrière tunnel. Pour des épaisseurs plus fines, la partie réelle de l'indice effectif décroît radicalement et sa partie imaginaire augmente. Plus la barrière est haute, plus l'épaisseur à laquelle se produit le rebroussement va être petite. Pour de très fines épaisseurs, on constate que n_{eff} tend vers $\sqrt{\varepsilon_{\text{m}}} = 1.2 + i 20.4$. Cet effet provient du fait que tous les électrons sont transmis (T = 1), la conductance est maximale : le mode ne voit plus le SiO₂. Optiquement parlant il n'y a plus que de l'or. Par ailleurs, la notion même d'un mode propagatif peut être remise en question car la partie imaginaire est beaucoup plus grande que la partie réelle.



FIGURE 3.6 – Parties réelle (a) et imaginaire (b) de l'indice effectif du mode fondamental TM du guide d'onde, perturbé par l'effet tunnel, sans polarisation des charges images par le SiO₂ et pour des hauteurs de barrière allant de 1 à 5 eV. La longueur d'onde est de 3 µm. La ligne horizontale en pointillés désigne la limite vers laquelle tendent les indices effectifs à basses épaisseurs : $\sqrt{\varepsilon_{\rm m}}$. Pour chaque hauteur de barrière, la ligne verticale est la limite en dessous de laquelle la partie réelle devient inférieure à la partie imaginaire. Pour une hauteur de barrière allant de 1 à 5 eV, elles sont respectivement à : 1.01, 0.57, 0.41, 0.31 et 0.25 nm. (c) Valeurs associées de la valeur absolue de la fonction f (équation (3.17)). Les points anguleux sur les figures (a) et (b) sont dus à la séparation du mode en deux : un deuxième mode émerge et diverge vers des parties imaginaires beaucoup plus grandes.

Comparaison des trois méthodes de résolution

J'ai également étudié les propriétés du mode MIM avec les autres méthodes de résolution. Celles-ci sont décrites dans le chapitre 2. La figure 3.7 présente les différents résultats pour une hauteur de barrière de 1 eV. Tout d'abord, toutes les méthodes montrent un excellent accord pour des épaisseurs descendant jusqu'à 0.8 nm, coïncidant avec l'étude classique (G = 0) jusqu'à 1.1 nm. En dessous cette épaisseur, la partie réelle est nettement plus grande que dans la version classique, puis décroît rapidement en dessous de 0.9 nm. Le calcul analytique donne un accord parfait avec la résolution par la méthode de Newton, prouvant ainsi la robustesse de son approximation pour chaque épaisseur. Les deux méthodes se distinguent par les valeurs de l'équation du mode : en effet, la résolution directe permet d'obtenir des erreurs plus faibles (10^{-16} contre 10^{-5} pour la version analytique), mais une telle précision n'est pas nécessaire dans notre cas.



FIGURE 3.7 – Indice effectif obtenu avec les différentes méthodes de résolution pour une hauteur de barrière de 1 eV. (a) Partie réelle, (b) partie imaginaire, (c) leur rapport $\Re(n_{\text{eff}})/\Im(n_{\text{eff}})$ et (d) valeurs associées de la fonction du mode (équation (3.17)). La longueur d'onde est 3 µm. Les figures sont délimitées en deux zones par une ligne verticale grise : la partie à droite correspond à la zone où la partie réelle est supérieure à la partie imaginaire, le mode est certainement propagatif; la partie à gauche correspond à des parties réelles inférieures aux parties imaginaires, le mode n'est plus propagatif. Deux simulations sont présentées, elles sont caractérisées par des épaisseurs d'or différentes : les couches d'or du bas et du haut ont une épaisseur de 200 nm (violet) ou des épaisseurs de 70 et 50 nm respectivement (vert).

Les rapports $\Re(n_{\text{eff}})/\Im(n_{\text{eff}})$ tracés sur la figure 3.7(c) montrent également une décroissance rapide. Partant de 48 pour une épaisseur de 20 nm, il descend jusqu'à 1 à 1 nm, et même 0.1 à 0.75 nm. Pour des rapports inférieurs à 0.1, voire 1, le caractère propagatif du mode peut être remis en cause.

En effet, pour des épaisseurs inférieures à 1 nm, le mode s'atténue de moitié en intensité sur une longueur plus petite que 13 nm (figure 3.8). Sa longueur de propagation va de quelques microns pour des épaisseurs de plus de 3 nm, à 8 nm pour des épaisseurs de quelques dixièmes de nanomètres.

Simulations : influence de l'épaisseur de l'or

Pour des épaisseurs inférieures à 0.8 nm, ces deux méthodes ne donnent pas le même résultat que les simulations. La résolution par simulation nécessite une épaisseur finie des couches d'or.



FIGURE 3.8 – Longueur de propagation du mode associée à l'indice effectif obtenu par résolution directe (méthode de Newton) avec une hauteur de barrière de 1 eV et une longueur d'onde de 3 μm, correspondant à une atténuation de l'intensité transmise par un facteur 2 (-3 dB).

Nous avons constaté un effet de ces épaisseurs sur l'indice effectif. On peut voir sur la figure que la décroissance de sa partie réelle est plus douce et converge vers une partie réelle plus grande, à mesure que l'on réduit les épaisseurs d'or.

La figure 3.9 présente le champ de quelques modes propres du guide d'onde. On constate l'émergence de nouveaux modes caractérisés par la présence de lobes dans les parties métalliques. Pour une épaisseur de 0.8 nm, le mode MIM est toujours parfaitement identifié : un maximum au niveau du gap et une décroissance exponentielle en dehors (courbe bleue). D'autres modes ont une partie imaginaire comparable mais une partie réelle plus faible, créant cet effet de lobes. Lorsqu'on passe à une épaisseur de 0.7 nm, le mode MIM tel qu'on le connaît n'existe plus : tous les modes présentent des lobes en dehors du gap, ce qui explique la dépendance des valeurs obtenues aux épaisseurs de métal. Le champ n'est plus confiné dans le gap, ce qui explique que l'épaisseur du métal va affecter le profil du champ.

Ainsi, pour une barrière de 1 eV, on peut affirmer que le mode MIM que l'on étudie n'existe plus en dessous de 0.8 nm. Cette valeur correspond à un rapport des parties réelle et imaginaire de 0.1. On peut généraliser cette propriété à toutes les hauteurs de barrière : en dessous d'un rapport de 0.1, il n'y a plus de mode MIM car le SiO₂est le lieu d'un effet tunnel trop important.

3.8 Effet sur les spectres des antennes

En prenant en compte la conductance au sein du gap dans les simulations complètes du réseau d'antennes, on constate une évolution du spectre avec la conductance tunnel. La figure 3.10 montre les spectres d'un réseau d'antennes de largeur et période fixées, avec une épaisseur de gap de 0.8, 1.4 et 2 nm et différentes hauteurs de barrière. Pour de grandes barrières, le spectre est identique à celui obtenu en théorie classique. À mesure que l'on diminue la hauteur de barrière, la résonance s'atténue (R_{\min} augmente), s'élargit et se décale sensiblement vers les plus basses longueurs d'onde. En dessous d'une certaine hauteur de barrière, la résonance n'est même plus visible : comparée à la résonance initiale, celle-ci devient plate.

Par ailleurs, précédemment nous avons observé une zone où l'indice effectif est plus grand que celui en théorie classique pour $\varphi = 1 \text{ eV}$: de 1.1 nm à 0.9 nm est aurait donc un décalage vers de



FIGURE 3.9 – Intensité du champ magnétique normalisée des modes propres, associées aux indices effectifs n_{eff} reportés dans la légende : dans le cas d'une épaisseur de 0.8 nm (a) et 0.7 nm (b). Les épaisseurs d'or sont de 200 nm, en haut comme en bas. La structure est symétrique est centrée en z = 0 : le gap SiO₂ se situe au milieu dans chacun des cas.



FIGURE 3.10 – Réflectivité en fonction de la longueur d'onde, avec w = 200 nm et p = 250 nm pour différentes épaisseurs de gap : (a) 0.8 nm, (b) 1.4 nm et (c) 2 nm.

plus grandes longueurs d'onde. Ce décalage n'a pas été observé dans les simulations du MIM. On peut le voir plus en détails sur la figure 3.11 pour une épaisseur de 1 nm. Le mode fondamental est continûment décalé vers les plus basses longueurs d'ondes (l'indice effectif décroît), jusqu'à une hauteur de 1.05 eV à partir de laquelle ce mode n'est plus discernable. Ces caractéristiques sont en contradiction avec ce que l'on a pu observer sur l'indice effectif. Il pourrait y avoir une partie du système que nous n'arrivons pas à exciter dans cette configuration. Dans les calculs théoriques avec une hauteur de barrière de 1 eV, la partie réelle de l'indice effectif devient inférieure à la partie imaginaire pour une épaisseur de 1 nm : ce serait une nouvelle limite à l'existence du mode dans ces conditions.

Selon ces simulations, la conductance semble dégrader le résonateur. Globalement, les résonateurs s'éloignent du couplage critique. En effet, les pertes non-radiatives sont augmentées dans le gap; pour une même géométrie (w, p, h_{gap}) le couplage du résonateur avec l'extérieur est atténué. Dans ces conditions, il faut se demander si le couplage critique peut encore être atteint.



FIGURE 3.11 – Réflectivité en fonction de la longueur d'onde, avec w = 200 nm et p = 250 nm pour un gap de 1 nm. Les traits en pointillés repèrent les différentes résonances, identifiées par les minima des spectres (croix noires). Concernant le mode fondamental TM₁, la résonance n'est plus perceptible à partir d'une hauteur de barrière de 1.05 eV. Notons que le mode fondamental de la fente ($\lambda_{\rm res} \simeq 500$ nm), de par son couplage avec un mode d'ordre élevé dans la cavité, dépend également de la hauteur de barrière. Comme les propriétés du gap se rapprochent de celles d'un métal, plus la conductance est grande, plus ce mode se rapproche du couplage critique.

3.9 Quid du couplage critique?

Par la même méthode que dans le chapitre 2, le couplage critique des antennes en prenant en compte la conductance a été cherché pour ce mode et trouvé à toutes les épaisseurs considérées.

La figure 3.12 présente les paramètres géométriques des solutions satisfaisant la condition de couplage critique. Pour les grandes épaisseurs, on retrouve les mêmes valeurs que dans l'étude classique. En dessous de 2 nm, la largeur d'antennes ainsi que la période et l'espace inter-antennes suivent une décroissance abrupte, ce qui se traduit par un facteur de remplissage nettement plus grand entre 1 et 2 nm. Notamment, la distance inter-antennes requise pour une épaisseur de 1 nm passe de 5 nm dans l'étude classique à 0.3 nm. Bien que le mode soit très peu propagatif en dessous de 1 nm, voire même très différent en dessous de 0.8 nm, on obtient tout de même un couplage critique pour toutes les épaisseurs.

De la même façon que dans l'étude classique, le MIM peut de moins en moins confiner la lumière incidente et la fente d'air verticale assure un stockage intermédiaire. Ces conditions sont d'autant plus difficiles à réaliser avec l'effet tunnel car la largeur d'antenne est extrêmement petite et le facteur de remplissage est très proche de 1.

La figure 3.13 présente les propriétés spectrales issues des spectres des antennes au couplage critique. Comme nous l'avons constaté sur les spectres précédents, cette étude valide un élargissement d'autant plus fort que l'épaisseur est faible, résultant en un facteur de qualité qui s'écroule à des valeurs aux alentours de 5.

Pour des épaisseurs inférieures à 0.8 nm, les largeur de spectre, largeur d'antennes et période ne dépendent plus de l'épaisseur de gap. Comme l'indice effectif du mode dans le gap est égal à celui du métal, on voit en réalité le mode de la fente verticale entre deux barreaux adjacents. Cette fente verticale a une largeur de 0.15 nm, c'est la largeur permettant d'avoir une résonance à 3 µm dans la fente. Cette largeur est extrêmement faible : on a ici un nouveau nanogap auquel il faudrait également appliquer une conductance.



FIGURE 3.12 – Résultat de l'optimisation du réseau d'antennes pour obtenir un couplage critique : (a) largeur d'antennes, (b) période, (c) largeur séparant deux antennes et (d) réflectivité associée en intensité. Les courbes en pointillés sont les résultats de l'étude classique du chapitre 2. Ici, le calcul a été mené jusqu'à des réflectivités inférieures à 10⁻⁶.



FIGURE 3.13 – Propriétés spectrales extraites des spectres au couplage critique : (a) largeur de résonance et (b) facteur de qualité (en rouge), comparées à l'étude classique (en bleu). Les barres d'erreur sont tracées en transparence sur chaque courbe.

Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés électriques de la jonction tunnel ont été étudiées. Différents modèles, tels que les charges images, leur polarisation et l'appoximation WKB ont permis le calcul du courant tunnel total.

L'influence théorique du courant tunnel sur les propriétés optiques a été révélée : une augmentation des pertes altère le mode MIM, affectant la longueur de propagation du mode MIM et réduisant la partie réelle de l'indice effectif. À mesure que l'on diminue la hauteur de barrière, la résonance du mode est considérablement atténuée et tend vers le mode fondamental de la fente vertical.

En comparaison avec le chapitre précédent, le couplage critique est encore plus difficile à atteindre : il nécessite des largeurs beaucoup plus faibles et de grands facteurs de remplissage. Les distances inter-antennes requises sont divisées par dix pour des épaisseurs de 1.2 à 0.6 nm, atteignant des valeurs de l'ordre du dixième de nanomètre. L'effet tunnel, même à tension nulle, complique la réalisation du couplage critique. De tels taux de remplissage deviennent impossibles à réaliser dans notre procédé de fabrication. Cet effet constitue également une limite pour le compromis entre l'exaltation du champ et le courant tunnel.

Dans la suite, nous avons favorisé la réalisation d'un grand nombre de dispositifs reproductibles tout en maximisant le taux de remplissage au vu de notre procédé afin d'avoir des antennes au plus proche du couplage critique. Deuxième partie

Réalisation expérimentale des antennes à nanogap
Chapitre

Fabrication technologique des antennes MIM à nanogap

Sommaire

4.1	Dép	ôt du matériau du gap par Atomic Layer Deposition	65
	4.1.1	Un dépôt séquentiel conforme et auto-limitant $\hfill \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	66
	4.1.2	Préparation du substrat	66
	4.1.3	Rugosité et aspect	67
4.2	Rése	onateurs MIM à nanogap reporté	67
	4.2.1	Préparation du substrat	68
	4.2.2	Report sur un second substrat $\hfill \ldots \hfill $	68
4.3	\mathbf{Stru}	cturation des dispositifs	69
	4.3.1	Des antennes connectées électriquement	69
	4.3.2	Lithographie électronique	69
4.4	Viei	llissement des dispositifs	73
	4.4.1	Vieillissement normal	73
	4.4.2	Encapsulation des antennes	73
4.5	Con	tacts électriques	76
	4.5.1	Isolation électrique	77
	4.5.2	Prise de contacts	78

L es antennes MIM décrites dans les chapitres précédents sont l'empilement d'un miroir d'or, d'une couche de SiO_2 et d'un réseau sub-longueur d'onde. L'originalité de cette structure est l'épaisseur de l'isolant : l'objectif est la réalisation d'un gap ultra-fin, pouvant aller jusqu'à des dimensions sub-nanométriques. Cette ambition technologique nécessite un dépôt uniforme, contrôlé à quelques dixièmes de nanomètres près. Dans un premier temps, je détaillerai la méthode de dépôt utilisée, puis la méthode d'intégration de cette couche dans nos résonateurs, la structuration des dispositifs, la connexion électrique des antennes et l'étude de leur vieillissement.

4.1 Dépôt du matériau du gap par Atomic Layer Deposition

Le dépôt de couches atomiques (Atomic Layer Deposition, ALD) est utilisé depuis quelques années en nanophotonique. Elle consiste en une succession de dépôts mono-atomiques. Initiée en Finlande dans les années 70 dans le cadre de l'épitaxie (ALE), et développée pour répondre aux enjeux de l'industrie des semi-conducteurs, cette technique a été généralisée aux matériaux nonépitaxiés depuis les années 2000. C'est une technique qui permet des dépôts de grande qualité, uniformes et conformes, contrôlés à l'échelle atomique sur de grandes surfaces^{1,2}.

¹LESKELÄ et al., « Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures », (2002).

²GEORGE, « Atomic layer deposition: an overview », (2009).

4.1.1 Un dépôt séquentiel conforme et auto-limitant

Un dépôt par ALD est réalisé sous vide à des températures pouvant aller de 50 à 400°C selon le matériau considéré, à partir de deux précurseurs. Il se décompose en plusieurs cycles, chacun comportant quatre étapes :

- un premier précurseur est envoyé en saturation dans la chambre où se trouve l'échantillon,
- après adsorption du précurseur à la surface de l'échantillon, la chambre est purgée pour évacuer les espèces chimiques en excès,
- un deuxième précurseur est envoyé dans la chambre et réagit avec le premier pour créer une nouvelle surface,
- l'excédant du deuxième précurseur est ensuite évacué par une deuxième purge.

Les précurseurs ne sont pas en contact, ce qui évite toute réaction entre espèces chimiques avant dépôt sur la surface. Ce dépôt met en jeu des réactions de surface, avec des réactifs en excès, ce qui procure à l'ALD un caractère auto-limitant. Il est utilisé sur une plage de températures assurant une vitesse de croissance stable. Une grande conformité a été démontrée sur des structures à très grands rapports d'aspect³ ainsi que sur des surfaces complexes à trois dimensions.

L'ALD peut être réalisé en mode thermique ou en mode assisté par plasma (PEALD). Le mode thermique repose sur les mêmes réactions que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Le PEALD permet d'utiliser des températures plus faibles, d'avoir des dépôts plus rapides et des matériaux plus denses. Les inconvénients de cette méthode sont une moins bonne conformité et la présence de défauts⁴. En comparaison, le mode thermique procure un meilleur contrôle de l'épaisseur et une plus grande conformité, nous assurant ainsi une épaisseur globale plus homogène.

Dans le cadre de ma thèse, on dépose du SiO₂ en mode thermique : la recette est réalisée au C2N par Alan Durnez sur le réacteur ALD Ultratech Fiji 200. Les précurseurs sont à l'état gazeux : le premier est le TDMAS (tris(dimethylamino)silane, $((CH_3)_2 N)_3 SiH)$ et le second est le dioxygène (O₂). Dans ses conditions, chaque cycle dépose une épaisseur de 0.06 nm, correspondant à une couche unique de SiO₂. Dès lors, l'épaisseur déposée est proportionnelle au nombre de cycles. Pour ce dépôt, la température peut être choisie entre 150 et 250°C. Après différents tests, le dépôt montrant le moins de défauts et le moins de court-circuits est celui à 250°.

Cependant, il va de soi que la qualité des premières couches atomiques déposées dépend du substrat. Son nettoyage est donc une étape clé sur laquelle repose en partie la qualité de la couche d'intérêt.

4.1.2 Préparation du substrat

Le substrat utilisé est un wafer d'InP pour faciliter la gravure sélective du substrat par rapport au SiO₂ (et inversement) et procurer une très bonne rugosité (de l'ordre de 0.3 nm). La désoxydation de l'InP se fait par gravure chimique pendant 5 minutes dans de l'acide chlorhydrique 37% dilué à 20% dans de l'eau désionisée, préalablement injectée d'azote gazeux pendant 15 minutes pour en chasser l'oxygène. Cette désoxydation permet de graver la pellicule d'oxyde natif sur la surface de l'InP et d'avoir une rugosité de départ très faible. Cette étape a été optimisée par Claire Deeb. Le dépôt d'ALD se fait immédiatement après afin d'éviter une nouvelle oxydation de la surface.

 $^{^{3}}$ X. CHEN et al., « Atomic layer lithography of wafer-scale nanogap arrays for extreme confinement of electromagnetic waves », (2013).

⁴OVIROH et al., « New development of atomic layer deposition: processes, methods and applications », (2019).

4.1.3 Rugosité et aspect

Dans cette thèse, l'épaisseur du dépôt ALD réalisé est un paramètre variable, allant de 0.6 nm à 20 nm. La surface réalisée a été contrôlée au MEB et topographiée par un microscope à force atomique (AFM) (figure 4.1) : les observations n'ont montré aucun défaut visible. La rugosité RMS trouvée est de 0.3 nm, semblable à la valeur mesurée avant dépôt. De plus, les mesures AFM ont montré une longueur de corrélation de l'ordre de 800 nm pour une épaisseur de 0.6 nm, garantissant des variations douces d'altitude et favorisant la conformité du dépôt.

L'ALD est connu pour ses propriétés de conformité et d'homogénéité. Cependant cette propriété est difficile à observer sur de telles épaisseurs. Comme on a pu le voir dans le chapitre 2, les résonateurs conçus sont très sensibles à l'épaisseur déposée. Cet aspect pourra donc être étudié au sein du système final sur des échantillons de référence (voir chapitre 6).



FIGURE 4.1 – Mesure AFM d'un échantillon d'InP recouvert de 0.6 nm (10 cycles ALD) réalisée par Claire Deeb.

4.2 Résonateurs MIM à nanogap reporté

Dans un premier temps, nous avons réalisé des MIM avec un empilement successif, du bas vers le haut de la structure. Cette étude a montré une grande épaisseur additionnelle d'isolant dans le gap. Nous attribuons cet effet à une oxydation du chrome servant de couche d'accroche sur l'or au cours du dépôt ALD. Les résultats de cette étude sont détaillés dans l'annexe C. Cette étude a montré la nécessité de la couche d'accroche et ses limitations au cours de son passage dans la chambre ALD.

Afin de limiter l'oxydation de la couche d'accroche, nous avons exploité une technique communément utilisée dans le cadre des couches semi-conductrices épitaxiées^{5,6} : le report de la "couche active" sur un nouveau substrat appelé substrat hôte. On réalise dans un premier temps l'ALD sur un substrat d'InP désoxydé comme précédemment, puis on dépose 1 nm de chrome et 70 nm d'or : ceci constituera le miroir arrière de ces nouvelles structures. Après collage sur le substrat hôte, une gravure de l'InP avec une solution d'acide chlorhydrique 37% permet de dévoiler la couche active, ici le SiO₂ par ALD.

 $^{^5 \}rm Elfatim, « Étude et réalisation de Transistors Bipolaires à Hétérojonction InP/GaAsSb/InP reportés sur substrat hôte pour application à la puissance », (2008).$

⁶VERDUN, « Photodétecteurs InGaAs nanostructurés pour l'imagerie infrarouge », (2016).

4.2.1 Préparation du substrat

La préparation du premier substrat, InP, se fait de la même façon que précédemment. On réalise ensuite le SiO₂ par ALD et le dépôt du miroir arrière par évaporation, la charge étant localement chauffée par un faisceau d'électrons. La couche d'or a une épaisseur de 70 nm de façon à ce que le matériau soit opaque à la lumière (supérieure à l'épaisseur de peau, 25 nm dans l'infrarouge). Une fine couche d'accroche métallique est déposée avant l'or, directement sur le SiO₂. La couche d'accroche est employée pour favoriser l'adhésion entre le SiO₂ et l'or : les métaux communément utilisés sont le chrome et le titane. Au cours de ma thèse, j'ai favorisé le chrome car ce matériau permet une plus grande résonance dans le régime de sous-couplage dans le domaine moyen infrarouge (voir chapitre 2). Afin de ne pas altérer les propriétés électromagnétiques du MIM, on choisit une épaisseur très faible : 1 nm. Le chrome est déposé à une vitesse de 0.2 nm/s pour assurer une couche uniforme. Après le dépôt d'or, une couche de 10 nm de titane est ajoutée pour favoriser le collage par la suite.

4.2.2 Report sur un second substrat

Une grande variété de techniques de report a été développée au fil des années. Parmi elles, les techniques les plus répandues à la salle blanche du C2N à Marcoussis sont le collage Ormostamp et le collage BCB.

Le collage Ormostamp se fait par réticulation d'une résine photosensible (de type Ormostamp) à la lumière UV et à température ambiante, sur un substrat en pyrex. Cette méthode a été proposée par Andrea Cattoni et utilisée lors de la thèse de Michaël Verdun⁷. Cette technique a l'avantage de se faire à température ambiante et est rapide à mettre en œuvre. Cependant, elle est limitée par la tenue de la résine à température élevée : à plus de 150°C, des déformations voire des craquelures sont attendues du fait que la résine relâche les contraintes thermiques. Or, la résine employée en lithographie électronique nécessite un recuit à 160°C pendant 15 min.

Un collage adhésif par réticulation d'un polymère de type benzocyclobutène (BCB, figure 4.2) a également été développé au C2N par Fabrice Raineri⁸. Le BCB 3022-35 est dilué avec du mésitylène dans les proportions 2 : 1.5 et déposé sur le substrat hôte avec une seringue équipée d'un filtre à particules PTFE. L'épaisseur obtenue est d'environ 500 nm avec une enduction à 5000 tr/min pendant 30 s. Après recuit pendant 15 min à 80°C, on colle l'échantillon au substrat hôte par application d'une pression mécanique sur une machine de collage (bonder MICROTECH Süsse) : l'ensemble est porté à 150°C, une pression d'environ 500 N/cm² est appliquée sur l'échantillon puis le tout est porté à 300°C pendant 30 min pour polymériser le BCB. C'est la phase haute température du procédé. D'une part, la polymérisation et la planéité du BCB procurent une forte adhésion de la couche reportée, et d'autre part, ce collage a l'avantage d'avoir une grande reproductibilité grâce à une machine adaptée et automatisée. Tous les échantillons étudiés par la suite sont réalisés à partir de ce collage.

Retrait du premier substrat

Pour finir, on retire le premier substrat (InP) dans une solution d'acide chlorhydrique 37%: seul l'InP est gravé, avec une vitesse de gravure d'environ 6 µm/min. Cette étape est suivie d'une désoxydation dans une solution d'acide chlorhydrique 37% dilué à 20% pour s'assurer que tout reste d'oxyde d'InP ait été retiré. La figure 4.3 montre un échantillon de 1.2 cm de côté reporté et gravé. La surface ne présente ni bulle ni trou : elle apparaît homogène optiquement.

⁷VERDUN, « Photodétecteurs InGaAs nanostructurés pour l'imagerie infrarouge », (2016).

⁸KARLE et al., « Heterogeneous integration and precise alignment of InP-based photonic crystal lasers to complementary metal-oxide semiconductor fabricated silicon-on-insulator wire waveguides », (2010).



FIGURE 4.2 – Représentation des étapes du report sur un substrat hôte en silicium par collage adhésif BCB et du retrait du premier substrat en InP.



FIGURE 4.3 – Photographie d'un échantillon après retrait du substrat InP et désoxydation de la surface. La couleur bleue irisée du substrat hôte provient du BCB.

4.3 Structuration des dispositifs

Chaque dispositif réalisé dans cette thèse consiste en plusieurs centaines d'antennes identiques, remplissant un carré de 150 μ m de côté et connectées entre elles afin de pouvoir les alimenter électriquement (figure 4.4). Une fois que la couche d'isolant SiO₂ est dévoilée, on réalise les barreaux métalliques et leur interconnexion.

4.3.1 Des antennes connectées électriquement

La surface supplémentaire requise pour connecter les antennes ne doit pas engendrer de courant tunnel parasite : sa géométrie est choisie de façon à être négligeable par rapport à la surface totale occupée par les MIM. Néanmoins, dans les conditions de mesure en quatre fils, les pointes de mesure nécessitent des pads de contact de largeur supérieure à 50 µm. C'est pourquoi on déporte le contact en interposant entre la surface du gap SiO₂ et le pad de contact une couche épaisse d'isolant. De cette façon, chaque dispositif, composé de quelques centaines d'antennes identiques, va pouvoir être alimenté indépendamment des autres et on pourra considérer que la totalité du courant passe dans les antennes.

4.3.2 Lithographie électronique

Les antennes et leur interconnexion sont réalisées au cours d'une même lithographie électronique. La succession des étapes est présentée en figure 4.5. L'interconnexion est réalisée au moyen d'une barre transversale et une languette est rajoutée au milieu pour connecter le système au



FIGURE 4.4 – Schéma d'un dispositif composé d'antennes identiques, connectées entre elles et contactées par un pad supérieur déporté, isolé du métal inférieur avec un isolant épais (bleu clair).

pad de contact. L'exposition est réalisée dans le masqueur électronique Raith EBPG 5000+ du C2N. Cet appareil a une résolution de l'ordre du nanomètre. Cette résolution est limitée par les fluctuations du faisceau d'électrons.

La résine utilisée est la PMMA-A3. Cette résine électrosensible est déposée avec une vitesse d'enduction de 2000 tr/min, qui correspond à une épaisseur de 200 nm et est recuite pendant 15 min à 160°. C'est une résine positive : les parties que l'on expose au faisceau d'électrons vont devenir solubles dans un certain développeur.

Un algorithme de correction des effets de proximités (PEC) est utilisé pour corriger les effets de sur-dose locale dus à la densité du motif. Il subdivisionne le dessin en un grand nombre de souschamps ayant chacun un coefficient qui sera appliqué à la dose nominale demandée. Ce coefficient est inférieur à 1 au centre d'un dispositif et supérieur à 1 aux extrémités. L'ordre dans lequel les sous-champs sont insolés est également important. Afin d'éviter des allers-retours dans les valeurs de doses et garantir une bonne stabilité de la fréquence du faisceau, on cherche à minimiser le nombre de changements de doses. Ce mode permet également d'éviter un décalage au cours de l'insolation et d'assurer la meilleure homogénéité des dimensions dans un même dispositif en réalisant un grand nombre de déflexions du faisceau.

Après un test de dose, la dose globale optimale obtenue est de $400 \ \mu C/cm^2$. Cette dose permet d'obtenir des réseaux reproductibles pour des largeurs de plus de 80 nm et des espaces interantennes de plus de 70 nm. Le courant appliqué au faisceau d'électrons est de 4 nA. La résolution du dessin est de 5 nm. Tous ces paramètres sont un compromis entre le temps d'insolation et la reproductibilité de la géométrie des antennes.

Après insolation, la résine est développée 80 s dans une solution de MIBK diluée dans l'isopropanol (aux proportions 1 pour 3).

Métallisation et lift-off

La métallisation est composée de deux métaux : de même que pour le miroir arrière, on utilise une couche d'accroche (1 nm de chrome) et 50 nm d'or. Cette épaisseur est inférieure à celle utilisée pour le miroir arrière afin de favoriser le décollage du métal déposé sur la résine (lift-off) et reste suffisante pour avoir des barreaux opaques. Le lift-off est réalisé dans du trichloroéthylène chauffé à 80°. Un léger bain d'ultrasons de quelques secondes permet de casser les collerettes provenant du métal déposé sur les flancs verticaux de la résine. Le résultat final après lift-off est présenté en figure 4.6. Les premières réalisations ont montré des discontinuités dans les antennes, voire des coupures intempestives : cet aspect a été résolu pour garantir une connexion parfaite et un contact





FIGURE 4.5 – Représentation des étapes de fabrication des barreaux métalliques et de leur connexion.



FIGURE 4.6 – (a) Photographie prise sous loupe binoculaire d'un échantillon avec 2.1 nm de SiO₂ (35 cycles ALD) après structuration des dispositifs. Les dispositifs MIM sont dans la partie supérieure de l'échantillon. Les diodes sont dans la partie inférieure. (b) Photographie d'un dispositif MIM au MEB, montrant l'interconnexion des antennes et la languette de contact. (c) Photographie prise au MEB présentant quatre antennes de largeur 225 ± 3 nm et de période 350 nm.

Extraction des largeurs de MIM

Les largeurs des antennes ont été déduites par traitement d'images. Une fois les images acquises au MEB, on isole les contours des antennes. Les filtres de détection de contour tels que les filtres de dérivation de type Prewitt ou Sobel se sont montrés inefficaces du fait du bruit présent dans les images et des grains dans les barreaux d'or. Après avoir exclu grossièrement les zones inintéressantes, tels que des défauts à l'intérieur des MIM et entre les MIM, et lissé l'image au moyen d'un filtre gaussien, j'ajuste le contraste global. Les antennes sont toujours orientées verticalement. Pour chaque ligne, j'identifie les endroits où le niveau de luminosité change brusquement. Une fois les contours obtenus, j'extrais les largeurs et périodes de chaque image. Cette méthode permet d'avoir une statistique fiable et de s'approcher au mieux de la distribution des largeurs des antennes. La lecture de la barre d'échelle est faite automatiquement de façon à éviter toute erreur supplémentaire.

La figure 4.7 montre trois photographies MEB prises à différents endroits sur un même dispositif, les contours respectifs des MIM et les statistiques obtenues sur la largeur. On constate une très bonne homogénéité de la largeur sur un même dispositif. Les fluctuations sont comparables à la résolution demandée lors de la lithographie électronique.



FIGURE 4.7 – Trois photographies d'un même dispositif : au centre (a), en bas à gauche (b) et en haut à droite (c). Les contours (d-f) extraits de chaque image reproduisent parfaitement les bords des antennes. Les trous correspondent à des zones exclues à cause d'un contraste insuffisant ou de la présence d'un défaut. Les histogrammes correspondants résultent de l'ensemble des valeurs issues de la différence des abscisses des contours (g-i).

4.4 Vieillissement des dispositifs

Les dispositifs ainsi structurés après ces étapes sont optiquement fonctionnels : nous avons étudié leurs propriétés optiques avant de les connecter électriquement. Au cours de ces mesures, nous avons constaté un vieillissement apparaissant quelques jours seulement après leur fabrication.

4.4.1 Vieillissement normal

Toutes les structures ont montré un décalage spectral après seulement quelques jours d'existence, quelle que soit l'épaisseur initiale. Ce décalage est toujours dans le même sens : c'est un décalage vers de plus basses longueurs d'onde, pouvant être interprété comme un épaississement de l'isolant formant la cavité. La figure 4.8 présente le décalage en longueur d'onde observé dans le cas d'un échantillon avec une épaisseur de gap de 2.1 nm ainsi que l'épaisseur optique permettant l'ajustement de tous les spectres. Après une semaine, on constate déjà un décalage en longueur d'onde, qui change également l'épaisseur optique de la cavité : elle passe de 2.1 à 2.3 nm, puis 2.6 après deux semaines. L'épaisseur passe à 8 nm après seulement deux mois et demi. Le résonateur n'a plus rien à voir avec celui qu'il était au début, son épaisseur caractéristique a été multipliée par quatre en moins de trois mois.

Cette épaisseur supplémentaire pourrait provenir des couches d'accroche : elles peuvent s'oxyder au cours du temps. Cependant, l'oxyde de chrome est très peu connu et très peu utilisé en photonique. S'il s'agit du Cr_2O_3 , son indice optique irait de 1.9 à 2.2⁹ et il serait associé à un matériau encore plus épais.



FIGURE 4.8 – (a) Longueur d'onde de résonance en fonction du temps pour les populations d'un échantillon avec $h_{\text{gap}} = 2.1 \text{ nm.}$ (b) Épaisseur résultant de l'ajustement par les simulations pour chaque date. Cette épaisseur serait celle d'un seul matériau ayant pour indice celui du SiO₂.

4.4.2 Encapsulation des antennes

Si ce vieillissement provient effectivement d'une oxydation, alors il serait possible de figer le système en recouvrant les antennes d'un matériau imperméable à l'oxygène. C'est ce qui a été réalisé : différents matériaux ont été testés sur des échantillons similaires, et leur évolution a été comparée dans le temps. Les matériaux étudiés devaient être transparent dans le moyen infrarouge. Nous avons choisi de nous limiter à un dépôt par pulvérisation cathodique pour éviter tout

 $^{^{9}}$ AL-KUHAILI et al., « Optical properties of chromium oxide thin films deposited by electron-beam evaporation », (2007).

effet thermique qui pourrait amplifier l'oxydation du chrome. Les matériaux disponibles étaient les suivants : SiO_2 , SiC et Si_3N_4 (appelé également SiN_x car il n'est pas dans les proportions stœchiométriques).



FIGURE 4.9 – (a) Schéma représentant l'encapsulation des antennes. (b) Photographie MEB en coupe de la structure.

L'épaisseur déposée doit être nettement supérieure à l'épaisseur $h_{Au} + h_{Cr}$ afin de garantir une couverture continue et totale de la surface (figure 4.9). Elle doit être suffisante pour empêcher l'oxygène venant de l'extérieur de passer à travers. Il n'y a pas d'intérêt à avoir une très grande épaisseur non plus car celle-ci va introduire des modes de Fabry-Perot (FP) interférant avec le mode MIM. Dans le cas d'une interférence destructive de l'onde incidente, ce mode entre en compétition avec le mode MIM des antennes. Cette interférence est réalisée pour les épaisseurs suivantes :

$$h_{\rm encap} = \left(m + \frac{1}{2}\right) \frac{\lambda}{2 \ n_{\rm encap}} \tag{4.1}$$

avec m l'ordre du mode FP et n_{encap} l'indice optique du matériau d'encapsulation.

Le SiO₂ n'est pas un bon candidat car il risque de contenir des atomes d'oxygène supplémentaires, pouvant accéder plus facilement aux couches de chrome. Le SiN_x et le SiC semblent plus appropriés.

La carte de réflectivité spectrale obtenue par simulations en fonction de l'épaisseur d'encapsulation est présentée pour chacun des deux matériaux en figure 4.10. L'indice du SiC est plus grand que celui du SiN_x , ce qui a pour effet un plus grand couplage avec le mode des antennes, menant jusqu'à l'émergence d'un anti-croisement.

Les trois matériaux ont été testés pour valider chaque indice optique et les propriétés d'imperméabilité de l'oxygène (figure 4.11). L'épaisseur de SiC déposée a conduit à un fort couplage avec le mode MIM, divisant la lorentzienne initiale en une combinaison de deux résonances élargies. L'indice du SiO₂ étant beaucoup moins important, cet effet ne modifie que faiblement le spectre : la réflectivité est un peu plus faible dans le cas des plus basses longueurs d'onde. Le SiN_x testé ne modifie pas les propriétés spectrales, notamment parce que l'épaisseur déposée est nettement plus faible.

Il est intéressant de noter que le couplage avec le mode FP vertical peut permettre d'améliorer les résonances, voire même de réaliser un couplage critique avec l'onde incidente. L'élargissement par couplage fort pourrait être exploité dans un autre cadre afin de réaliser une absorption large bande.

Vieillissement des échantillons encapsulés

Ces échantillons ont été mesurés pendant plus de 4 mois. Ils présentent les caractéristiques suivantes :

- référence (échantillon 85232) : une épaisseur additionnelle de 5 nm a été observée au bout de 5 mois, avec une croissance linéaire sur les deux premiers mois et une vitesse de 0.4 nm par mois;
- SiO₂ (échantillon 8522) : cet échantillon a gagné 1 nm en 5 mois, de façon linéaire, soit 0.2 nm par mois;
- SiC et SiN_x (échantillons 85231 et 85233) figure 4.12) : tous deux restent constants pendant au moins 45 jours et 23 jours respectivement. Au-delà, une mesure à 5 et 4 mois environ a montré une légère modification de la valeur de l'épaisseur estimée.

Une légère évolution de l'épaisseur estimée a été observée entre la première mesure (avant encapsulation) et la mesure juste après encapsulation. Elle pourrait être expliquée par une incertitude sur l'indice des nouveaux matériaux mis en jeu.

L'encapsulation résultant de cette étude est un compromis entre la perméabilité du matériau et les modes FP verticaux : nous avons opté pour une épaisseur de 150 nm de SiN_x , permettant une conservation des propriétés spectrales, sans introduction de mode supplémentaire, et une protection des antennes contre l'oxygène environnant.

Sur les dispositifs connectés, cette encapsulation n'est pas sur tout l'échantillon. Elle pourrait servir par la même occasion d'isolant, mais elle requerrait une gravure au niveau de la languette pour la connecter. Pour ne pas risquer d'endommager l'or par une potentielle sur-gravure ou de rajouter une couche d'arrêt, nous avons choisi de structurer cette couche. On la dépose uniquement sur les antennes avec un masque de lithographie UV constitué de larges barres transversales.



FIGURE 4.10 – Effet de l'indice du matériau d'encapsulation sur la réflectivité totale pour la géométrie suivante : w = 202 nm, p = 450 nm, $h_{\text{gap}} = 2.1 \text{ nm}$ et $h_{\text{Cr}} = 1 \text{ nm}$. Réflectivité en fonction de la longueur d'onde et de l'épaisseur h_{encap} . (a) Cas du SiN_x : l'indice de réfraction est 1.95. (b) Cas du SiC : l'indice de réfraction est 2.65. L'indice pris pour le SiO₂ est celui avec le résonateur à 2.84 µm, augmentant l'absorption totale dans le cas du SiC.



FIGURE 4.11 – (a) Spectres expérimentaux d'un échantillon avec les paramètres suivants : $h_{\text{gap}} = 2.1 \text{ nm}, h_{\text{Cr}} = 1 \text{ nm}$ et p = 450 nm. (b) Même échantillon avec 370 nm de SiC. (c) Échantillon similaire ($\Delta w < 5 \text{ nm}$ pour chaque dispositif), recouvert de 300 nm de SiO₂. (d) Échantillon similaire recouvert de 150 nm de SiN_x.

Le procédé utilisé pour déposer un diélectrique structuré par lithographie optique a été développé par Christophe Dupuis. La résine employée est l'AZnLOF-2070, enduite à une vitesse de 2000 tr/min pendant 30 s. L'épaisseur de la résine est de 5.7 µm. Elle est tout d'abord recuite pendant 90 s à 105°. On expose la résine avec le masque optique pendant 34 s. Puis on inverse par recuit pendant 90 s à 105°. On développe la résine non-exposée dans le développeur MF26 pendant 90 s. Ainsi, un profil en casquette est créé, avec un surplomb de 1.4 µm pour ne pas avoir de dépôt de diélectrique sur les flancs de la résine, qui aurait pour conséquence de laisser des collerettes après lift-off. Un plasma d'oxygène est appliqué pour enlever les résidus de résine. Après pulvérisation de 150 nm de SiN_x, on procède au lift-off de la résine dans du diméthylsulfoxyde (DMSO).

4.5 Contacts électriques

Par la suite, on réalise le contact électrique de chaque dispositif. Ce contact se fait en deux temps : la structuration de l'isolant épais et la structuration des pads de contacts qui connectent la languette réalisée précédemment. Après différents tests en lithographie électronique, nous avons choisi de réaliser ces structurations en lithographie optique pour sa rapidité de mise en œuvre et la répétitivité de la réalisation. La résolution est plus faible (de l'ordre du micron) et l'alignement moins précis, mais suffisent à une bonne réalisation des contacts.



FIGURE 4.12 – Caractéristiques temporelles des échantillons encapsulés ($h_{gap} = 2.1 \text{ nm}, h_{Cr} = 1 \text{ nm}$ et p = 450 nm). (a-b) Échantillon avec 370 nm de SiC. (c-d) Échantillon similaire avec 150 nm de SiN_x. (a-c) Longueur d'onde de résonance. (b-d) Épaisseur obtenue par simulations. Dans chaque cas, l'échantillon est terminé à t=0, mesuré puis encapsulé et re-mesuré dans la même journée. Les courbes ont été prolongées à t<0 pour faciliter la lecture des valeurs. Une droite verticale met en évidence le jour t=0.

4.5.1 Isolation électrique

L'isolation est en réalité commune à toute une ligne de dispositifs : de la même façon que pour l'encapsulation, on réalise de larges barres transversales par lithographie UV. On remplace le SiN_x par du SiO_2 . L'épaisseur déposée est de 150 nm pour avoir une isolation électrique suffisante. Les photographies de la figure 4.13 présentent le résultat après lift-off : on se retrouve avec l'encapsulation sur les antennes et l'isolation électrique en bas, à cheval sur le languette de contact.



FIGURE 4.13 – (a-b) Photographies optiques d'une série de dispositifs encapsulés par du SiN_x et isolés par du SiO_2 .



FIGURE 4.14 – Photographies d'un dispositif après contact : (a) photographie au microscope optique et (b) photographie MEB. La languette n'est pas vraiment rectangulaire à cause d'une limite de résolution au cours de la lithographie UV. Cependant, des mesures électriques ont validé la bonne connexion des antennes.

4.5.2 Prise de contacts

Les contacts sont des plots carrés de 80 μ m de côté avec une languette vers le haut, de taille 3 μ m par 10 μ m. Ils sont réalisés en lithographie UV avec une résine inversible de type AZ-5214-E. Après développement dans une solution d'AZ-826-MIF, on réalise la métallisation. Le dépôt du contact est composé de 20 nm de titane et de 200 nm d'or pour assurer la continuité de cette couche en bordure du SiO₂ et avoir un contact résistant à de multiples poses de la pointe de mesure.

Il nous reste maintenant à contacter électriquement le miroir arrière des dispositifs. Cette étape est faite sur une extrémité de l'échantillon par une gravure RIE du SiO_2 avec un plasma SF_6 , à travers un masque en AZ-5214-E et jusqu'au miroir d'or. Une métallisation de 20 nm de titane et de 200 nm d'or, ainsi qu'un lift-off permettent d'obtenir un échantillon avec des dispositifs entièrement connectés (figure 4.14).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé toutes les étapes de fabrication et le développement technologique permettant d'aboutir à un ensemble de MIM à nanogap connectés électriquement. Le transfert de substrat a permis d'éviter l'oxydation de la couche d'accroche au cours du dépôt ALD comme on le verra dans les caractéristiques optiques au chapitre 6. Les paramètres de la lithographie électronique ont été optimisés pour réaliser un ensemble de dispositifs connectés indépendamment les uns des autres. Leur encapsulation permet une stabilité des propriétés optiques dans le temps et prévient l'oxydation des couches d'accroche. Une étape d'isolation et une étape de prise de contact ont été rajoutées pour adapter la connexion électrique des structures. Ce procédé a été réitéré pour tout un ensemble d'épaisseurs différentes de gap SiO₂.

Troisième partie

Propriétés optiques et électriques des antennes réalisées

Chapitre

5

Caractérisations électriques des MIM fabriqués

Sommaire

5.1	Mét	hode d'étude		
5.2	\mathbf{Cho}	Choix de la tension d'étude 8		
5.3	Bilan de l'échantillon 11451 (1.5 nm de SiO_2)			
5.4	Bila	n électrique de tous les échantillons		
	5.4.1	Allure en fonction du rapport périmètre-surface		
	5.4.2	Ajustement des propriétés électriques		
5.5	Con	nparaison avec des diodes simples		
5.6	5 Tri des dispositifs			

L e procédé de fabrication décrit dans le chapitre précédent est réalisé sur une variété d'échantillons ayant pour gap du SiO_2 d'épaisseur allant de 0.9 à 3 nm. Les mesures électriques ont pour but de valider l'effet tunnel et d'en extraire les propriétés de la barrière de potentiel : hauteur et épaisseur.

5.1 Méthode d'étude

Les échantillons sont réalisés avec une couche d'accroche de 1 nm de chrome de chaque côté du SiO₂. Chaque dispositif est mesuré individuellement et de façon automatique sur un banc de mesures sous pointes sans éclairement. L'électrode arrière du MIM (plan métallique du bas) est connectée avec la face arrière de l'échantillon. On applique une différence de potentiel entre les plans métalliques continu (miroir) et structuré (barreaux + barre d'interconnexion + languette) du dispositif et on mesure le courant.

Un exemple de caractéristique du courant en fonction de la tension est présenté figure 5.1. Le courant tunnel est décomposé suivant le développement polynomial de l'approximation de Simmons, décrite dans le chapitre 3^1 :

$$I(V) = \underbrace{\alpha V}_{I_1} + \underbrace{\beta V^3}_{I_3} + \underbrace{\gamma V^5}_{I_5}$$
(5.1)

 I_1 , I_3 et I_5 sont les parties de courant à chaque ordre du développement polynomial. Pour la gamme de tensions étudiées, le développement au cinquième ordre suffit à ajuster nos données. En effet, le terme γV^5 est généralement assez faible dans les gammes de tensions étudiées : dans l'exemple de la figure 5.1, ce terme est inférieur au dixième du courant total maximum. L'incertitude associée à cette grandeur est trop forte pour pouvoir interpréter son comportement. Notre analyse portera uniquement sur les termes en α et β .

Les mesures sont réalisées sur un intervalle $[V_{\min}; V_{\max}]$, avec $V_{\min} = -V_{\max}$. Elles sont composées de quatre branches successives, réalisées dans l'ordre suivant : de 0 à V_{\max} , de V_{\max} à 0, de 0 à V_{\min} , et de V_{\min} à 0. Cette procédure permet d'éliminer les dispositifs manifestant une

¹SIMMONS, « Low-Voltage Current-Voltage Relationship of Tunnel Junctions », (1963).

hystérésis (présence de charges mobiles) et d'avoir des variations monotones au sein d'une même branche entre une tension mesurée et la suivante. Chaque branche de mesure est étudiée séparément. Les tensions maximales sont choisies de telle sorte à observer la non-linéarité du courant, tout en évitant d'atteindre la tension de claquage du matériau, qui endommagerait définitivement le dispositif. Le champ de claquage définit une valeur maximale de la tension applicable, qui à son tour définit un courant maximal. L'ensemble définit une limite forte à l'action de la commande électrique de ces antennes. On étudie cette limite dans un premier temps.



FIGURE 5.1 – (a) Schéma des connexions électriques de la structure avec deux coupes : au niveau des barreaux et au niveau du pad de contact. La tension est appliquée entre le pad de contact (partie haute du MIM) et le contact arrière de l'échantillon (partie basse du MIM). (b) Caractéristique électrique du courant tunnel du dispositif MIM n°11 de l'échantillon 11451 avec $h_{\rm gap} = 1.5$ nm, $h_{\rm Cr} = 1$ nm, w = 112 nm et p = 400 nm. En bleu : partie linéaire du courant, αV , avec $\alpha = 7.22 \times 10^{-4} \, \text{AV}^{-1}$. En rouge : composante βV^3 , avec $\beta = 9.19 \times 10^{-3} \, \text{AV}^{-3}$. En jaune : γV^5 , avec $\gamma = 5.71 \times 10^{-3} \, \text{AV}^{-5}$. Seules les deux premières parties de la mesure, allant de 0 à 0.4 V et de 0.4 à 0 V, sont présentées ici.

5.2 Choix de la tension d'étude

La tension maximale choisie dans les mesures a été soigneusement testée afin d'éviter d'endommager la majeure partie des dispositifs. En commençant par une mesure de -20 à +20 mV, puis en augmentant graduellement la tension maximale (un facteur entre 2 et 3 est appliqué d'une mesure à la suivante) sur une petite partie des dispositifs. Si les dispositifs n'ont pas été endommagés au cours de la mesure, la totalité des dispositifs est mesurée sur cet intervalle de tensions. Puis ainsi de suite jusqu'à observer une partie non-linéaire dans le courant.

Au cours des mesures, certains dispositifs ont présenté des discontinuités pour des tensions variées. Ces discontinuités se sont avérées irréversibles. Une hypothèse serait l'altération du matériau isolant dans le dispositif : au-delà d'une certaine tension, associée au champ disruptif (aussi appelé champ de claquage), les liaisons chimiques sont rompues. Il n'y a plus de matériau et le dispositif devient définitivement conducteur. Il est probable que ces claquages n'apparaissent qu'aux lieux de faiblesse du diélectrique et qu'un dépôt carbonné soit formé au cours du claquage. Des transitions finies ont également été observées : à une certaine tension, le courant passe à une valeur plus élevée, mais continue une progression non-linéaire de type tunnel. Celles-ci ne sont pas détaillées ici.



FIGURE 5.2 – (a) Caractéristique courant-tension d'un dispositif de type diode ($a = 33.3 \,\mu$ m, $b = 11.1 \,\mu$ m) qui atteint sa tension de claquage entre 950 et 1000 mV (échantillon 8041, $h_{gap} = 0.9 \,\mathrm{nm}$, $h_{Cr} = 1 \,\mathrm{nm}$, dispositif n°12). (b) Distribution des tensions de claquage pour l'ensemble des dispositifs (diodes et MIM) et ajustement par deux gaussiennes centrées à 433 mV et à 967 mV. Sur cet échantillon, 80% des dispositifs ne claquent pas pour des tensions comprises entre -1 et +1 V.

Différents champs disruptifs ont été observés au cours des mesures. La figure 5.2(a) présente un exemple de caractéristique obtenue : le courant ressemble à un courant tunnel de 0 à 0.95 V, puis montre une résistance constante de 10 Ω . On définit la tension de claquage par la tension à partir de laquelle le courant n'est plus non-linéaire. La figure 5.2(b) présente la distribution des tensions de claquage de l'échantillon 11451, avec $h_{gap} = 0.9$ nm et $h_{Cr} = 1$ nm. Sur cet échantillon et pour une mesure entre -1 V et 1 V, 20% des dispositifs ont claqué, formant deux populations avec des champs disruptifs de 4.8 et 10.8 MV/cm. Les dispositifs restants n'ont pas été endommagés : leur champ disruptif est donc plus grand que 11 MV/cm.

Dans la littérature, les films fins de SiO₂ sont caractérisés par de grands champs disruptifs, aux alentours de 6.5 MV/cm pour des films de quelques dizaines de nanomètres^{2,3}, et pouvant aller jusqu'à 10 MV/cm voire 15 MV/cm pour des films de quelques nanomètres déposés par ALD à des températures entre 200° et 300°C^{4,5}. Ainsi, j'ai déterminé une tension maximale laissant intacts 80% des dispositifs, en accord avec la littérature. Cette propriété valide la grande qualité de notre dépôt ALD, notamment grâce au choix de la température de dépôt, permettant d'avoir un matériau dense et peu poreux. Des dispositifs d'autres échantillons ont montré des champs disruptifs plus petits (à partir de 1.5 MV/cm) et sont détaillés dans le tableau de l'annexe D. Les dispositifs endommagés sont éliminés dans la suite de l'étude.

Cette procédure a conduit à la détermination de tensions maximales allant de 0.4 à 1 V (voir l'annexe D).

²SNOW, « Fowler-Nordheim tunneling in SiO2 films », (1967).

³FORLANI et al., « Electrical breakdown in thin dielectric films », (1969).

⁴HAN et al., « High-quality thin SiO2 films grown by atomic layer deposition using tris (dimethylamino) silane (TDMAS) and ozone », (2013).

⁵PRADHAN et al., « Electrical behavior of atomic layer deposited high quality SiO2 gate dielectric », (2015).

5.3 Bilan de l'échantillon 11451 (1.5 nm de SiO_2)

Dispositifs MIM

Pour chaque dispositif, les coefficients α et β sont extraits par ajustement des mesures. On s'intéresse à la surface totale du dispositif afin de déterminer la densité de courant qui y circule. Dans le cas du dispositif caractérisé en figure 5.1 (échantillon 11451, dispositif n°12), le nombre d'antennes connectées est de 377. La surface totale du dispositif est donnée par :

$$S_{\rm tot} = S_{\rm MIM} + S_{\rm barre} + S_{\rm languette}, \tag{5.2}$$

avec les différentes surfaces qui composent la structure :

$$\begin{cases} S_{\text{MIM}} &= 377 \times w \times L_{\text{MIM}} = 377 \times 0.112 \times 150 &= 6334 \ \text{µm}^2 \\ S_{\text{barre}} &= L_{\text{b}} \times h_{\text{b}} = 152 \times 1 &= 152 \ \text{µm}^2 \\ S_{\text{languette}} &= L_{\text{l}} \times h_{\text{l}} = 9 \times 10 &= 90 \ \text{µm}^2 \end{cases}$$

Dans ce dispositif, la surface où se produit l'effet tunnel est composée à 96% des antennes MIM, les 4% restants permettent de les connecter à l'extérieur. En ce qui concerne les autres dispositifs, le même nombre d'antennes est réalisé (même période, 400 nm); la largeur maximale est de 320 nm, ce qui porte à 1.3% la surface dédiée à la connexion des antennes. La surface où les électrons vont pouvoir interagir avec la lumière confinée est prépondérante.

Les mesures des différents dispositifs ont été rassemblées par populations de même dimensions. Le calcul du courant tunnel suppose un effet tunnel homogène sur toute la surface, menant à un courant total proportionnel à l'aire de la surface du dispositif. Néanmoins, le traitement des mesures a révélé une autre dépendance. Nous avons décomposé le courant en une composante volumique et une composante périphérique pour comprendre cet effet :

$$J_{\rm tot} = \frac{I_{\rm tot}}{S} = j_{\rm v} + j_p \, \frac{P}{S},$$

où j_v est le courant volumique et $j_p \frac{P}{S}$ le courant de périphérie. Sous cette forme, la partie périphérique du courant n'est pas voulue : elle provient aussi de l'effet tunnel mais reflète une inhomogénéité de la densité de courant sur tout le dispositif. La réalisation de dispositifs ayant différents rapports P/S permet de déterminer ces deux courants.

L'ensemble des caractéristiques de l'échantillon 11451 est présenté en figure 5.3. On remarque que α/S et β/S sont tous deux décroissants avec le rapport P/S: on a donc une densité de courant plus grande à l'intérieur des antennes qu'en bordure. Le courant de périphérie est négatif : il va à l'encontre du courant volumique, ce qui a pour effet de diminuer le courant total pour les antennes les plus petites. Un courant de périphérie négatif se traduit par une barrière tunnel plus grande et/ou plus épaisse en bordure d'antenne : les électrons passant sur ces bords ont une probabilité plus faible de traverser la barrière. Notamment, ces bords peuvent avoir une composition chimique différente, résultant des étapes de fabrication (gravures, lithographies, lift-off...).

La décomposition des coefficients suivant leurs composantes de volume et de périphérie s'écrit : $\alpha/S = \alpha_{\rm v} + \alpha_{\rm p} \frac{P}{S}$ et $\beta/S = \beta_{\rm v} + \beta_{\rm p} \frac{P}{S}$. Le courant total est caractérisé par ces quatre coefficients. L'ajustement linéaire de α/S et β/S en fonction de P/S permet leur détermination. La figure 5.3 présente l'ajustement des résultats pour l'échantillon 11451. Leur variation est très faible compte tenu de la très grande valeur de P/S : il y a huit ordres de grandeur entre les composantes périphérique et volumique, alors que P/S est de l'ordre de $10^7 \,\mathrm{m}^{-1}$.

Par ailleurs, la partie linéaire peut inclure un courant parasite, en parallèle du dispositif, qui prendrait la forme d'une résistance linéaire. La partie non-linéaire est spécifique à l'effet tunnel. Ici on constate que les deux paramètres suivent à peu près la même évolution : $\beta_p/\alpha_p = 15$ et $\beta_v/\alpha_v =$ 14. En décomposant α_v suivant une partie parasite et une partie tunnel ($\alpha_{v,parasite} + \alpha_{v,tunnel}$), et en supposant que le courant parasite ne dépend pas de P/S, si la partie tunnel de α varie du même facteur que β , alors : $\alpha_{v,tunnel} = \beta_v \alpha_p/\beta_p = 1.94 \times 10^5$ SI. Ainsi, le courant parasite contribue à 7% du courant linéaire total.



FIGURE 5.3 – Caractéristiques électriques du courant tunnel des MIM de l'échantillon 11451 ($h_{\rm gap} = 1.5$ nm et $h_{\rm Cr} = 1$ nm) : α/S (a) et β/S (b). Ces deux quantités sont tracées en fonction du rapport P/S : les dispositifs les plus denses ont les rapports P/S les plus faibles. Les ajustements linéaires sont présentés en noir. Pour cet échantillon : $\alpha_{\rm v} = 2.09 \times 10^5$, $\alpha_{\rm p} = -6.07 \times 10^{-3}$, $\beta_{\rm v} = 2.92 \times 10^6$ et $\beta_{\rm p} = -9.14 \times 10^{-2}$ SI .

5.4 Bilan électrique de tous les échantillons

Cette analyse a été réalisée sur tous les échantillons : les valeurs α et β ont été extraites des caractéristiques I(V) de chaque dispositif MIM et regroupées afin de comparer leurs composantes volumique et périphérique et d'en déduire les hauteurs de barrière respectives.

5.4.1 Allure en fonction du rapport périmètre-surface

L'échantillon 11451 a montré une densité de courant décroissante avec le rapport P/S. D'autres échantillons ont montré un comportement inverse : des densités de courant plus grandes pour les réseaux moins denses. Dans ce cas, la contribution du courant de périphérie augmente la densité de

Échantillon (épaisseur de SiO_2)	Signe de j_p
8041 (0.9 nm), 10132 (1.8 nm), 10141 (2.1 nm)	+
96111 (1.2 nm), 11451 (1.5 nm), 8513 (2.4 nm), 11461 (3 nm)	_

TABLEAU 5.1 – Comportement de chaque échantillon +/-: signe du courant de périphérie, correspondant à une densité de courant croissante/décroissante avec P/S.

courant total. Dans ce modèle, on a une barrière tunnel plus fine et/ou plus basse aux extrémités du MIM.

Ainsi, le courant périphérique peut être positif ou négatif. J'ai trié les échantillons suivant leur comportement en fonction de P/S, c'est-à-dire le signe de leur courant de périphérie. Ces résultats sont répertoriés tableau 5.1. Ainsi, cet effet ne dépend pas de l'épaisseur de SiO₂ considérée.

Ce phénomène semble dépendre de la réalisation : des différences dans la composition chimique en bordure d'antenne seraient envisageables suivant les différences dans les étapes suivies par les échantillons. On a vu que des résidus de métal prenant la forme de particules nanométriques et des collerettes pouvaient se trouver à proximité des antennes (annexe C) : celles-ci pourraient créer un nouveau canal pour l'effet tunnel. Pour l'instant, aucun élément n'a confirmé cette hypothèse. Bien que nous ne connaissions pas les origines de cette disparité, dans la suite on laisse de côté cet effet pour se concentrer sur les courants de volume des dispositifs MIM.

5.4.2 Ajustement des propriétés électriques

On considère ici les valeurs de α_v et β_v décrivant le courant de volume dans les MIM. Les échantillons étudiés présentent des comportements variés : les composantes linéaires et non-linéaires couvrent des ordres de grandeur allant de 10 à 10⁷ (figure 5.4). Globalement, ceci confirme la grande variété des épaisseurs étudiées. Concernant l'échantillon 8041, celui-ci a été exclu de la suite de l'étude car l'ajustement de ses propriétés électriques résultent en un β_v négatif. Ceci ne correspond pas à l'effet tunnel. La totalité des valeurs est présentée dans l'annexe D.

En réalisant les calculs détaillés au chapitre 3 pour toute une variété d'épaisseurs, de hauteurs de barrière et de tensions, ainsi que le même ajustement polynomial, on peut en déduire la hauteur de barrière associée à chaque échantillon. Tout d'abord, j'ai considéré l'épaisseur nominale du dépôt. Pour éviter l'effet des courants parasites, j'ai cherché les hauteurs de barrière procurant les mêmes β_v . La figure 5.5 présente les hauteurs de barrière ajustant les composantes β_v pour chaque échantillon.

Dans un second temps, j'ai considéré d'autres épaisseurs afin de déterminer l'allure de la hauteur de barrière si l'épaisseur réelle du gap était différente de l'épaisseur nominale, tout en procurant les mêmes β_{v} . La différence d'épaisseur pourrait provenir d'une mauvaise connaissance de l'épaisseur du SiO₂ ou d'une oxydation des couches d'accroche. En gardant une même affinité électronique dans tout l'isolant, une épaisseur réelle plus grande se traduirait par une hauteur de barrière plus faible. Ces courbes sont présentées figure 5.5.

On constate qu'il y a des disparités de hauteur de barrière d'une épaisseur à une autre. En particulier, l'échantillon 96111 (1.2 nm) présente une hauteur de barrière de 7.2 eV, l'échantillon 10141 (2.1 nm) est à 1.7 eV, alors que les autres se situent entre 1.9 et 3.3 eV. Or, les valeurs



FIGURE 5.4 – Résultats de l'ajustement des mesures électriques pour chaque échantillon en fonction de l'épaisseur nominale (h_{gap}) : α_v (a) et de β_v (b). Les valeurs correspondent aux composantes volumiques des coefficients obtenus sur les MIM.

théoriques de hauteur de barrière sont inférieures à 4.5 eV (voir l'annexe A).

Aucun échantillon ne présente de hauteur de barrière entre 4 et 4.5 eV, ce qui peut-être expliqué par une épaisseur de barrière plus grande, due à une mauvaise connaissance de l'épaisseur de SiO_2 ou une barrière qui n'est pas simplement $Au/SiO_2/Au$ (présence du chrome). Pour avoir une même hauteur de barrière sur tous les échantillons, il faudrait appliquer un facteur 0.5 sur certaines épaisseurs et un facteur 2 sur d'autres, ce qui est peu probable sur le procédé ALD.



FIGURE 5.5 – Hauteur de barrière φ_0 approchée par la conductance non-linéaire $\beta_v V^2$ pour chaque échantillon connecté électriquement. Les courbes continues correspondent aux jonctions tunnel présentant les mêmes valeurs de conductance non-linéaire.

Dans l'hypothèse où le chrome ne serait pas négligeable au niveau électrique, une barrière

 Cr/SiO_2 mènerait théoriquement à des hauteurs de barrière de 3.4 à 3.9 eV. Expérimentalement, les propriétés des échantillons 11451 et 10132 (épaisseurs nominales 1.5 et 1.8 nm) sont compatibles avec les valeurs théoriques (3.3 eV et 3.1 eV). Les échantillons 10141, 8513 et 112461 (2.1, 2.4 et 3 nm) ont des hauteurs nettement plus faibles (1.7, 2.2 et 1.9 eV respectivement). Ces échantillons pourraient alors contenir du chrome sous formée oxydée : l'hypothèse d'une couche d'oxyde de chrome CrO_x à l'interface Au/SiO₂ conduit à l'empilement $CrO_x/SiO_2/CrO_x$ puisque nous avons introduit une couche d'accroche en chrome de chaque côté. En effet, celui-ci peut être oxydé par le vide résiduel du bâti de métallisation et/ou par l'oxygène contenu dans le SiO₂.



FIGURE 5.6 – Barrière prenant en compte des oxydes supplémentaires de chrome, de part et d'autre de la barrière. La courbe bleue est la barrière réelle avec un oxyde de chrome : la hauteur de barrière maximale est φ_0 . La courbe rouge est la barrière simulée, correspondant à une hauteur moyenne $\varphi_{0,moyen}$.

En définissant la hauteur de barrière "moyenne" comme une valeur permettant de reproduire le même courant (figure 5.6), l'oxyde de chrome a pour effet d'abaisser celle-ci : l'affinité électronique des oxydes de chrome est toujours plus grande que celle du SiO₂ ($\chi_{CrO_x} \ge 1.22 \text{ eV}$ et $\chi_{SiO_2} \le 1.1 \text{ eV}$, voir les références dans l'annexe A). Pour retrouver les mêmes β_v , la hauteur de barrière ajustée est une hauteur moyenne et dépend des épaisseurs supplémentaires d'oxyde de chrome.

Si l'on considère les valeurs théoriques, la hauteur minimale pour le chrome oxydé est de 2.07 eV en considérant un oxyde des plus répandus (barrière Cr/CrO_2) et peut descendre jusqu'à 0.84 eV dans le cas du CrO_3 . La valeur supérieure à 4.5 eV (échantillon 96111, 1.2 nm) peut également être expliquée par un oxyde supplémentaire : du fait que les épaisseurs nominales sont très faibles, la hauteur moyenne résultante est très grande. Une sur-épaisseur d'oxyde donne des valeurs de hauteur moyenne plus faibles. L'oxyde de chrome permet de retrouver des hauteurs de barrière en accord avec la littérature.

Ainsi, tous les échantillons ont de l'oxyde de chrome et sont approchés par une jonction tunnel $Cr/CrO_x/SiO_2/CrO_x/Cr$. Les échantillons 11451 (1.5 nm) et 10132 (1.8 nm) s'approcheraient plus de $Cr/SiO_2/Cr$ et auraient un oxyde de chrome moindre que les autres. Leurs propriétés électriques résulteraient d'une barrière moyenne si les oxydes de chrome étaient de même épaisseur et de même nature de part et d'autre du SiO₂.

carrés	rectangle $b = a/2$	rectangle $b = a/3$	$P/S (\times 10^5 \mathrm{m}^{-1})$
10×10	15×7.5	20.1×6.7	4
12.5×12.5	18.8×9.4	24.9×8.3	3.2
16.7×16.7	25×12.5	33.3×11.1	2.4
25×25	37.6 imes 16.8	50.1×16.7	1.6
50×50	75×37.5	100×33.3	0.8

TABLEAU 5.2 – Dimensions des dispositifs de type diodes en micromètres ($a \times b$, avec a et b la longueur et la largeur de chaque diode) et rapport entre le périmètre et l'aire respectifs de chaque famille (à 10^3 m^{-1} près).

5.5 Comparaison avec des diodes simples

Des diodes rectangulaires ont également été conçues de façon à mieux comprendre le comportement des courants de volume et de périphérie circulant dans les dispositifs. Elles sont au nombre de quinze et répétées plusieurs fois sur un même échantillon. Leurs dimensions sont reportées tableau 5.2. Elles ont été choisies de telle sorte à avoir un rapport P/S identique pour différentes dimensions. Trois populations ont été définies : les diodes carrées, les rectangles de rapport 2 et les rectangles de rapport 3.

Les diodes rectangulaires sont réalisées sur les mêmes échantillons, au cours des mêmes étapes de fabrication que les dispositifs MIM. Elles présentent le même effet : un comportement décroissant en fonction de P/S (figure 5.7). Dans le cas de l'échantillon 11451 ($h_{gap} = 0.9 \text{ nm}$ et $h_{Cr} = 1 \text{ nm}$), la densité de courant est environ deux fois plus faible que pour les MIM : toutes les densités de courant linéaire sont comprises entre 0.7 et $1.8 \times 10^5 \text{ A/V/m}^2$ et les parties non linéaires sont entre 1 et $2.5 \times 10^6 \text{ A/V}^3/\text{m}^2$.

Néanmoins, les caractéristiques de ces deux catégories de dispositifs ne sont pas approchées par les mêmes composantes volumique et périphérique. Les MIM ont un courant volumique environ deux fois plus grand que les diodes simples, et une composante de périphérie beaucoup plus faible en valeur absolue.

Les barreaux MIM sont un grand nombre de diodes très longues et fines (150 µm de long pour quelques centaines de nanomètres de large). Cependant, à surface totale équivalente, les MIM ont des contours plus importants que les diodes. Ce système est donc plus sensible aux bordures.

Variation au niveau de l'échantillon

L'effet tunnel est très sensible à l'épaisseur de la barrière : dans la partie théorique sur l'effet tunnel, nous avons vu que le courant suivait une décroissance exponentielle en fonction de l'épaisseur (figure 3.4). Un facteur deux dans le courant traduirait une différence d'épaisseur pouvant aller de 0.03 à 0.08 nm selon la hauteur de barrière. Or ces valeurs sont aux alentours de l'épaisseur déposée au cours d'un seul cycle ALD (0.06 nm). Cette variation d'épaisseur est très faible par rapport à l'épaisseur considérée (1.5 nm). Elle peut provenir du fait que les MIM et diodes ne sont pas réalisés au même endroit sur l'échantillon : une zone est dédiée à chaque type dispositif. Comme on peut le voir sur le schéma de la figure 5.7, les MIM sont réalisés en haut de l'échantillon et les diodes sont sur une zone plus étendue, en bas de l'échantillon. Un dispositif MIM peut se trouver à quelques millimètres d'un dispositif diode. Les résultats présentés ici ont été triés au préalable : j'ai retenu les comportements les plus représentatifs au sein de chaque population. Par ailleurs, 80% des MIM ont été retenus sur cet échantillon contre 39% des diodes car ceux-ci ont montré un comportement moins homogène que les MIM. Selon cette hypothèse, on devrait donc observer un gradient sur tout l'échantillon. Même si une telle variation d'épaisseur (0.06 nm) est probable sur tout l'échantillon, aucun gradient n'a été mis en évidence dans le traitement des mesures.

Variation au niveau d'un dispositif

Par ailleurs, une diode couvre une surface moindre qu'un MIM : alors qu'un MIM va moyenner le courant sur une surface d'environ 22500 μ m², une diode quant à elle va couvrir seulement de 3330 μ m² à 100 μ m². Les diodes sont donc plus sensibles aux fluctuations locales (épaisseur et hauteur de barrière) : en l'occurrence, les barres d'erreur sont nettement plus grandes dans le cas des diodes que pour les MIM, et ce quelle que soit la géométrie considérée (carré ou rectangulaire). Cet aspect traduit la grande dispersion des mesures sur les diodes, malgré le tri préalable retenant seulement 39% des dispositifs.



FIGURE 5.7 – Propriétés électriques des diodes comparées avec celles des antennes MIM (échantillon $h_{\text{gap}} = 1.5 \text{ nm}$ avec $h_{\text{Cr}} = 1 \text{ nm}$). (a) α et (b) β , tracés en fonction du rapport P/S. Trois catégories de diodes ont été réalisées : les diodes carrées (a = b, en jaune), les diodes rectangulaires avec b = a/2 (rouge) et celles avec b = a/3 (bleu). Les coefficients α et β de chaque population de dispositifs sont ajustés par la méthode des moindres carrés : les résultats sont tracés en traits continus. On obtient quatre coefficients : les composantes volumiques α_v et β_v , et les composantes périphériques α_p et β_p . Les composantes volumiques correspondent à l'ordonnée à l'origine sur chaque tracé : leur valeur est donnée juste à côté. Les composantes périphériques sont données plus bas sur chaque courbe. Un schéma en haut à droite montre la répartition des dispositifs MIM et diodes sur l'échantillon.

5.6 Tri des dispositifs

Pour la suite de l'étude, nous avons identifié les dispositifs présentant la plus grande nonlinéarité : pour ceux-là, le courant total est plus proche de l'effet tunnel seul. En effet, la partie linéarité peut inclure un courant parasite (résistance linéaire), alors que la partie non-linéaire est spécifique à l'effet tunnel. La non-linéarité garantit également une plus grande interaction optoélectronique dans les antennes. Ainsi, pour chaque échantillon, j'ai classé les dispositifs en fonction du rapport du courant d'ordre 3 sur le courant d'ordre 1 (voir l'équation (5.1)) : $\frac{I_3}{I_1} = \frac{\beta}{\alpha} V_{\max}^2$ (figure 5.8), afin d'identifier les dispositifs les plus intéressants pour l'étude des propriétés optiques sous l'action d'une tension (chapitre 6).



FIGURE 5.8 – Tri des dispositifs des échantillons 8041 ($h_{gap} = 0.9 \text{ nm}$) (a) et 11451 ($h_{gap} = 1.5 \text{ nm}$) (b), $h_{Cr} = 1 \text{ nm}$ en les classant suivant le rapport du courant non-linéaire sur le courant linéaire.

Asymétrie de la barrière

Au cours des mesures, la majeure partie des dispositifs de tous les échantillons ont montré une asymétrie dans la caractéristique I(V) entre les tensions positives et négatives. Les parties positive et négative sont toutes deux attribuées à l'effet tunnel car ces courants ont la même allure : en particulier, ces courants sont approchés par l'approximation de Simmons. Mais ils manifestent des coefficients légèrement différents. Dans chaque partie, l'absence d'hystéréris dans les quatre branches de mesures valide l'absence de charges mobiles et d'effet capacitif. On peut supposer que cette asymétrie positif/négatif provient d'une asymétrie de la barrière tunnel. En effet, comme on l'a vu précédemment, les hauteurs de barrière obtenues ne suivent pas les valeurs théoriques et une hauteur moyenne a dû être supposée pour prendre en compte l'oxyde de chrome de chaque côté du SiO₂. Mais si les deux oxydes n'ont pas la même épaisseur, la barrière résultante est asymétrique.

À tension nulle, le système est à l'équilibre thermodynamique ($I_{tot} = 0$ A). D'un point de vue statistique, cela se traduit par des niveaux de Fermi alignés : on a donc le même travail de sortie de chaque côté de l'isolant, c'est-à-dire le même métal.

Cependant, dans la figure 5.8 on constate que la partie à tension positive est toujours plus faible que celle à tension négative. Cette asymétrie pourrait provenir d'une composition non-homogène du gap d'isolant. Elle pourrait être graduelle, provenant d'un défaut du dépôt ALD ou elle pourrait être nette, due à l'oxydation d'une couche d'accroche. Au cours des différents développements de



FIGURE 5.9 – Schémas des deux configurations étudiées : application d'une tension positive (a) ou négative (b). Dans chacun des deux cas, le contact arrière est l'électrode de gauche et les barreaux sont représentés par l'électrode de droite. (c) Courbe courant-tension d'un dispositif avec : $h_{\rm gap} = 1.5$ nm, $h_{\rm Cr} = 1$ nm, w = 175 nm et p = 400 nm. Les quatre branches de mesures sont présentées ici par des croix, successivement rouge, jaune, vert et violet. Un ajustement théorique est présenté ici avec une hauteur de barrière totale $\varphi_0 = 1.82$ eV et un abaissement $\Delta \varphi_0 = 0.42$ eV dans la zone à gauche du SiO₂.

fabrication, nous avons pu constater que la couche d'accroche est un élément très vulnérable : elle peut s'oxyder au contact de l'oxygène et au cours du temps (voir chapitre 4). Les couches d'accroche ont donc une grande probabilité de ne pas être entièrement à l'état métallique, et ce avant même l'encapsulation des antennes. Chacune pouvant être partiellement oxydée, elles n'ont pas forcément la même composition du fait qu'une première couche subit plus d'étapes de fabrication. La couche d'accroche du bas de la structure est déposée avant celle du haut. En particulier, elle assiste à l'étape du collage BCB, qui impose une élévation en température dans le bondeur, ainsi que lors du recuit de la résine électrosensible. Parmi ces deux étapes, celle du bondeur est la plus significative : étant à 300°C pendant 30 minutes, les atomes de la couche d'accroche sont amenés à se réarranger. Un atome d'oxygène dans le SiO₂ ou à l'interface avec l'or, va pouvoir migrer vers la couche d'accroche et l'oxyder. Une fois que le retrait du premier substrat a été fait, l'oxydation de l'accroche peut se produire si le SiO₂ est perméable à l'oxygène : l'oxygène peut alors passer à travers le SiO₂ pour oxyder le chrome.

Comme l'affinité électronique des oxydes de chrome est toujours plus grande que l'affinité électronique du SiO₂ : $\chi_{CrO_x} \ge 1.22 \text{ eV}$ et $\chi_{SiO_2} \le 1.1 \text{ eV}$ (voir les références dans l'annexe A); on peut modéliser ces oxydes dans les calculs de courant tunnel par une barrière plus basse au niveau des couches d'accroche.

Par exemple, en considérant un oxyde seulement d'un côté, on peut ajuster le courant mesuré et valider son asymétrie. La figure 5.9 montre que l'asymétrie peut être expliquée par un oxyde supplémentaire en dessous du SiO₂. Pour ajuster ces mesures, le calcul du courant tunnel nécessite une différence de hauteur $\Delta \varphi_0$ de 0.42 et une épaisseur de CrO_x de 1 nm. Cette différence de hauteur correspondrait à la différence d'affinité électronique entre le SiO₂ et l'oxyde recherché. Le CrO et le CrO_2 pourraient correspondre à ces valeurs. Cependant, la barrière totale φ_0 est de 1.82 eV, et ne correspond à aucune combinaison avec le travail de sortie du chrome. Un modèle avec un oxyde d'épaisseur plus faible pourrait permettre de retrouver une barrière plus grande.

Conclusion

Les caractérisations électriques des échantillons ont mis en évidence une bonne qualité du matériau déposé par ALD, qui permet la réalisation d'un effet tunnel dans chaque échantillon mais qui est contrebalancée par une dispersion des propriétés électriques d'un échantillon à un autre. Cet effet est attribué à la couche d'accroche, qui est en partie potentiellement oxydée du côté de la couche continue (dessous le gap).

Les parties linéaire et non-linéaire de la densité de courant ne dépendent que faiblement des dimensions des dispositifs d'antennes MIM : dans certains cas, elles sont croissantes et dans d'autres cas elles sont décroissantes avec le rapport P/S, traduisant le fait que plus ou moins de courant passe en bordure d'antenne. La variation du courant pour les différentes populations d'antennes MIM reste faible : le courant de périphérie est faible compte tenu du rapport P/S.

La composante volumique de la partie non-linéaire du courant, β_v , a permis de remonter à la hauteur de barrière de chaque échantillon, pour une épaisseur donnée. Les échantillons ne s'accordent pas sur une hauteur de barrière en particulier et mettent en évidence la présence d'un oxyde de chrome. Le tri des dispositifs de chaque échantillon a permis d'identifier un ensemble de dispositifs sur lesquels nous allons étudier les propriétés avec et sans commande électrique externe dans le chapitre suivant.

Chapitre



Caractérisation optique des MIM fabriqués

Sommaire

6.1	6.1 MIM non connectés : étude à courant nul				
	6.1.1	Caractérisation			
	6.1.2	Étude expérimentale du couplage des antennes \hdots 103			
	6.1.3	Étude de l'indice effectif			
	6.1.4	Polarisation par le SiO_2			
6.2 MIM connectés électriquement					
	6.2.1	Étude à courant nul			
	6.2.2	MIM commandés électriquement			

L a fabrication a permis la mise en œuvre de dispositifs consistant en un ensemble d'antennes MIM à nanogap. Leur comportement électrique a validé la présence d'un effet tunnel, garantissant la présence d'une couche d'isolant suffisante pour ne pas avoir de court-circuit et une bonne homogénéité. Ce chapitre décrit les propriétés optiques des antennes réalisées et présente leur interprétation. Cette réalisation constitue la première étude expérimentale de l'indice effectif de structures MIM pour des épaisseurs allant de 0.6 à 20 nm. Leur confrontation avec les propriétés théoriques décrites au chapitre 2 permettront de compléter l'analyse électrique du chapitre 5. Dans un second temps, la première étude expérimentale de l'effet de l'application d'une tension sur les caractéristiques optiques des résonateurs MIM mettra en évidence un décalage spectral et ses limites.

6.1 MIM non connectés : étude à courant nul

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux propriétés optiques d'une série d'échantillons non connectés électriquement.

6.1.1 Caractérisation

Pour chaque épaisseur de SiO_2 , nous avons réalisé un ensemble de dispositifs couvrant les domaines des proche et moyen infrarouges. Chaque échantillon correspond à une épaisseur de SiO_2 réalisé par ALD. Ces dispositifs ont été répétés une dizaine de fois sur chaque échantillon, permettant un traitement statistique des propriétés. Ils sont mesurés à l'aide d'un spectromètre FTIR, dont la configuration est détaillée dans la section 2.1.2. Les simulations sont réalisées à partir de la méthode RMCA (section 2.1.3).

Épaisseurs étudiées

Dans cette partie, les différentes épaisseurs étudiées sont : 20, 5, 3, 2.4, 2.1, 1.8, 1.5, 1.2, 0.9 et 0.6 nm. Les couches les plus épaisses permettent la vérification du comportement classique, alors que les épaisseurs en dessous de 3 nm ont pour but l'investigation des propriétés optiques sous un



couplage plasmonique fort et une perturbation quantique du mode MIM. Les réponses spectrales de quelques unes de ces épaisseurs sont présentées en figure 6.1 en traits continus.

FIGURE 6.1 – Exemples de spectres obtenus pour des épaisseurs $h_{\rm gap}$ variées : 5 nm (a), 3 nm (b), 2.4 nm (c), 1.8 nm (d), 1.5 nm (e) et 0.9 nm (f). Les ajustements respectifs issus des simulations sont superposés en pointillés. Pour chaque spectre, les épaisseurs permettant d'ajuster les longueurs d'onde de résonance sur l'intervalle [1.5 µm, 5 µm] sont : 4.8, 3, 2.6, 2.2, 2.1 et 2.2 nm. Les grandes variations à 4.2 µm correspondent à l'absorption du dioxyde de carbone dans l'atmosphère : cette quantité fluctue dans le temps du fait de la présence ou non de personnes dans la pièce.

6.1.1.1 Ajustement de l'épaisseur

Tout d'abord, nous avons confronté ces mesures à des simulations classiques en supposant un indice du SiO_2 égal à celui mesuré dans le volume du matériau. Cette méthode ne prend pas en compte les effets quantiques mis en jeu mais permet une première évaluation des régimes rencontrés. L'ajustement est réalisé sur l'épaisseur du SiO_2 . Cette épaisseur est interprétée comme une épaisseur optique effective du matériau.

Une fois l'accord obtenu pour chaque résonance, on constate que l'épaisseur effective déterminée montre deux régimes sur toute la plage de longueurs d'onde étudiée. Les épaisseurs requises divergent néanmoins des épaisseurs nominales déposées : la figure 6.2 montre un très bon accord entre l'épaisseur optique estimée, correspondant à un isolant ayant pour indice celui du SiO_2 , et l'épaisseur nominale pour des épaisseurs supérieures à 2.1 nm. En dessous de cette valeur, on constate un écart significatif : les épaisseurs optiques présentent un plateau aux alentours de 2 nm. Cette première approche sépare les épaisseurs étudiées en deux parties : les épaisseurs supérieures ou égales à 2.1 nm qui suivent la prévision classique et les épaisseurs inférieures à cette valeur qui s'écartent des épaisseurs déposées.



FIGURE 6.2 – Épaisseur simulée en fonction de l'épaisseur nominale d'ALD. La droite en pointillées correspond à des épaisseurs égales (épaisseur estimée = épaisseur nominale).

6.1.1.2 Fluctuations de l'épaisseur

Ces simulations n'approchent pas la valeur de réflectivité expérimentale : toutes les mesures ont systématiquement une réflectivité minimale plus grande que les simulations, donc une résonance moins marquée. Cet effet pourrait être expliqué par une perturbation quantique du mode. En effet, nous avons vu au chapitre 3 que pour des épaisseurs inférieures à 2 nm et des barrières d'énergie assez faibles, la réponse optique est élargie et la réflectivité est augmentée (résonance atténuée) du fait du transport tunnel des électrons.

Ici, nous observons également un élargissement pour les plus grandes épaisseurs, telles que 5 nm et 3 nm (figure 6.3(a-b)). L'effet tunnel ne peut pas en être la cause : il y aurait donc un autre phénomène.

Ici, nous détaillons l'épaisseur 2.1 nm car c'est l'épaisseur de gap la plus faible en accord avec le modèle classique. Selon ces simulations, les réflectivités minimales mesurées à la résonance devraient atteindre des valeurs autour de 20% alors que les spectres expérimentaux présentent des réflectivités minimales comprises entre 40 et 45%.


FIGURE 6.3 – Spectres mesurés et simulés des dispositifs de l'échantillon ayant pour paramètres : $h_{\text{gap}} = 2.1 \text{ nm}, p = 350 \text{ nm} \text{ et } h_{\text{Cr}} = 1 \text{ nm}.$ (a) Simulations avec une seule épaisseur : 2.1 nm. (b) Simulations moyennées suivant une distribution gaussienne de moyenne 2.1 nm et d'écart-type 0.2 nm, ainsi que d'une distribution sur les largeurs de 6 nm autour de chaque valeur moyenne. Ces deux ensembles de simulations prennent en compte également l'incidence conique.

Afin d'expliquer cet écart, nous étudions l'effet de la fluctuation de la largeur d'antennes et de l'épaisseur du gap sur la réflectivité. L'étude sur la distribution des largeurs d'antennes a montré une fluctuation faible : elle est de l'ordre de 6 nm sur tout un dispositif (voir chapitre 4). L'estimation de son effet sur la réflectivité au chapitre 2 montre qu'il est négligeable devant le désaccord observé. En revanche, cette atténuation peut être expliquée par une fluctuation de l'épaisseur de l'isolant (figure 6.3). L'épaisseur optique estimée joue le rôle d'une épaisseur moyenne et reste inchangée. Nous avons introduit une fluctuation d'épaisseur du gap. Cette fluctuation résulterait de la combinaison des rugosités de chaque interface. Une augmentation de ces rugosités augmenterait ou diminuerait les épaisseurs d'isolant localement, ce qui se traduirait par une fluctuation d'épaisseur à l'échelle macroscopique. Dans ce modèle, on suppose que cette variation est équivalente à une combinaison d'antennes qui auraient chacune une épaisseur de gap différente.

La distribution retenue est celle qui minimise l'écart entre chaque spectre expérimental et la simulation associée. Cette opération se fait pour des longueurs d'onde dans l'intervalle correspondant à la largeur à mi-hauteur de la résonance ($[\lambda_{\rm res} - \Delta\lambda/2; \lambda_{\rm res} + \Delta\lambda/2]$). Une seule distribution est considérée pour approcher tous les spectres. Le meilleur accord a été obtenu pour une distribution gaussienne d'écart-type 0.20 ± 0.02 nm. L'incertitude associée correspond à un écart sur la réflectivité minimale de 2%, qui est la limite d'accord que l'on a pu obtenir simultanément sur toutes les résonances.

La figure 6.4 présente les résultats obtenus sur les autres échantillons. La fluctuation observée n'est pas proportionnelle à l'épaisseur nominale : elle est aux alentours de 0.2-0.3 nm pour les plus fines épaisseurs et atteint une valeur maximale de 0.4 nm à partir d'une épaisseur de 5 nm. Les valeurs pour des épaisseurs nominales inférieures à 2 nm doivent être considérées avec beaucoup de précautions car elles pourraient également être expliquées par l'effet tunnel (voir figure 3.10). En prenant en compte cet effet, les fluctuations seraient plus faibles.

En ce qui concerne les épaisseurs nominales supérieures à 2 nm, ces fluctuations peuvent être expliquées par les étapes du procédé de fabrication des antennes (voir le chapitre 4 pour plus de dé-



FIGURE 6.4 – Fluctuation de l'épaisseur satisfaisant l'ajustement de l'ensemble des spectres expérimentaux pour chaque échantillon, tracée en fonction de l'épaisseur nominale de chaque échantillon.

tails). On réalise l'ALD sur un substrat initial d'InP dont la rugosité est de 0.3 nm (mesure AFM). L'ALD étant un dépôt conforme, le matériau déposé reproduit le profil en altitude du substrat. Par la suite, il est recouvert de chrome, d'or, de titane et de SiO_2 pour le coller avec une résine sur un autre substrat, pouvant entraîner une déformation par accumulation des rugosités respectives. À ce jour, aucune étude n'a mis en évidence de gravure du SiO_2 par l'acide chlorhydrique : on peut donc supposer que la gravure du premier substrat ne grave pas le SiO_2 à l'échelle nanométrique.

Dans ce procédé, trois sources de rugosité semblent prévaloir : le dépôt ALD en lui-même, le métal et les étapes de recuit. On peut supposer que l'ALD a une fluctuation d'épaisseur d'une mono-couche, soit 0.06 nm. Le métal quant à lui est connu pour former des grains. La faible mobilité de surface des atomes de chrome sur le SiO_2 et des atomes d'or sur le chrome limite cette source de rugosité. En revanche, les étapes de recuit soumettent le système à de fortes températures, qui privilégient les échanges atomiques à l'interface métal/diélectrique (recuit BCB, PMMA) ou à l'interface SiO_2/InP -oxyde d'InP (soit l'ALD lui-même). Elles modifient donc la rugosité, sans doute en l'augmentant. Les fluctuations combinées de l'ALD (typiquement 0.06 nm) et des dépôts métalliques semblent être la source principale de rugosité. On pourra lui attribuer les 0.2-0.3 nm observés sur les gaps de 2 à 3 nm. L'augmentation de cette variation pour les épaisseurs les plus fortes pourrait être due au recuit prolongé pendant le dépôt ALD lui-même.

Nos résonateurs étant très sensibles à l'épaisseur, nous pouvons évaluer la conformité du dépôt avec une précision correspondant à une épaisseur plus faible qu'une couche mono-atomique. Ainsi dans nos conditions, l'ALD produit une couche ayant une fluctuation d'environ 0.06 nm et introduit une fluctuation supplémentaire de 0.2 nm au cours du recuit prolongé.

6.1.1.3 Identification d'une absorption supplémentaire

On peut observer deux accidents dans les réponses spectrales : l'un est à 4.2 μ m et l'autre est aux alentours de 2.8 μ m. Le premier est une absorption connue du CO₂. La mesure n'étant pas réalisée sous vide, elle voit les fluctuations de la concentration de CO₂ dans l'air : l'opérateur lui-même influe cette mesure et rend cet intervalle inexploitable.

En revanche, l'accident à 2.8 µm est moins répandu. En particulier, les mesures à $h_{gap} = 2.1$ nm (figure 6.3(b)) montrent un spectre plus pointu (w = 176 nm) et un spectre plus large (w = 200 nm) que les simulations. La différence de réflectivité à la résonance des spectres w = 200 et 228 nm est nettement différente. Notons que dans le cas de w = 228 nm, l'écart au spectre simulé à 2.8 µm est plus important mais est hors-résonance, donc il n'y a pas d'exaltation de champ ici.

C'est pour cette raison que nous avons supposé une absorption supplémentaire dans la structure. Comme cet effet ne se manifeste pas de la même façon sur tous les spectres, nous avons situé ce phénomène à l'intérieur du résonateur. En supposant qu'il se situe dans le gap, nous avons introduit dans l'expression de la permittivité du SiO₂ une absorption résonnante (équation (6.1)) dont les paramètres sont ajustés pour décrire au mieux tous les spectres d'un même échantillon. La permittivité totale du SiO₂ est alors donnée par :

$$\varepsilon_{\rm tot}\left(\omega\right) = \varepsilon_{\rm SiO_2}\left(\omega\right) + \frac{A}{\omega - \omega_r + i\gamma\omega},$$
(6.1)

donnant une lorentzienne dans la partie imaginaire et un point d'inflexion dans la partie réelle. Les paramètres à optimiser dans ce modèle sont : ω_r la fréquence de résonance de l'absorbant, γ la largeur de son absorption et A la force de l'oscillateur.



FIGURE 6.5 – (a) Spectres mesurés et simulés des dispositifs de l'échantillon 8021, ayant pour paramètres : $h_{\text{gap}} = 2.1$ nm, p = 350 nm et $h_{\text{Cr}} = 1$ nm. Simulations moyennées suivant une distribution gaussienne de moyenne 2.1 nm et d'écart-type 0.2 nm, et un indice SiO₂ avec un résonateur à $\lambda_{\text{r}} = 2\pi c/\omega_{\text{r}} = 2.84$ µm, avec $A = 0.017 \text{ eV}^2$ et $\gamma = 0.264 \text{ eV}$. (b) Allure des parties réelle n et imaginaire k de l'indice optimisé du SiO₂. La courbe noire en pointillés est la partie réelle de l'indice obtenue à partir de la relation de Kramers-Kronig. La partie réelle optimisée est aux alentours de 1.42, alors que la partie provenant de la relation de Kramers-Kronig est aux alentours de 1.36.

Cette optimisation a convergé vers une solution approchant beaucoup mieux les spectres (figure 6.5). Le résultat de l'optimisation situe l'absorption à une longueur d'onde de 2.84 µm. Cette longueur d'onde correspond à une raie d'absorption de la liaison O-H libre, correspondant à une vibration d'élongation de la molécule. Celle-ci est caractérisée par un ensemble de raies comprises entre 2.7 et 2.85 μ m^{1,2,3}. La présence de telles liaisons pourrait provenir des différentes étapes de préparation et des multiples étapes de rinçage (eau, isopropanol) : ces étapes laisseraient des molécules O-H en surface, qui se retrouveraient piégées à l'intérieur de la cavité au cours du dépôt des barreaux métalliques. Elle pourrait provenir également du dépôt ALD en lui-même, incorporant des atomes d'hydrogène dans le SiO₂.

La réponse totale est alors celle d'un MIM ayant une couche diélectrique rendue absorbante par la présence de liaisons O-H qui vibrent à 2.84 µm. Les autres paramètres de l'optimisation sont $A = 0.017 \text{ eV}^2$ et $\gamma = 0.264 \text{ eV}$. La relation de Kramers-Kronig⁴ appliquée à la partie imaginaire de l'indice optimisé a été comparée à la partie réelle optimisée (figure 6.5(b)) : on trouve une allure identique mais une valeur moyenne différente, attribuée au fait que le modèle de départ⁵ utilisé pour simuler le SiO₂ sans cette absorption ne satisfait pas les relations de Kramers-Kronig.

Les valeurs obtenues pour décrire l'absorption dans cette zone ne sont pas communes à tous les échantillons : la force du résonateur peut être plus ou moins grande d'un échantillon à un autre. En effet, la concentration de liaisons O-H peut être différente suivant la façon dont l'échantillon a été rincé ou suivant l'état de la chambre ALD.

Cette optimisation a permis de trouver un meilleur accord aux alentours de 3 µm. Les antennes résonnant à 2.7 µm présentent toujours un pic plus pointu expérimentalement : il pourrait y avoir un autre résonateur, avec une largeur γ plus fine. Cependant, l'ajout de variables a allongé considérablement les temps de calcul et n'a pas convergé vers un résultat satisfaisant.

Dans la suite, on s'intéresse à un ajustement moyen des spectres de 1.2 à 5.5 µm, qui ne tient pas compte de ce résonateur.

6.1.2 Étude expérimentale du couplage des antennes

Jusqu'à présent, la période du réseau a été gardée constante sur un même échantillon et proche de la largeur d'antennes dans le cadre de l'étude expérimentale des antennes. J'ai réalisé une étude sur différentes largeurs et périodes afin de confronter les résultats avec l'étude théorique du couplage critique (voir section 2.3). La méthode de fabrication étant limitée par la difficulté de réaliser des réseaux avec de faibles espaces entre antennes adjacentes, nous avons choisi d'étudier une épaisseur de 3 nm. Pour cette épaisseur, aucun effet quantique n'est attendu et les antennes restent assez grandes et espacées pour les réaliser par la même méthode.

Pour confirmer les propriétés de couplage des antennes, nous avons réalisé un échantillon d'épaisseur ALD 3 nm, avec une épaisseurs de chrome de 1 nm.

Conçus pour être proches du couplage critique (réflectivités entre 0 et 35%), les dispositifs ont révélé une réflectivité plus grande et des résonances plus larges (figure 6.6). En introduisant la fluctuation sur l'épaisseur étudiée précédemment, on obtient un ajustement des résonances avec une variation d'épaisseur de 0.37 nm.

On constate que la largeur de résonance croît en fonction du facteur de remplissage et ce quelle que soit la population considérée. En faisant abstraction de la fluctuation de l'épaisseur, les simulations montrent que le dispositif le plus proche du couplage critique est celui possédant une largeur d'antennes de 150 nm et une période de 240 nm. Il résonne à 2.95 µm et aurait

¹HUANG et al., « High-resolution near-infrared spectroscopy of water dimer », (1989).

²HUISKEN et al., « Infrared spectroscopy of small size-selected water clusters », (1996).

 $^{^3\}mathrm{Q}.$ Sun, « The Raman OH stretching bands of liquid water », (2009).

⁴LUCARINI et al., Kramers-Kronig relations in optical materials research, (2005).

 $^{{}^{5}}$ KISCHKAT et al., « Mid-infrared optical properties of thin films of aluminum oxide, titanium dioxide, silicon dioxide, aluminum nitride, and silicon nitride », (2012).



FIGURE 6.6 – Étude du couplage des antennes avec l'espace libre : $h_{gap} = 3 \text{ nm}$ et $h_{Cr} = 1$. Pour chaque échantillon, trois populations ont été conçues : d - w = 90 nm (croix), w = 150 nm (cercles) et w = 270 nm (triangles). (a) Largeur de résonance en fonction du facteur de remplissage w/d pour les différentes populations de chaque échantillon. Les traits bleus correspondent aux simulations permettant le meilleur accord avec la largeur de résonance. (b) Réflectivités à la résonance. Contrairement à l'étude théorique (section 2.3.2), ici la longueur d'onde de résonance varie.

une réflectivité nulle sans fluctuation d'épaisseur. Ce que l'on observe expérimentalement en est proche : les résultats montrent que la réflectivité est minimale pour des dispositifs avec w = 150 nm ou p - w = 90 nm, et caractérisés par un facteur de remplissage aux alentours de 0.6. On distingue ici deux domaines de couplage :

- les dispositifs entourés en pointillés sur la figure 6.6 : ceux-ci sont les plus proches du couplage critique, avec une longueur d'onde de résonance aux alentours de 2 µm. Ils auraient une réflectivité minimale inférieure à 1% sans fluctuation d'épaisseur.
- tous les autres dispositifs : ils sont en régime de sous-couplage, les antennes ne sont pas assez denses pour absorber la totalité du champ dans les cavités MIM.

De plus petites largeurs auraient pu réaliser un sur-couplage mais celles-ci n'ont pas été réalisées

car la longueur d'onde de résonance engendrée aurait été plus faible et serait sortie du domaine d'étude. J'ai également réalisé des échantillons avec des épaisseurs de chrome de 2 et 4 nm. L'ALD a été réalisé en même temps (3 nm, au cours du même dépôt). Tous les dispositifs ont montré un plus grand éloignement au couplage critique : les largeurs et périodes considérées étaient trop grandes et tous les dispositifs étaient en régime de sous-couplage.

Ainsi, les fluctuations d'épaisseur jouent un rôle important dans les nanogaps malgré la faible déviation standard de leur distribution (0.37 nm) devant l'épaisseur du gap (3 nm). Atteindre le couplage critique pour les nanogaps demande de réduire de façon drastique les fluctuations d'épaisseur. Cependant, les fluctuations d'épaisseurs sont sans doute surévaluées pour les très faibles gaps car l'effet tunnel n'a pas été pris en compte. Dans la suite les résultats expérimentaux présentés ne seront pas au couplage critique.

6.1.3 Étude de l'indice effectif

L'exploitation des propriétés de chaque dispositif permet une étude complète de la partie réelle de l'indice effectif, moyennée sur l'intervalle [2, 4 µm].

6.1.3.1 Méthode

Dans cette partie, on extrait l'indice effectif à partir de la formule suivante, démontrée au chapitre 2 :

$$n_{\rm eff} = \frac{\lambda_{\rm res}}{2 w} \left[1 - \frac{\varphi \left(\lambda_{\rm res} \right) \left[\pi \right]}{\pi} \right]$$
(6.2)

Pour chaque dispositif, je réalise un ajustement par une lorentzienne du spectre mesuré afin de trouver la longueur d'onde de résonance. La largeur des antennes est déduite des traitements d'images détaillés dans le chapitre 4.

La phase $\varphi(\lambda_{\text{res}})$ est déterminée par simulations (chapitre 2). Pour les épaisseurs et longueurs d'onde considérées, nous avons vu qu'elle était comprise entre 0 et $-\pi$, on a donc : $\varphi(\lambda_{\text{res}})[\pi] = -|\varphi(\lambda_{\text{res}})|+\pi$

Ainsi l'équation précédente se réécrit :

$$\lambda_{\rm res} \, \frac{|\,\varphi\,(\lambda_{\rm res})\,|}{\pi} = 2 \, w \, n_{\rm eff} \tag{6.3}$$

 $\frac{|\varphi(\lambda_{\text{res}})|}{\pi}$ agit comme un facteur correctif sur la longueur d'onde de résonance, ce qui nous permet de réaliser un ajustement linéaire par la méthode des moins carrés, du terme de gauche en fonction de la largeur d'antennes (a (w + b), avec a et b les paramètres cherchés). L'indice effectif est alors la moitié de la pente obtenue (a/2). Par ailleurs, un terme constant (b) est considéré pour avoir un meilleur ajustement : il correspondrait à un décalage des largeurs effectives des cavités par rapport à celles déterminées au MEB (voir section 4.3.2).

Statistique des dispositifs

La statistique réalisée sur un même échantillon permet d'évaluer plusieurs effets dans la réalisation des antennes : une fluctuation au sein d'une population de dispositifs de mêmes dimensions peut être engendrée par une variation dans les largeurs et périodes d'antennes et une épaisseur de SiO_2 variable d'un dispositif à un autre.

La figure 6.7(a) présente les spectres moyens calculés sur l'ensemble des dispositifs de mêmes géométries. Les barres d'erreur correspondent aux valeurs minimales et maximales observées pour

chaque population, la valeur centrale correspond à la moyenne de tous les spectres. Les barres d'erreur vont de 0.005 à 0.02 en valeur absolue. Après avoir ajusté chaque spectre par une lorentzienne, nous pouvons en déduire les incertitudes sur les longueurs d'ondes de résonance. Dans le cas des spectres de la figure 6.7(a), les écarts maximaux à la valeur moyenne sont, dans l'ordre croissant des largeurs d'antennes : 6, 12, 13, 28, 44, 67 et 39 nm. Les fluctuations observées sont très faibles : la longueur d'onde de résonance varie de moins de 2%. Ainsi, la statistique réalisée confirme l'homogénéité de la réponse optique des résonateurs MIM sur toute la surface de l'échantillon.



FIGURE 6.7 – (a) Reproductibilité d'une même géométrie sur l'échantillon 8021, $h_{\text{gap}} = 2.1 \text{ nm}$, $h_{\text{Cr}} = 1 \text{ nm}$: sur cet échantillon, chaque dispositif a été reproduit dix fois. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimales et maximales des spectres de chaque population de dispositifs. (b) Longueur d'onde de résonance de chaque population, en fonction de la largeur d'antennes, permettant d'obtenir l'indice effectif. La courbe bleue est le résultat de la régression linéaire de $\lambda \frac{|\varphi(\lambda)|}{\pi}$ par rapport à w.

L'indice effectif est déterminé par l'ajustement linéaire de $\lambda_{\text{res}} \frac{|\varphi(\lambda_{\text{res}})|}{\pi}$ en fonction de w (figure 6.7(b)). Dans le cas de l'épaisseur 2.1 nm, l'indice effectif entre 2 et 4 µm déduit de ce traitement est de 7.04 avec une incertitude de 0.09, soit une erreur relative de 1.3%.

6.1.3.2 Indice effectif expérimental en fonction de l'épaisseur

Cette méthode d'extraction est appliquée à tous les échantillons. L'annexe D en présente quelques uns. Tous les indices effectifs obtenus avec cette méthode sont reportés en fonction de leur épaisseur nominale respective en figure 6.8. On constate un parfait accord avec l'indice effectif classique pour les épaisseurs descendant jusqu'à 2.1 nm. En dessous de cette épaisseur, un autre comportement ressort de cette étude : l'indice effectif est plutôt constant, variant entre 7 et 7.8. C'est ici le même effet que l'on a d'abord estimée par une épaisseur optique plus grande : cette approche revient à trouver l'épaisseur correspondante à la valeur de l'indice effectif sur la courbe classique. En projetant ces valeurs sur la courbe classique, on retrouve les épaisseurs déterminées en figure 6.2.

L'échantillon 0.6 nm a montré deux populations distinctes : une population avec un indice effectif égal à 7.4 et une autre avec un indice de 4.3.

Le plateau aux alentours d'un indice de 7.4 est en désaccord avec l'étude théorique des effets quantiques du chapitre 3. Il pourrait être le résultat d'une combinaison entre le régime classique d'une épaisseur plus grande et le régime quantique associé à une hauteur de barrière pour l'instant inconnue. En effet, les gaps réels pourraient être composés d'un oxyde supplémentaire, tels que



FIGURE 6.8 – Partie réelle de l'indice effectif en fonction de l'épaisseur nominale ALD pour $h_{\rm Cr} = 1$ nm. Les barres d'erreur sur l'épaisseur nominale ne sont pas représentées ici. Les deux points à 0.6 nm désignent deux populations différentes sur un même échantillon.

l'oxyde d'InP $(InPO_3)$ s'il n'est pas bien gravé lors du retrait de substrat d'InP (section 4.2.2) ou l'oxyde de chrome si la couche d'accroche entre en contact avec de l'oxygène.

Parmi les deux populations de l'échantillon 0.6 nm, celle avec le plus petit indice effectif est très différente du comportement observé sur les autres échantillons en dessous de 2 nm. Si ce point est dans le régime classique, il correspond à une épaisseur optique de 6 nm. Les deux populations peuvent être représentées à l'intérieur même d'un dispositif : certains ont présenté deux pics de résonance atténués correspondant aux deux indices effectifs. Ce phénomène évoque une oxydation totale d'une/des couche(s) d'accroche.Le vieillissement de cet échantillon a montré que ces épaisseurs optiques augmentaient toujours au fil des semaines. S'il avait était dans un régime quantique, son oxydation au cours du temps aurait fait croître son indice effectif, jusqu'à atteindre une épaisseur à partir de laquelle il rejoint le comportement classique et aurait un indice effectif qui décroît par la suite. Ceci correspondrait à une épaisseur optique décroissante, puis croissante. Aucune observation de cet ordre n'a été faite au cours des différentes mesures. Ainsi cette population correspond au régime classique d'un gap rendu plus épais par l'oxydation d'une couche d'accroche. L'origine de cet effet pourrait provenir de l'ALD : nous avons vu qu'une différence de 0.06 nm pouvait modifier les propriétés électriques des antennes au chapitre 5. Si une telle variation est présente sur la plus fine épaisseur, ces zones laisseraient passer de l'oxygène plus rapidement et le chrome sous le gap serait d'autant plus oxydé. On peut également se demander si la gravure du substrat InP laisse intacte la couche de SiO_2 : cette population se situe principalement au centre de l'échantillon, ce qui correspond à l'endroit qui est le plus vite dévoilé au cours de la gravure de l'InP dans l'acide chlorhydrique. La gravure à cette échelle-là est mal connue : bien que le SiO₂ soit connu pour résister au HCl, une couche sub-nanométrique pourrait commencer à se décoller.

Détermination des conductances et hauteurs de barrières

Malgré l'incertitude à propos de la composition de chaque gap, chaque écart à la courbe classique peut être expliqué en considérant une conductance à travers le gap, que l'on va ajuster pour retrouver par le calcul les valeurs expérimentales grâce aux calculs développés dans le chapitre 3. La figure 6.9 présente la conductance obtenue pour chaque épaisseur. Pour chaque épaisseur en dessous de 3 nm, on peut trouver une conductance qui donne le même indice effectif. Cette conductance est très faible pour des épaisseurs supérieures à 2 nm, mais devient très grande pour des épaisseurs inférieures et pratiquement constante aux alentours de 3×10^{-3} ua (= $2.6 \times 10^{14} \text{ S/m}^2$). Dans un second temps, on peut remonter à la hauteur de barrière qui permettrait de retrouver la même conductance (voir sections 3.2, 3.3 et 3.4). Celles-ci trouvent un résultat uniquement pour les épaisseurs supérieures à 2 nm. Dans cette approche, les hauteurs de barrières sont entre 0.4 et 0.6 eV.

Ces valeurs sont très éloignées des valeurs théoriques : comme on l'a vu dans l'analyse des propriétés électriques dans le chapitre 5, la hauteur de barrière théorique avec les matériaux utilisés pourrait aller de 4.5 à 2.07 eV.



FIGURE 6.9 – (a) Résultat de l'ajustement de l'indice effectif en fonction de la conductance tunnel.
(b) Résultat de l'ajustement de la conductance en fonction de la hauteur de barrière de potentiel lorsqu'une solution existe. Pour 0.6 nm, seule la population présentant l'indice effectif le plus grand est montrée ici

Tous les autres échantillons ne trouvent pas de solution avec l'épaisseur de gap nominale : la hauteur de barrière nécessaire est trop proche de zéro. En effet, l'étude théorique a montré que pour les hauteurs de barrière inférieures à, ou de l'ordre de l'électron-volt, l'indice effectif manifeste une partie plus grande que la valeur classique. Ce n'est pas ce que l'on observe ici : il n'y a pas de valeur expérimentale qui soit supérieure aux valeurs classiques. L'ajustement converge vers des conductances très grandes. On a donc une contradiction entre le comportement théorique et le comportement expérimental : qualitativement, les points expérimentaux ressemblent aux résultats théoriques mais ne s'accordent pas quantitativement.

6.1.4 Polarisation par le SiO_2

Les caractérisations de ce chapitre ont montré des hauteurs de barrière très faibles par rapport aux hauteurs de barrière déduites dans les propriétés électriques. En collaboration avec Andreï Borisov et Dana-Codruta Marinica (ISMO), nous avons considéré un couche de SiO_2 , qui en dessous d'une certaine épaisseur, ne polariserait plus la lumière : le mode dans la cavité voit une couche sub-nanomètrique d'indice unité à l'interface métal/diélectrique. Pour les diélectriques les plus fins, ces couches interfaciales pourraient occuper tout le gap.



FIGURE 6.10 – Modèle d'une non-polarisation du mode par le SiO₂. Les valeurs indiquées sont les permittivités dans chaque partie. La même conductance G est appliquée dans chaque partie. Le coefficient a est le coefficient de proportionnalité ($a = \omega \varepsilon_0$). On note d l'épaisseur de la zone non-polarisée par le SiO₂.

On définit les trois domaines d'étude suivants :

- $h_{\text{gap}} \ge 2 \text{ nm}$: comportement classique,
- $1 \text{ nm} \leq h_{\text{gap}} \leq 2 \text{ nm}$: perturbation quantique modérée,
- $h_{\text{gap}} \leq 1 \text{ nm}$: forte perturbation quantique.

En négligeant la fluctuation de l'épaisseur, l'ajout d'une couche interfaciale non-polarisée permet de rendre compte des résonances des MIM à nanogap pour les deux premiers domaines. Cet ajustement est plus particulièrement étudié pour les échantillons suivants : 8012 ($h_{gap} = 0.6 \text{ nm}$), 8541 ($h_{gap} = 0.9 \text{ nm}$), 104324 ($h_{gap} = 1.2 \text{ nm}$) et 8521 ($h_{gap} = 1.8 \text{ nm}$).

Dans le cas des épaisseurs 1.8 et 1.2 nm (figure 6.11(a-b)), l'ajustement est réalisé dans les deux cas avec l'épaisseur nominale et la même valeur de distance de vide d = 0.4 nm. Concernant les échantillons du troisième domaine, l'épaisseur d'ajustement est légèrement supérieure à l'épaisseur nominale (épaisseurs 0.9 et 0.6 nm, figure 6.11(c-e)) : dans ce cas le SiO₂ agit entièrement comme du vide.

Ainsi, ce modèle signifierait qu'en dessous d'une épaisseur de 0.9 nm, le SiO₂ n'agit plus en tant que tel : le champ électromagnétique ne verrait que du vide, avec une partie imaginaire dans la permittivité correspondant à l'effet tunnel. Les indices effectifs auraient des valeurs comprises entre celles du SiO₂ et celles du vide, selon la proportion de chacun. Ce modèle aiderait à comprendre l'allure expérimentale de l'indice effectif. Il fournit des hauteurs de barrière plus proches de celles rencontrées électriquement. Malgré le fait que ces échantillons ne soient pas les mêmes que ceux caractérisés électriquement, au cours du chapitre 5 nous avons déterminé une hauteur de barrière de 3.1 eV pour un gap de 1.8 nm. Ici la hauteur de barrière est 0.76 eV, alors qu'aucune solution n'avait était trouvée dans l'ajustement de l'indice effectif.

Cet écart entre les hauteurs de barrière est amené à être plus faible en considérant une fluctuation de l'épaisseur de gap. Une simulation complète requière de calculer chaque spectre indépendamment sur une plage d'épaisseurs suffisante : à chaque épaisseur il faut calculer la conductance tunnel correspondant à la hauteur de barrière considérée et réaliser les simulations électromagnétiques en considérant une couche interfaciale. Les paramètres libres sont la hauteur de barrière, l'épaisseur de la couche interfaciale et la largeur de la distribution des épaisseurs. De telles simulations procureraient une compréhension de la combinaison des deux effets.



FIGURE 6.11 – Ajustement des spectres avec une non-polarisation du mode par le SiO₂ pour les échantillons de la première série avec différentes épaisseurs de gap : 1.8 nm (a), 1.2 nm (b), 0.9 nm (c), n°17 de 0.6 nm (population avec le plus grand indice effectif (d)), n°22 de 0.6 nm (population avec le plus petit indice effectif, (e)). En bleu : simulations réalisées avec l'épaisseur nominale et un indice de 1.42 dans tout le gap. En rouge : simulations avec la même épaisseur de gap et un indice de 1 partout. En jaune : simulations avec une épaisseur différente de gap, un indice de 1 et une hauteur de barrière permettant d'ajuster la réflectivité minimale. En violet : simulations avec l'épaisseur nominale contenant une couche interfaciale non-polarisée d'épaisseur d et une hauteur de barrière.

6.2 MIM connectés électriquement

6.2.1 Étude à courant nul

La deuxième série d'échantillons est composée des échantillons étudiés électriquement dans le chapitre 5. Contrairement aux échantillons décrits optiquement plus haut, cette série d'échantillons a profité de l'encapsulation et des connexions électriques.

De la même façon que dans la partie précédente, j'ai extrait les indices effectifs de chaque échantillon. La figure 6.12 présente les indices effectifs de chaque échantillon (en jaune), superposés aux indices effectifs de l'étude précédente (en rouge). Les nouveaux échantillons diffèrent légèrement des échantillons de la première série : alors que l'échantillon avec 2.4 nm de SiO₂ est toujours sur la courbe classique, l'épaisseur 2.1 nm passe d'un indice de 7.04 à 7.55. Les autres échantillons sont également dispersés : seules les épaisseurs 1.5 nm et 3 nm présentent le même indice que dans l'étude précédente. Les échantillons 1.8 et 1.2 sont plus faibles.

On distingue deux catégories d'échantillons : ceux dont l'indice est compris entre 7 et 8 et ceux qui réalisent une décroissance de l'indice (1.2 nm et 1.8 nm). Cette ambivalence était déjà présente sur l'échantillon avec une épaisseur de 0.6 nm. Ces trois points se distinguent des autres par un indice plus faible : ils correspondraient à un autre système physique.

Par ailleurs, nous avons vu que les couches d'accroche pouvaient commencer à s'oxyder en l'espace de quelques jours : en seulement une semaine, le chrome a montré une oxydation estimée à 0.2 nm (voir section 4.4). Si un tel oxyde est déjà présent à la fin de la fabrication, l'épaisseur globale observée pendant les caractérisations sera augmentée et l'indice effectif correspondra à celui d'un isolant plus épais. La différence dans la composition du gap va également altérer la hauteur de la barrière tunnel : les affinités électroniques du SiO_2 et des différents oxydes de chrome peuvent être très différents d'une composition à une autre (voir annexe A). Le travail de sortie de l'or et du chrome sont aussi différents : la différence entre les deux quantités est de 0.6 eV. La nature des couches d'accroche, métallique(s) ou oxydée(s), a une une action directe sur les propriétés optiques via sa permittivité.

Dans ces conditions, la limite entre le régime classique et la perturbation due à l'effet tunnel est difficile à prédire. Chaque écart à la courbe classique pourrait être interprété comme une méconnaissance de l'épaisseur. Mais il pourrait également être dû à une hauteur de barrière différente suivant les matériaux, et dépendant des étapes de fabrication vues par chaque échantillon.

De la même façon que pour les échantillons de la première série, j'ai cherché les conductances réalisant les mêmes indices effectifs et les hauteurs de barrière correspondantes. La figure 6.13 montre les valeurs pour toutes les épaisseurs de cette deuxième série, sauf 0.9 et 2.1 nm qui n'ont pas trouvé de solution. Les hauteurs de barrière sont également très faibles et sont très éloignées des valeurs déterminées par caractérisation électrique. Variant entre 0.05 et 0.55 eV, elles sont incompatibles avec les valeurs connues des travaux de sortie et de l'affinité électronique de chaque matériau.

Bien que le gap étudié ne soit probablement pas composé que de SiO_2 et que la hauteur de barrière soit difficile à définir, on peut s'attendre à ce que les échantillons de gap compris entre 2 et 3 nm réalisent un couplage opto-électronique : ces échantillons supportent à la fois un mode optique très confiné et un effet tunnel significatif. La cohabitation des deux pourraient mener à la perturbation des plasmons par effet tunnel.



FIGURE 6.12 – Partie réelle de l'indice effectif déterminé entre 2 et 4 µm : valeurs classiques (bleu), points expérimentaux de la première série d'échantillons (rouge) et de la nouvelle série d'échantillons (jaune), en fonction de l'épaisseur nominale déposée en ALD.



FIGURE 6.13 – Ajustement de l'indice effectif des échantillons de la deuxième série : (a) conductance et (b) hauteur de barrière correspondante lorsqu'une solution existe.

6.2.2 MIM commandés électriquement

Les parties précédentes ont permis la validation d'un régime non-classique et la mise en place de structures stables dans le temps pour garantir une étude opto-électrique approfondie. Dans cette section, les échantillons issus de la deuxième série de fabrication sont étudiés avec une polarisation électrique et sous éclairement. L'application d'une tension permet le pilotage de la conductance, et par extension un changement dans l'indice du gap est attendu.

6.2.2.1 Étude expérimentale

Caractérisés optiquement et électriquement avant le déménagement du laboratoire de Marcoussis, j'ai pu caractériser leurs propriétés optiques sous l'application d'une tension à Palaiseau, quelques mois plus tard, sur un module monté par Jean-Luc Pelouard et placé sous le microscope du FTIR. Le module est indépendant du FTIR. Dans cette configuration, tous les dispositifs n'ont pas pu être mesurés. Pour chaque échantillon, j'ai limité l'étude aux dispositifs présentant les meilleurs rapports entre les parties non-linéaire et linéaire du courant. Ce critère, introduit dans la section 5.6, permet d'isoler les dispositifs présentant le moins de courant parasite.

La tension maximale est choisie par rapport à l'étude électrique menée précédemment : c'est la tension maximale que le dispositif a déjà validée au cours des mesures électriques. Les dispositifs présentant une discontinuité ont été exclus.

De façon similaire aux mesures électriques, l'étude d'un dispositif dans cette configuration se déroule en quatre parties : on applique une tension allant de 0 V à V_{max} , de V_{max} à 0, de 0 à V_{min} et de V_{min} à 0. J'ai réalisé environ cinq mesures sur chaque branche. Les points correspondant à une même tension doivent présenter les mêmes propriétés : cette condition garantie l'absence de tout effet de charges mobiles ou de modification du dispositif. Chaque mesure nécessite l'application de la tension sur le dispositif pendant que le FTIR mesure le spectre : il procède alors à 32 scans, résultant en une durée totale de 20 s. Chaque tension est donc appliquée pendant environ 30 s.

Évolution du contact au cours de la mesure

Alors que chaque point de mesure électrique était réalisé automatiquement et demandait moins d'une seconde à être mis en œuvre, dans cette caractérisation un dispositif se retrouve à une tension continue pendant environ 30 s. En prenant en compte toute la procédure, il se retrouve soumis à des tensions variées pendant une durée totale 10 min. Certains dispositifs ont montré des instabilités : la languette réalisant le contact avec le dispositif est très petite, la résistance associée dissipe de l'énergie par effet Joule ce qui peut amener à la rupture de cet élément. Comme on peut le voir dans la figure 6.14, la languette est bien un élément faible de notre structure.



FIGURE 6.14 – Rupture d'une languette au cours d'une mesure.

Propriétés des dispositifs stables

En excluant les échantillons ayant présenté une rupture au cours de la mesure, plus de la moitié des dispositifs mesurés se sont avérés stables. La figure 6.15 présente un ensemble de spectres pour un dispositif de l'échantillon $h_{gap} = 2.4$ nm et $h_{Cr} = 1$ nm.



FIGURE 6.15 – Spectres du dispositif n°78 avec $w = 319 \,\mathrm{nm}$ et $p = 400 \,\mathrm{nm}$ de l'échantillon 8513 ($h_{\mathrm{gap}} = 2.4 \,\mathrm{nm}$ et $h_{\mathrm{Cr}} = 1 \,\mathrm{nm}$) : (a) réflectivité et (b) zoom autour du minimum de réflectivité pour différentes tensions. L'ordre dans les couleurs attribuées aux spectres est l'ordre chronologique dans lequel le dispositif a été mesuré aux différentes tensions. Les points dans la figure (b) correspondent aux points de mesure en longueur d'onde.

Les longueurs d'onde de résonance et réflectivités minimales résultant de l'ajustement de ces spectres par une lorentzienne sont présentées figure 6.16. Ces résultats mettent en évidence un décalage de la longueur d'onde de résonance en fonction de la tension appliquée. Ce décalage se fait vers des valeurs légèrement plus grandes. Les branches de mesures montantes et descendantes se superposent : on étudie un système physique unique, ce qui valide la mesure réalisée.

Dans chaque zone (positif/négatif), ce décalage est linéaire avec la tension appliquée. La pente est d'environ +0.6 nm/V pour les tensions positives. Il est dans le même sens mais un peu plus faible en valeur absolue dans le cas des tensions négatives (-0.2 nm/V). Au cours de cette mesure, la réflectivité évolue également : la réflectivité minimale issue de l'ajustement présente un minimum à 0 V et croît de 6×10^{-4} /V. Les tensions négatives manifestent une réflectivité minimale légèrement plus faible.



FIGURE 6.16 – Caractéristiques d'un dispositif avec w = 319 nm et p = 400 nm de l'échantillon 8513 (dispositif n°78, $h_{\text{gap}} = 2.4 \text{ nm}$ et $h_{\text{Cr}} = 1 \text{ nm}$) : (a) longueur d'onde ajustée de chaque spectre et (b) réflectivité associée.

Ce même décalage spectral a été observé sur tout un ensemble de dispositifs provenant d'échantillons différents. Certains d'entre eux sont présentés en figure 6.17. Ces résultats donnent toujours



FIGURE 6.17 – Évolution de la longueur d'onde de résonance résultant de l'ajustement des spectres pour quatre dispositifs de différents échantillons : (a) 11451 ($h_{gap} = 1.5 \text{ nm et } h_{Cr} = 1 \text{ nm}$), (b) 11241 ($h_{gap} = 3 \text{ nm et } h_{Cr} = 4 \text{ nm}$), (c-d) 11231 ($h_{gap} = 3 \text{ nm et } h_{Cr} = 2 \text{ nm}$).

un décalage vers de plus grandes longueurs d'onde pour une tension appliquée positive et une asymétrie entre les tensions positives et négatives : les tensions négatives réalisent toujours un décalage moindre, voire presque nul ou vers des longueurs d'onde légèrement plus faibles. Le tableau 6.1 présente les pentes obtenues pour chaque dispositif. Le décalage pour $V_{\rm app} > 0$ V est du même ordre de grandeur que dans l'exemple précédent : de 0.4 à 0.7 nm/V sauf le dispositif n°11 de l'échantillon 11451 qui présente un décalage de 1.7 nm/V pour une tension appliquée plus faible (0.2 V). Cette étude prouve un effet du courant tunnel contrôlé par la tension sur les MIM connectés.

Prédit en 2015 par Marinica et al. sur des dimères⁶, un décalage spectral de la réponse d'antennes à nanogap par courant tunnel n'a jamais été validé expérimentalement à ce jour. Dans leur cas, le décalage de la réponse pour un dimère résonnant dans le visible, avec un gap d'air de 0.85 nm et une hauteur de barrière de 5.1 eV, est de -17 nm pour 3.5 V, soit -4.9 nm/V. Ce décalage est vers de plus basses longueurs d'onde, ce qui diffère de notre étude.

Des antennes similaires ont réalisé un décalage de 100 nm pour une tension de 3 V (33 nm/V) en réalisant un gap en polyélectrolyte⁷ : celui-ci change d'épaisseur sous l'application d'une tension, passant de 8 à 5 nm, ce qui résulte en un décalage spectral. Placer des nanoantennes sur du graphène permet également de réaliser un contrôle électrique⁸ : un décalage de 650 nm a été observé pour une

 $^{^6\}mathrm{Marinica}$ et al., « Active quantum plasmonics », (2015).

⁷HOANG et al., « Broad electrical tuning of plasmonic nanoantennas at visible frequencies », (2016).

⁸YAO et al., « Broad electrical tuning of graphene-loaded plasmonic antennas », (2013).

Échantillon	$V_{\rm app,max}$ (V)	$\frac{\Delta\lambda_{\rm res}}{\Delta V_{\rm app}} (V_{\rm app} > 0)$	$\frac{\Delta\lambda_{\rm res}}{\Delta V_{\rm app}} (V_{\rm app} < 0)$
8513 (78)	0.8	0.6	- 0.2
11451 (11)	0.2	1.7	0.5
11241 (150)	0.8	0.4	0.1
11231 (196)	1	0.7	-0.1
11231 (38)	1	0.5	0.1

TABLEAU 6.1 – Pentes issues de l'ajustement des longueurs d'onde de résonance des zones $V_{app} > 0$ et des zones $V_{app} < 0$ en nm/V.

tension de 24 V (27 nm/V) appliquée au graphène. Notons que ces décalages ne sont pas linéaires avec la tension.

Bien qu'étant très inférieurs aux valeurs que l'on peut trouver dans la littérature, nos résultats constituent la première étude sur le contrôle électrique d'antennes à nanogap par effet tunnel.

Par ailleurs, certains spectres montrent une légère structuration au voisinage de la résonance. Étant absent à l'état initial, cet effet n'est donc pas dû à la géométrie des antennes. Le dédoublement de la résonance peut être dû à une légère modification du dispositif au cours de l'application de la tension. Deux régimes cohabiteraient. Cependant, cet effet n'affecte que le voisinage immédiat de la résonance. Il a été négligé dans l'ajustement du spectre, réalisé sur un domaine spectral beaucoup plus large (de 3.3 à $5 \mu m$).

6.2.2.2 Étude théorique

Recherche de la hauteur de barrière correspondante

Nous avons cherché à valider ce fait expérimental par des simulations. Comme nous avons vu jusqu'à présent, la hauteur de barrière est difficile à définir dans notre structure : les hauteurs de barrière déterminées électriquement ne coïncident pas avec celles déterminées optiquement. C'est pourquoi j'ai cherché une hauteur de barrière reproduisant le même effet afin d'approcher les propriétés du dispositif n°78 de l'échantillon 8513 (propriétés décrites dans la figure 6.16).

Le courant théorique a été calculé avec les méthodes décrites dans le chapitre 3 (sections 3.2, 3.3 et 3.4). La conductance différentielle théorique est appliquée dans la permittivité du gap (section 3.6). À tension nulle, l'épaisseur nécessaire pour ajuster le spectre est de 3.2 nm : entre le moment où l'échantillon a été fabriqué et celui où cette mesure a été réalisée (huit mois), l'échantillon a vieilli en passant de 2.4 à 3.2 nm en épaisseur optique estimée. Je n'ai pas considéré de fluctuation de l'épaisseur dans cette partie.

À tension non nulle, la hauteur de barrière ajustée pour obtenir une conductance décalant la résonance de la même quantité (0.5 nm pour 0.8 V) est de 0.9 eV. La figure 6.18 montre les résultats de ces simulations : $\lambda_{\rm res}$ et $R_{\rm min}$. Ces paramètres sont extraits des spectres en ajustant les données par une lorentzienne. Les spectres obtenus sont bien décalés spectralement. En valeur absolue, ces décalages coïncident. Cependant, ce décalage se fait vers des longueurs d'onde plus basses, ce qui entre en contradiction avec les résultats expérimentaux. La réflectivité minimale, quant à elle, serait croissante avec la valeur absolue de la tension, ce qui est en accord avec les valeurs ajustées des spectres expérimentaux.

On retrouve également ce résultat dans le calcul de l'indice effectif (voir le calcul analytique dans la section 3.7, figure 6.19). En négligeant la phase dans son expression, on a simplement $n_{\text{eff}} = \lambda/2w$. Un décalage de 0.6 nm/V en valeur absolue correspond à une variation de l'indice effectif de 0.12% pour une tension de 0.8 V. On retrouve un tel décalage pour la même hauteur de



FIGURE 6.18 – Évolution de la longueur d'onde de résonance (a) et de la réflectivité minimale (b) résultant de l'ajustement des spectres simulés d'antennes MIM ayant pour paramètres : $w = 319 \,\mathrm{nm}, p = 400 \,\mathrm{nm}, h_{\mathrm{gap}} = 2.4 \,\mathrm{nm}$ et $h_{\mathrm{Cr}} = 1 \,\mathrm{nm}$. L'épaisseur de gap considérée ici est 3.2 nm. Les simulations prennent en compte l'encapsulation par du SiN_x avec une épaisseur de 150 nm et un indice de 1.95. Un courant théorique a été considéré avec une hauteur de barrière de 0.9 eV.

barrière : 0.9 eV.



FIGURE 6.19 – (a) Partie imaginaire de la permittivité du nanogap pour une épaisseur de 2.4 nm, en fonction de la tension appliquée, pour différentes hauteurs de barrière. (b) Partie réelle et (c) partie imaginaire de l'indice effectif en fonction de la tension.

Le calcul de l'indice effectif du MIM montre une forte dépendance de l'indice effectif à la tension et la hauteur de barrière : des barrières de 1 eV et de 0.8 eV ont des propriétés très différentes à 0.8 V : le premier ne montre pas d'évolution alors que le deuxième réalise un décalage cinq fois plus grand que celui à 0.9 eV.

Cependant, les mesures ont montré un décalage linéaire de la résonance avec la tension. Les simulations quant à elles varient faiblement sur une grande plage de tension ($V_{app} < 0.4 \text{ V}$ pour $\varphi_0 = 0.9 \text{ eV}$), puis se décalent beaucoup plus rapidement vers des longueurs d'ondes plus basses ($V_{app} > 0.4 \text{ V}$). Ce n'est probablement pas le même effet. Un approfondissement de la modélisation théorique doit être fait. La possibilité d'avoir un effet tunnel assisté par les photons pourrait modifier la conductance et l'indice du gap, ce qui conduirait à un photodétecteur par rectification optique (rectenna)^{9,10,11}.

 $^{^{9}}$ WARD et al., « Optical rectification and field enhancement in a plasmonic nanogap », (2010).

¹⁰STOLZ et al., « Nonlinear photon-assisted tunneling transport in optical gap antennas », (2014).

¹¹DASGUPTA et al., « Optical wireless link between a nanoscale antenna and a transducing rectenna », (2018).

Effet du courant expérimental

Des simulations électromagnétiques exploitant les mesures expérimentales du courant n'ont pas montré le même résultat. La mesure du courant s'est faite tout d'abord sur le montage sous le FTIR. Celui-ci ne permet pas de mesure détaillée du courant : chaque point de mesure est appliqué manuellement, sur une longue durée en comparaison avec le montage de mesures automatiques sous pointes. La languette étant très sensible, nous avons préféré réaliser des mesures rapides avec peu de points sur plusieurs dispositifs. J'ai mesuré plus finement le courant des antennes sur le banc de mesures sous pointes, indépendamment des mesures sous FTIR. La figure 6.20(a) montre que ces mesures sont en accord avec les mesures sous FTIR.



FIGURE 6.20 – (a) Courants mesurés dans le dispositif n°78 de l'échantillon 8513 et (b) conductances différentielles associées : en bleu les mesures directement effectuées sous le FTIR et en rouge les mesures réalisées sur le banc de mesures électriques. (c) Évolution de la longueur d'onde de résonance et de la réflectivité minimale (c) résultant de l'ajustement des spectres simulés d'antennes MIM ayant pour paramètres : w = 319 nm, p = 400 nm, $h_{gap} = 2.4$ nm et $h_{Cr} = 1$ nm. L'épaisseur de gap considérée ici est 3.2 nm. Les simulations prennent en compte l'encapsulation par du SiN_x avec une épaisseur de 150 nm et un indice de 1.95. La simulation est réalisée avec les valeurs obtenues du courant mesuré indépendamment du FTIR.

Les conductances mesurées et les résultats des simulations sont présentés figure 6.20. Cette conductance correspond à une hauteur de barrière de 1.8 eV pour un gap de 3.2 nm. La longueur d'onde de résonance et la réflectivité minimale sont extraits de la même façon que précédemment. Cette fois-ci, aucun effet n'a été observé sur la réflectivité : la longueur d'onde et la réflectivité minimale sont constantes en fonction de la tension appliquée. La conductance est trop faible pour modifier la résonance.

Les hauteurs de barrière optique et électrique ne coïncident pas. Cependant, une différence d'environ 3% a été observée entre les mesures électriques sous FTIR et celles sur le banc de caractérisation électrique sans éclairement. Cet effet est faible mais est de l'ordre de grandeur des études publiées sur le sujet sur des antennes réalisant une rectification optique^{12,13,14}. Cet écart pourrait être également dû aux systèmes de mesure qui sont différents.

Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai présenté et analysé les caractéristiques spectrales de chaque dispositif réalisé. Une première série d'échantillons étudiés optiquement, constitués d'épaisseurs supérieures à 0.6 nm, a permis une étude comparative des propriétés spectrales. En particulier, les gaps supérieures à 2 nm présentent une fluctuation de l'épaisseur pouvant aller de 0.2 nm à 0.4 nm, suffisamment faible pour toujours présenter une résonance distincte. Cette étude procure une quantification de la conformité du dépôt ALD, de 0.06 à 0.2 nm pour les gaps les plus épais. La fluctuation de l'épaisseur reste à quantifier pour les épaisseurs inférieures à 2 nm en prenant en compte l'effet tunnel. La fluctuation déterminée sans conductance (0.2 nm) sera une borne maximale à cette valeur. Un échantillon d'épaisseur de gap 3 nm, a validé la réalisation d'antennes s'approchant du couplage critique et d'antennes en régime de sous-couplage, passant de l'un à l'autre en modifiant la densité des antennes dans certaines conditions, mais limité par la fluctuation de l'épaisseur de SiO₂. Cette variation nous empêche de maximiser l'absorption des antennes et devient non-négligeable à partir d'épaisseurs de l'ordre de 3 nm. Le gap est également constitué d'autres éléments qui n'entravent pas les propriétés du mode, tels que des liaisons O-H, résonnant à 2.84 µm.

La partie réelle de l'indice effectif montre un comportement parfaitement classique pour des épaisseurs supérieures à 2.1 nm. En dessous de cette épaisseur, une première étude a montré un indice effectif quasiment constant, contrastant avec l'étude théorique du modèle QCM. Cet effet peut provenir d'épaisseurs plus grandes ou de hauteurs de barrière variables. Dans cette gamme de gaps très minces, l'épaisseur et la hauteur sont mal contrôlées. Toutes ces étapes ont permis la validation d'un régime non-classique et la mise en place de structures stables pour garantir une étude opto-électrique approfondie. Une deuxième série d'échantillons, connectés électriquement, a montré des propriétés optiques en désaccord avec la première série d'échantillon, remettant en cause la reproductibilité des résultats d'une réalisation à une autre.

Ces échantillons ont été caractérisés sous polarisation électrique. Expérimentalement, les dispositifs stables changent optiquement en fonction de la tension : la résonance est décalée vers des longueurs d'onde plus grandes. La réflectivité à la résonance est aussi influencée : elle augmente à tension positive et diminue à tension négative. Cet effet est faible : nous avons montré que le décalage de la longueur d'onde de résonance allait de 0.1 à 1.7 nm/V alors que des décalages d'environ 30 nm/V ont déjà été réalisés sur des nanoantennes^{15,16}. Cette première validation du contrôle des propriétés optiques par l'effet tunnel est cohérente avec l'étude théorique révélant ce phénomène¹⁷ : le décalage simulé sur un dimère est de 4.9 nm/V pour un gap plus fin et une hauteur de barrière plus haute que dans nos dispositifs. Néanmoins, ce décalage est dans le sens opposé. Les calculs théoriques que nous avons réalisés sont également en contradiction avec les résultats expérimentaux : alors que les mesures électriques présentent une hauteur de barrière de

 $^{^{12}\}mathrm{Ward}$ et al., « Optical rectification and field enhancement in a plasmonic nanogap », (2010).

¹³STOLZ et al., « Nonlinear photon-assisted tunneling transport in optical gap antennas », (2014).

¹⁴DASGUPTA et al., « Optical wireless link between a nanoscale antenna and a transducing rectenna », (2018).

 $^{^{15}\}mathrm{YAO}$ et al., « Broad electrical tuning of graphene-loaded plasmonic antennas », (2013).

¹⁶HOANG et al., « Broad electrical tuning of plasmonic nanoantennas at visible frequencies », (2016).

 $^{^{17}\}mathrm{Marinica}$ et al., « Active quantum plasmonics », (2015).

1.8 eV, la hauteur nécessaire pour obtenir le même décalage est de 0.9 eV. Éclairer la structure pourrait également changer les propriétés électriques des antennes MIM. Un problème persiste dans cette étude : l'évolution expérimentale de la longueur d'onde de résonance est croissante, alors que l'évolution théorique est décroissante.

Conclusion et perspectives

Cette étude a porté sur des antennes qui grâce à l'épaisseur nanométrique de leur isolant (antennes à nanogap) permettent à la fois un fort confinement électromagnétique et une conduction électronique par effet tunnel créant une interaction mutuelle entre les propriétés optiques et électriques. Ce travail a été divisé en trois parties : tout d'abord, l'étude théorique à la fois optique et électrique des antennes MIM permettant leur dimensionnement (partie I), puis leur développement en salle blanche en intégrant une couche d'isolant ultra-fine contrôlée au dixième de nanomètre près par ALD (partie II) et enfin leur caractérisation expérimentale validant le couplage optoélectronique (partie III).

La première partie de ce travail a constitué une base théorique, répertoriant dans un premier temps les propriétés optiques du mode fondamental MIM que j'ai été amenée à approfondir (chapitre 2). Tout d'abord, l'étude de l'indice effectif a permis de quantifier le couplage entre les plasmons de part et d'autre du gap. La suite de l'étude s'est portée sur le dimensionnement du réseau d'antennes (largeur et période). Ce chapitre met en évidence un effet minime de l'incidence conique sur la réponse optique des antennes, établit les périodes de réseau permettant d'étudier le mode fondamental MIM et évalue l'effet des couches d'accroche en vue de leur réalisation. À mesure que l'on diminue l'épaisseur du gap, la partie réelle de l'indice effectif croît et les pertes du mode deviennent prédominantes, ce qui m'a poussée à chercher les conditions de dimensionnement menant au couplage critique (largeur d'antennes et période du réseau). Pour les gaps les plus fins, aucune étude n'avait démontré que le couplage critique était encore accessible. Cette étude a révélé que le couplage critique est, en théorie, toujours possible, même pour des gaps aussi fins que 0.1 nm. Pour des gaps d'épaisseur variant de 0.1 à 100 nm, j'ai montré l'existence de trois régimes : le mode MIM qui s'étend de 2 à 40 nm, le couplage entre le mode MIM et un plasmon de surface pour les épaisseurs supérieures et le mode gap plasmon pour les épaisseurs inférieures. Le gap plasmon est caractérisé par des distances inter-antennes plus petites que 20 nm et des facteurs de remplissage supérieurs à 90%. Dans ces conditions, un nouveau nanogap apparaît entre deux antennes. Les échanges entre la cavité MIM et cette nouvelle fente verticale ont été calculés et mettent en évidence le rôle crucial de cette dernière pour les épaisseurs les plus faibles : son indice effectif croît et elle concentre un champ intense et pratiquement constant, comparable en intensité à celui dans la cavité MIM et permettant l'équilibre entre flux incident et absorption.

Dans un second temps, l'étude théorique de l'effet tunnel a été menée et a permis d'évaluer son effet sur les propriétés optiques des antennes (chapitre 3). À mesure que l'on diminue la hauteur de

barrière, la résonance s'atténue (le facteur de qualité décroît et la réflexion minimale croît) jusqu'à disparaître totalement pour de très faibles épaisseurs de gap (typiquement 1 nm pour une hauteur de barrière de 1.05 eV). L'indice effectif quant à lui atteint une valeur maximale élevée (proche de 10) puis chute vers l'indice du métal à mesure que l'on descend vers de faibles épaisseurs. De la même façon que dans l'étude classique, le couplage critique a été trouvé pour toutes les épaisseurs, mais est encore plus dur à atteindre expérimentalement : l'espace entre les antennes devient sub-nanométrique pour des épaisseurs de gap inférieures à 2 nm.

La partie II est composée d'un unique chapitre détaillant toutes les étapes de fabrication des MIM à nanogap (chapitre 4). La structure à fabriquer s'est avérée être un système complexe, de par la présence des couches d'accroche, nécessaires à un empilement or/silice stable, mais hautement sensibles à l'oxydation. Un transfert de substrat a été mis en œuvre pour éviter une oxydation totale de la couche d'accroche inférieure dans la chambre ALD. La structure a également montré un vieillissement après seulement quelques jours d'existence, potentiellement aggravé par les hautes températures mises en jeu au cours de son report. Une encapsulation a été conçue à partir de nitrure de silicium par pulvérisation cathodique afin d'isoler les antennes de l'oxygène environnant. L'encapsulation a fait ses preuves sur des durées de plus d'un mois. Des échantillons avec des épaisseurs d'isolant allant de 0.6 nm à 20 nm ont ainsi été réalisés.

Dans la dernière partie, j'ai étudié les caractérisations électriques et optiques à courant nul, puis pour des tensions variables. D'abord étudiés électriquement et sans éclairement (chapitre 5), j'ai démontré l'obtention d'un effet tunnel sur de grands réseaux de MIM à nanogap $(150 \times 150 \ \mu m^2)$ et des valeurs de courant homogènes sur un même échantillon, avec une variation d'épaisseur de l'ordre d'un seul cycle ALD (0.06 nm) sur toute sa surface. La qualité de la couche d'isolant a également été validée par les champs disruptifs observés : l'étude plus poussée d'un échantillon a permis d'identifier un champ disruptif supérieur à $11 \,\mathrm{MV/cm^2}$ pour 80% des dispositifs et comparable aux valeurs de la littérature pour des films d'épaisseur nanométrique. La réalisation de dispositifs ayant différentes largeurs d'antenne a permis l'extraction des densités de courant dans le volume et en périphérie des dispositifs. Compte tenu des grandes valeurs des rapports périmètre-surface P/S réalisés (10^7 m^{-1}) , l'étude a montré de relativement faibles effets de périphérie qui restent en valeur absolue inférieurs aux courants de volume. La comparaison de la partie non-linéaire et volumique de la densité de courant avec le calcul théorique a permis la détermination de la hauteur de barrière pour chaque dispositif. L'analyse de ces résultats a mis en évidence une oxydation du chrome, d'épaisseur variable d'un échantillon à un autre. Des calculs théoriques considérant une barrière moyenne ont identifié des hauteurs principalement entre 1.7 et 3.3 eV, proches des valeurs théoriques des interfaces Cr/CrO_x . Une asymétrie entre les courants mesurés pour des tensions positives et négatives a été observée et expliquée par une barrière de potentiel asymétrique, résultant d'une oxydation différente des couches de chrome situées de part et d'autre du gap.

Par la suite, les propriétés optiques à tension nulle (chapitre 6) ont montré une très bonne homogénéité sur un même échantillon. La structure étant très sensible à l'épaisseur, celle-ci a permis une mesure des variations d'épaisseur du gap moyennées sur la surface d'un dispositif $(150 \times 150 \ \mu\text{m}^2)$ pour les épaisseurs les plus grandes : des variations de l'épaisseur allant de 0.2 nm pour une épaisseur de 2.1 nm et atteignant une valeur maximale de 0.4 nm pour des épaisseurs de 5 et 20 nm ont été obtenues. J'ai également mis en évidence une absorption supplémentaire centrée à 2.84 µm, attribuée à des liaisons O-H présentes dans le gap SiO₂ et pouvant provenir du dépôt ALD ou des étapes chimiques. Ce travail réalise la première étude expérimentale de ce type sur l'évolution de l'indice effectif en fonction de l'épaisseur du gap. Dans une première série d'échantillons, les valeurs d'indice effectif suivent le comportement classique pour des épaisseurs supérieures à 2.1 nm. En dessous de cette épaisseur, un plateau est constaté : l'indice effectif reste aux alentours

de 7.4. Une deuxième série d'échantillons, connectés électriquement, a montré des propriétés différentes pour certaines épaisseurs, questionnant la reproductibilité des résultats d'une réalisation à l'autre. Néanmoins, les conductances mesurées électriquement ne permettent pas d'expliquer les indices effectifs mesurés optiquement. Alors que les mesures électriques donnent des hauteurs de barrière comprises entre 1.7 et 3 eV, des barrières beaucoup plus basses (inférieures à 0.6 eV) doivent être supposées pour modéliser les indices effectifs expérimentaux. Dans ce cadre-là, les simulations numériques ont montré qu'une telle hauteur de barrière provoque l'atténuation totale de la résonance. Ce désaccord entre les différentes simulations et les mesures nous a poussés, suivant une idée d'Andrei Borisov, à étudier la possibilité d'avoir à chaque interface métal/diélectrique une couche interfaciale non-polarisée. Dans ces conditions, j'ai déterminé une hauteur de barrière plus proche des résultats électriques et pouvant aller jusqu'à 2 eV. La suite de ce chapitre a porté sur la commande électrique des antennes MIM à nanogap. Les résultats expérimentaux ont montré un décalage vers des longueurs d'onde plus grandes de 0.4 à 0.8 nm pour les tensions étudiées. Les simulations n'ont pas montré cet effet pour les courants mesurés, mais des courants plus grands permettraient d'obtenir un décalage, cette fois-ci vers de plus basses longueurs d'onde. Les deux approches montrent également une croissance de la réflectivité minimale avec la valeur absolue de la tension.

Ce travail de thèse ouvre la voie vers des dispositifs optiques contrôlés électriquement sans recours à un quelconque semi-conducteur. Parallèlement à cette étude, mon encadrante Claire Deeb a développé un autre procédé, cette fois-ci à basse température, s'appuyant sur le collage par réticulation UV de la résine Ormostamp. Alors que le collage BCB nécessite une température de 300°C, le collage Ormostamp quant à lui se fait à température ambiante. Le recuit de la résine pour la lithographie électronique se fait avec une durée réduite afin d'éviter une déformation de la couche reportée par dilatation de la résine de collage. La comparaison de ces résultats avec les échantillons réalisés au cours de ma thèse apportera des informations sur l'effet de la température appliquée, notamment sur la couche d'accroche inférieure. Ce procédé fait partie des pistes d'amélioration des dispositifs, parmi lesquelles on trouve également l'amélioration de la languette qui réalise le contact du pad et qui a montré des défaillances au cours des mesures.

Une grande problématique de ma thèse a été de comprendre comment se manifestait l'effet tunnel dans les propriétés optiques de ces structures. Ces résultats ont montré des désaccords entre les mesures électriques et les mesures optiques. Le lien entre l'optique et l'électrique est encore mal compris. Un approfondissement de ces calculs théoriques est en cours, en collaboration avec Andrei Borisov et Dana-Codruta Marinica de l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay.

Par ailleurs, nous avons réalisé des échantillons pour procéder à des caractérisations XPS (spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X), qui permettront de valider la composition du gap et l'état des couches d'accroche : métalliques, partiellement oxydées ou totalement oxydées.

Cette thèse a permis le développement des antennes, d'outils numériques permettant d'évaluer leur couplage opto-électronique et la validation expérimentale d'un contrôle électrique de la réponse des MIM. La suite de cette étude portera sur l'évaluation de l'émission de lumière par effet tunnel inélastique dans les dispositifs connectés électriquement^{18,19} On pourra par ailleurs étudier la rectification optique au sein des mêmes antennes pour une application dans la photodétection^{20,21}.

 $^{^{18}\}mathrm{Kern}$ et al., « Electrically driven optical antennas », (2015).

 $^{^{19}\}mathrm{QIAN}$ et al., « Efficient light generation from enhanced inelastic electron tunnelling », (2018).

 $^{^{20}}$ WARD et al., « Optical rectification and field enhancement in a plasmonic nanogap », (2010).

²¹DASGUPTA et al., « Optical wireless link between a nanoscale antenna and a transducing rectenna », (2018).

Annexes

Annexe A : Modèles des matériaux utilisés pour les simulations optiques et électriques

Propriétés optiques

SiO_2

Dans le proche et moyen infrarouge, le modèle utilisé pour le SiO₂ exploite le modèle de Brendel-Bormann, dont les paramètres résultent d'une étude récente²². L'indice retenu est tracé en figure 21. En particulier, la valeur utilisée dans les études à $3 \mu m$ est 1.42. Sa partie imaginaire est négligeable.



FIGURE 21 – Indice du SiO₂ : parties réelle (a) et imaginaire (b). Il correspond à l'indice de l'échantillon "SO16-200" de l'étude de Kischkat et al.²³.

 $^{^{22}{\}rm KISCHKAT}$ et al., « Mid-infrared optical properties of thin films of aluminum oxide, titanium dioxide, silicon dioxide, aluminum nitride, and silicon nitride », (2012).

Au

Dans le proche et moyen infrarouge, le modèle de l'or utilisé est un modèle de type Drude-Lorentz :

$$\varepsilon_{\rm Au}(\lambda) = 1 - \left(\frac{\lambda_{\rm p}}{\lambda} \left(\frac{\lambda_{\rm p}}{\lambda} + i\gamma\right)\right)^{-1}$$
(4)

avec des paramètres issus d'expériences récentes²⁴ : $\lambda_p = 145 \text{ nm}$ et γ entre 0.0045 à 0.007. Ces paramètres ont été confirmées dans notre équipe sur des structures résonantes^{25,26}. Dans le cadre de mes structures, j'ai considéré un γ de 0.0055. La permittivité obtenue est présentée en figure 22.

En particulier, la valeur utilisée dans les études à $3\,\mu{\rm m}$ est -416.60+i47.51.

Cr et Ti

Les modèles utilisés pour le chrome et le titane sont également des modèles de Drude-Lorentz, avec plusieurs oscillateurs, tous deux déterminés par Rakic et al.²⁷.



FIGURE 22 – (a) Opposé de la partie réelle et (b) partie imaginaire de la permittivité des différents métaux étudiés.

Propriétés électriques

Dans le cadre de l'étude électrique, on a besoin du travail de sortie des métaux φ_{metal} et de l'affinité électronique des isolants $\chi_{isolant}$ mis en jeu pour déterminer les bandes d'énergie de la barrière. La hauteur de barrière totale est donnée par :

$$\varphi_0 = \varphi_{\rm metal} - \chi_{\rm isolant}$$

Travail de sortie

Le travail de sortie de l'or est pris à 5.1 eV et celui du chrome est de 4.5 eV^{28} .

 $^{^{24}\}mathrm{OLMON}$ et al., « Optical dielectric function of gold », (2012).

²⁵KOECHLIN et al., « Total routing and absorption of photons in dual color plasmonic antennas », (2011).

 $^{^{26}}$ STEVELER et al., « Optical index measurement of InAs/GaSb type-II superlattice for mid-infrared photodetection at cryogenic temperatures », (2014).

 ²⁷RAKIĆ et al., « Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices », (1998).
 ²⁸MICHAELSON, « The work function of the elements and its periodicity », (1977).

Affinité électronique

L'affinité électronique des isolants SiO_2 et CrO_x est un peu plus dispersée dans la littérature. Les valeurs possibles sont les suivantes, dépendant de l'isolant considéré :

- SiO₂ : de 0.6 à 1.1 eV (1.1 eV²⁹, 0.9 eV³⁰, 0.75 eV³¹ et de 0.6 à 0.8 eV³²).
- CrO : $1.22 \text{ eV}^{33,34}$
- $Cr_2O_3 : 1.68 \text{ eV}^{35}$
- $CrO_2 : 2.43 eV^{36}$
- $CrO_3 : 3.66 \text{ eV}^{37}$

Bien que les valeurs du SiO₂ soient variées, elles restent tout de même proches, entre 0.6 et 1.1 eV. Celles du CrO_x quant à elles sont encore plus dispersées du fait que la nature de l'oxyde nous est inconnues. Dans la littérature, les oxydes les plus répandus sont le Cr_2O_3 et le CrO_2 .

Les différentes barrières les plus probables seraient donc :

- Au/SiO_2 : de 4 eV à 4.5 eV,
- $Au/Cr_2O_3 : 3.42 eV$,
- $Au/CrO_2 : 2.67 eV$,
- Cr/SiO_2 : de 3.4 à 3.9 eV,
- $Cr/Cr_2O_3 : 2.82 \text{ eV},$
- $Cr/CrO_2 : 2.07 \text{ eV}.$

²⁹COOK JR et al., « Electronic Properties of GaN (0001)–Dielectric Interfaces », (2004).

 $^{^{30}}$ ROBERTSON, « Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices », (2000). 31 FUJIMURA et al., « Evaluation of valence band top and electron affinity of SiO2 and Si-based semiconductors

using X-ray photoelectron spectroscopy », (2016).

³²Ryu et al., « Direct growth of core-shell SiC-SiO2 nanowires and field emission characteristics », (2005).

 $^{^{33}}$ RIENSTRA-KIRACOFE et al., « Atomic and molecular electron affinities: photoelectron experiments and theoretical computations », (2002).

³⁴GUTSEVA et al., « Electronic structure of chromium oxides, CrO », (2001).

 $^{^{35}{\}rm ZHAI}$ et al., « Probing the electronic properties of dichromium oxide clusters Cr 2 O n-(n= 1–7) using photoe-lectron spectroscopy », (2006).

 $^{^{36}\}mathrm{GutsEvA}$ et al., « Electronic structure of chromium oxides, CrO », (2001). $^{37}\mathrm{Ibid.}$

Annexe B : Propagation verticale et propagation horizontale : reconstitution du mode propagatif dans un guide d'onde

Dans le cadre de l'étude du couplage critique, on cherche à évaluer les transmissions du champ électromagnétique entre l'espace inter-antennes et le gap SiO₂. On utilise le code RMCA, qui emploie une méthode modale : dans chaque couche, le champ est décomposé en modes se propageant selon $\pm \mathbf{z}$, solutions des équations de Maxwell.

Pour chaque épaisseur de SiO₂, les deux configurations de la figure 23 sont étudiées :

- la configuration (a) permet de caractériser la conversion du mode fondamental dans la fente d'air verticale vers le mode dans le gap SiO₂. La largeur de la fente d'air est fixée à la valeur permettant de réaliser le couplage critique.
- la configuration (b) permet de caractériser la conversion du mode fondamental du gap SiO_2 vers le mode se propageant dans la fente d'air.



FIGURE 23 – Schémas des configurations (a) et (b). α et β sont les interfaces séparant respectivement les milieux 1/2 et les milieux 2/3.

L'onde plane incidente se propage suivant l'axe -z. Elle correspond au mode fondamental dans la zone du gap M-I-M (métal-isolant-métal) : c'est un couplage entre les plasmons de chaque interface métal-isolant. Cette onde va être :

- réfléchie : ρ_2 dans le cas (a), r_{33} dans le cas (b)
- transmise vers le guide d'onde horizontal : t_{32} dans le cas (a), t_{23} dans le cas (b)
- transmise vers le milieu 3 : pas de transmission dans le cas (a), t_{33} dans le cas (b)

En étudiant le champ total dans le milieu 2, on va reconstituer le mode fondamental se propageant suivant \mathbf{x} dans le guide d'onde horizontal. En effet, on profite du fait que seul le mode fondamental se propage notablement selon \mathbf{x} . L'amplitude à la limite entre chaque zone permettra de définir le coefficient de transmission.

Exploitation des matrices de diffraction

La prise en compte de tous les modes verticaux est nécessaire pour la reconstruction du champ total dans la direction **x**. L'algorithme des matrices S permet une interprétation en termes de coefficients de Fresnel. En exploitant les différentes matrices de diffraction obtenues du calcul (figure 24) : S_{21}^{α} la partie du champ transmise du milieu 1 vers le milieu 2, S_{22}^{α} et S_{22}^{β} les parties réfléchies dans le milieu 2 à l'interface α et respectivement β ; on définit A comme la partie du champ prise en dessous de l'interface α , respectivement B est pris au dessus de l'interface β . Ils s'expriment de la manière suivante :

$$\begin{cases} A = \left[I - S_{22}^{\alpha} P S_{22}^{\beta} P \right]^{-1} S_{21}^{\alpha} \\ B = S_{22}^{\beta} P A \end{cases}$$
(5)

avec I la matrice identité et $P = \exp(k_{z,guide} (p - w))$ la matrice diagonale, propagateur de tous les modes dans la fente horizontale. $k_{z,guide}$ est le vecteur rassemblant les vecteurs d'onde et $H_{y,guide}$ la matrice rassemblant les champs magnétiques de chaque mode solution dans le guide.



FIGURE 24 – Schéma des matrices S et propagateurs intervenant dans le calcul du champ dans le guide d'onde.

On en déduit le champ à mi-hauteur du guide d'onde comme suit :

$$H_{y}(x, z = 0) = H_{y,guide}\left(P^{1/2}A + P^{1/2}B\right)$$
(6)

Afin d'exploiter les coefficients t_{32} et t_{23} des deux configurations orthogonales, la normalisation des champs incidents doit être la même. Dans chaque configuration, on choisit de normaliser le champ incident par rapport à la valeur prise au milieu de la fente d'air et du gap SiO_2 respectivement.

Introduction d'une PML

En théorie, la fente horizontale est assimilée à un guide d'onde infini. Néanmoins, la périodisation impliquée par notre calcul nécessite une longueur finie, qui doit être suffisamment grande pour éviter toute réflexion ou superposition avec l'onde contra-propagative qui engendrerait des interférences. Afin de ne pas avoir des longueurs trop grandes à échantillonner (lourd en temps de calcul), on ajoute une couche absorbante parfaitement adaptée (PML) en fin de guide. Une PML est un matériau artificiel conçu pour annuler toute réflexion quels que soit la longueur d'onde, la polarisation et l'angle d'incidence de l'onde plane incidente.

Une formulation répandue de PML est un changement de coordonnées d'espace pour étirer l'axe considéré : cette méthode nécessite une coordonnée complexe et une reformulation des équations de Maxwell. De façon plus intelligible, une PML peut également être mise en oeuvre comme un simple matériau anisotrope et magnétique^{38,39}. Afin de réaliser une atténuation de l'onde se propageant suivant **x** dans un milieu non magnétique de permittivité ε , on obtient les propriétés suivantes en cherchant une annulation de la biréfringence et une parfaite adéquation des impédances :

$$\varepsilon_x = \varepsilon/\eta$$

$$\varepsilon_y = \varepsilon_z = \varepsilon \eta$$

$$\mu_x = 1/\eta$$

$$\mu_y = \mu_z = \eta$$
(7)

De cette façon, le vecteur d'onde dans la PML s'écrit :

$$k_x = \eta \sqrt{\varepsilon k_0^2 - k_z^2} \tag{8}$$

Avec un paramètre η complexe à partie imaginaire positive, on obtient bien une atténuation de l'onde propagative suivant x. Après optimisations, je choisis $\eta = 1 + 0.04 i$. La longueur de la PML est égale à la longueur L_{guide} du guide d'onde. Elle doit être suffisante pour pouvoir isoler une zone sans mode évanescent. Elle dépend également de l'épaisseur du guide : plus le guide est épais, plus la longueur de propagation du champ sera plus grande (partie imaginaire de l'indice effectif plus faible) et plus la longueur nécessaire pour observer l'atténuation sera grande.

Cas (a) : fente d'air vers demi-cavité SiO_2

Pour le calcul de t_{32} , la PML est centrée sur le barreau (figure 25). Le champ est approché par un ajustement sous la forme d'un seul mode d'indice effectif $n_{\text{eff}} = n + i\kappa$. Après normalisation du mode propre dans le milieu 1, la transmission complexe t_{32} est directement le champ transmis à l'entrée du guide (x = 0). Ce terme inclut un éventuel déphasage. De cette façon, le champ total à mi-hauteur doit avoir la forme suivante :

$$H_{y}(x, z = 0) = t_{32} \exp\left(i \, k_0 \, n_{\text{eff}} \, x\right) \tag{9}$$

Des modes évanescents sont présents au début de chaque guide d'onde (x = 0 et x = -(p - w)). C'est pourquoi l'ajustement est fait après quelques oscillations. Les champs obtenus sont présentés en figure 26 pour des épaisseurs de SiO₂ de 1, 20 et 80 nm.

 $^{^{38}\}mathrm{Berenger},$ « A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves », (1994).

³⁹SACKS et al., « A perfectly matched anisotropic absorber for use as an absorbing boundary condition », (1995).



FIGURE 25 – Schéma de la configuration (a). L'origine du repère est prise au début d'un guide d'onde, à mi-hauteur du gap SiO₂. La zone grisée correspond aux parties des matériaux sur lesquelles on applique la PML.



FIGURE 26 – Partie réelle du champ magnétique pris en z = 0 (mi-hauteur du SiO₂) pour les épaisseurs de gap SiO₂ suivantes : (a) 1, (b) 20 et (c) 80 nm. Les points noirs résultent du calcul : le maillage a été densifié dans certaines zones pour obtenir un meilleur ajustement. Les courbes bleues sont les meilleurs ajustements des points, effectués entre les deux lignes verticales orange dans chacun des cas. Les parties grisées correspondent aux zones de PML. Les coefficients de transmission t_{32} déduits de l'ajustement sont, en valeur absolue : 1.25, 1.86 et 1.81. Les indices effectifs quant à eux sont : 10.4 + 3.9i, 2.6 + 0.05i et 1.79 + 0.02i.

L'ensemble des résultats dans cette configuration est présenté en figure 27. La réflectivité ρ_2 est extraite directement de la matrice S11 totale du mode fondamental.

La transmissivité t_{32} déduite de l'ajustement montre un comportement continu. Le mode MIM soumis au couplage avec un plasmon de surface ($h_{gap} \ge 40 \text{ nm}$) reçoit une transmissivité plutôt constante car la période et la largeur des antennes n'évoluent pas beaucoup dans ce régime. Pour des épaisseurs décroissantes, la transmission vers le mode MIM ($2 \text{ nm} \le h_{gap} \le 40 \text{ nm}$) diminue : moins de champ entre dans les demi-cavités. L'indice effectif obtenu dans les SiO₂ est en parfait accord avec les simulations précédentes, confirmant la bonne reconstitution du mode d'intérêt.



FIGURE 27 – Résultats des ajustements des champs reconstitués dans la configuration a. (a) Module de la réflectivité sur la couche SiO₂. (b) Module de la transmittivité reconstituée de la fente d'air vers le guide d'onde SiO₂. Parties réelle (c) et imaginaire (d) de l'indice effectif du mode reconstitué. Les résultats de la reconstitution (sous-figures b,c,d) sont tracées avec les barres d'erreur correspondantes.
Cas (b) : demi-cavité SiO_2 vers fente d'air

Pour le calcul de t_{23} , la PML est à la fin du guide (figure 28). Chaque période étant isolée de la période de droite, les propriétés du mode ne dépendent pas de la largeur de la couche verticale d'or (miroir arrière de la structure totale). Cette couche est prise de façon à être assez épaisse pour être opaque : 200 nm.

De la même façon que dans le cas (a), le champ total à mi-hauteur du guide d'onde prend la forme suivante :

$$H_{y}(x, z = 0) = t_{23} \exp\left(i \, k_0 \, n_{\text{eff}} \, x\right) \tag{10}$$



FIGURE 28 – Schéma de la configuration (b). L'origine du repère est prise à la limite SiO_2/air , au milieu de la fente.

Les champs obtenus sont présentés en figure 29 pour des épaisseurs de SiO₂ de 1, 20 et 80 nm. Les épaisseurs de fente d'air p - w dans lesquelles se propagent les ondes reconstituées sont respectivement : 4.7, 765 et 2310 nm.

L'ensemble des résultats dans cette configuration est présentée en figure 30. La réflectivité r_{33} et la transmissivité t_{33} sont extraits directement des matrices S totales du mode fondamental. Le pic pour une épaisseur de SiO₂ de 33 nm, minimum en réflexion et maximum en transmission, correspond à un espace d'air proche de 1500 nm, soit la moitié de la longueur d'onde. Un mode Fabry-Pérot est présent dans la fente. L'indice effectif étant proche de 1, on peut en déduire que le vecteur d'onde suivant z est nul. De ce fait, le mode qui apparaît n'absorbe pas d'énergie : la partie du champ qui n'est plus réfléchie dans le SiO₂ à l'interface α est redirigée vers une transmission à travers les surfaces α et β . Cet effet n'est pas mis en évidence dans les antennes MIM étudiées du fait de la symétrie du système : ce qui est transmis vers l'autre demi-cavité MIM, est à son tour propagé, réfléchi, contra-propagé et re-transmis vers la première demi-cavité. Cette propriété pourrait néanmoins être intéressante dans d'autres structures : les échanges d'une partie à l'autre étant plus grands, une boîte quantique placée entre deux MIM pourrait manifester un taux d'émission spontanée plus grand.

La transmissivité t_{23} obtenue est continue : on constate que la demi-cavité MIM n'envoie pas beaucoup de champ dans la fente verticale dans le régime de couplage avec un plasmon de surface. Pour des épaisseurs décroissante, le mode MIM pur échange de plus en plus avec la fente, jusqu'à atteindre une valeur quasiment constante pour les gap-plasmons ($h_{gap} \leq 2$ nm). L'indice effectif dans la fente suit la courbe déjà calculée dans la fente verticale. Un écart est observé pour les plus petites épaisseurs, causé par le couplage entre fentes verticales à travers les barreaux métalliques. Ces "très petits résonateurs" ont alors un indice effectif réduit. Cet aspect n'est pas pris en compte dans la détermination de t_{23} .

Annexe B : Propagation verticale et propagation horizontale : reconstitution du mode propagatif dans un guide d'onde



FIGURE 29 – Partie réelle du champ magnétique pris en z = 0 (mi-hauteur de l'air) pour les mêmes épaisseurs de gap SiO₂ que dans la figure 26. Les coefficients de transmission t_{23} déduits de l'ajustement sont, en valeur absolue : 0.37, 0.06 et 0.03. Les indices effectifs quant à eux sont : 3.3 + 0.09i, 1.03 + 0.02i et 1.01 + 0.0006i.

Optimisation dans le modèle

Tous ces paramètres sont rassemblés avec les coefficients déduits directement dans chaque configuration pour étudier le modèle à trois fentes établi dans le chapitre 2. L'exploitation brute des coefficients n'a pas permis de retrouver une réflectivité nulle pour les plus fines épaisseurs.

Une optimisation a été considérée sur le terme $t_{23} \times t_{32}$ pour corriger les erreurs cumulées sur tous les paramètres et corriger une éventuelle incertitude dans le choix de l'origine de la phase respective à chaque terme. Les termes t_{23} et t_{32} ont tous deux été définis à l'entrée respective des guides (x = 0). Par ailleurs, le comportement des antennes ayant des largeurs très fines n'est pas pris en compte dans la reconstitution des modes : le couplage des modes évanescents dans les barreaux métalliques est totalement négligé. L'optimisation permet de libérer ces contraintes en donnant une valeur initiale assez proche (figure 31).

Une petite incertitude a également été considérée sur la phase de t_{33} (20°).

Ces hypothèses permettent d'aboutir à un modèle qui explique remarquablement bien le comportement des antennes MIM au couplage critique, dans les différents régimes rencontrés et pour



FIGURE 30 – Résultats des ajustements des champs reconstitués dans la configuration b. (a) Modules de la réflectivité et de la transmissivité dans le SiO_2 . (b) Module de la transmissivité reconstituée du SiO_2 vers la fente d'air. Parties réelle (c) et imaginaire (d) du mode reconstitué dans la fente d'air. Les résultats de la reconstitution (sous-figures b,c,d) sont tracées avec les barres d'erreur correspondantes.

toutes les épaisseurs allant de 0.1 à 100 nm.



FIGURE 31 – Résultat obtenu avec le modèle à trois fentes. (a) Module des paramètres modifiés optimisés, comparés aux valeurs du calcul. (b) Argument des mêmes paramètres. (c) Module de la réflectivité en amplitude au couplage critique r_{cc} et écart $|r - r_{cc}|$ de la réflectivité optimisée dans le modèle à trois fentes.

Annexe C : Optimisation de la fabrication et influences opto-électroniques

MIM à nanogap à empilement direct

Tout d'abord, nous avons étudié des résonateurs à empilement direct : le dépôt des couches se fait successivement, du bas vers le haut de la structure (figure 32). Après nettoyage du substrat d'InP (voir section 4.1.2), on dépose la couche métallique constituant le miroir arrière. L'épaisseur de la couche d'or est de 70 nm. Une couche de germanium d'une épaisseur de 1 nm est déposée avant l'or pour favoriser une faible rugosité sur le substrat InP. Après avoir déposé l'or, on dépose 1 nm de chrome servant de couche d'accroche entre l'or et le SiO₂, déposé par la suite par ALD dans les conditions décrites dans la section 4.1.1. Au cours de mon stage précédent la thèse, nous avons démontré que cette couche d'accroche prévient également la diffusion des atomes d'or à travers le SiO₂ au cours de l'ALD.

Les barreaux d'or constituant la partie supérieure des MIM sont réalisés ensuite avec une deuxième couche d'accroche d'1 nm de chrome.



FIGURE 32 – Schéma en coupe des résonateurs MIM à empilement direct. Les épaisseurs de chaque matériau sont indiquées à droite. Le SiO_2 a une épaisseur variable.

Six échantillons ont été réalisés avec ce procédé, avec des épaisseurs d'ALD allant de 0.6 nm à 3 nm. Cette méthode a très vite montré un défaut majeur : l'épaisseur de tous les échantillons ne correspondait pas aux épaisseurs déposées. En particulier, cette épaisseur excédentaire a été mise

en évidence sur les épaisseurs supérieures à 2 nm (figure 33), pour lesquelles tout comportement quantique est négligeable. Cette épaisseur viendrait vraisemblablement de l'oxydation de la couche d'accroche de chrome sous le gap. En effet, au cours du dépôt ALD, l'oxygène est envoyé sur l'échantillon après un premier précurseur à base de silicium. L'oxygène, étant en excès, peut passer au travers du silicium pour rejoindre les atomes de chrome. Cet oxyde de chrome est indéterminé et mal connu : le plus répandu serait le Cr_2O_3 d'indice de réfraction allant de 1.9 à 2.2^{40} . L'épaisseur excédentaire obtenue est de 2 nm en équivalent SiO₂ (1.42 à 3 µm), qui correspondrait à une épaisseur encore plus grande pour un indice de 2.2.



FIGURE 33 – Propriétés optiques des antennes MIM à empilement direct. (a) Spectres mesurés obtenus pour une épaisseur nominale déposée de 3 nm (traits pleins) et spectres simulés (traits pointillés) correspondant au mieux. L'épaisseur nécessaire dans les simulations est de 5 nm. (b) Indice effectif issu de considérations d'électromagnétisme classique (courbe bleue) et valeurs expérimentales issues de chaque échantillon en fonction de l'épaisseur nominale (en rouge). Les points jaunes correspondent au décalage en épaisseur des valeurs expérimentales pour obtenir la meilleure adéquation avec la courbe classique.

Par ailleurs, des mesures électriques sur des diodes carrées ont également montré une épaisseur plus importante (figure 34). L'épaisseur excédentaire déduite par cette méthode est de 3 nm. Cette valeur est associée à une jonction tunnel homogène et résulte dans une hauteur de barrière de 0.7 eV. Cette valeur est très éloignée des valeurs théoriques pour une jonction Au/SiO_2 (4 eV) ou une jonction Cr/SiO_2 (3.4 eV), ce qui nous conforte dans l'idée que cette barrière n'est pas composée seulement du SiO₂ déposé. L'épaisseur obtenue n'est pas en accord avec l'épaisseur optique car nous avons fait des hypothèses fortes sur son indice de réfraction et son affinité électronique. Comme l'oxyde de chrome est mal connu et peu maîtrisé, nous n'avons pas étudié plus en détail ces échantillons et nous avons opté par la suite pour un procédé évitant la mise en contact du chrome avec l'oxygène.

Lithographie électronique : assurer une continuité des MIM

Dans l'optique de réaliser des géométries reproductibles et connectées, les paramètres de lithographie électronique tels que le courant, la dose et la résolution du faisceau ont été optimisés. Ces trois paramètres définissent la fréquence d'insolation de la surface, limitée à 50 MHz dans le cas du masqueur utilisé.

 $^{^{40}\,\}mathrm{AL}\text{-Kuhalli}$ et al., « Optical properties of chromium oxide thin films deposited by electron-beam evaporation », (2007).



FIGURE 34 – Propriétés électriques de diodes carrées : densité de conductance à tension nulle. Courbe rouge : extrapolation des mesures de deux échantillons d'épaisseurs de SiO_2 : 0.6 et 1.2 nm. La pente expérimentale a été retrouvée par le calcul pour une barrière de 0.7 eV, mais nécessite un décalage en épaisseur de 3 nm. La barrière est supposée comme étant constituée d'un seul matériau.

Un dispositif est contenu dans un champ unique (500 μ m × 500 μ m) : au cours de l'exposition d'un dispositif, la platine est centrée et reste fixe. Le système joue sur la déflexion du faisceau pour insoler toute la zone. Au cours des différentes réalisations, des ruptures dans les antennes ont été observées sur certains échantillons (figure 35). Ces ruptures sont apparues lors d'expositions trop longues : la zone exposée va dériver dans le plan au cours du temps. Elles correspondent à la séparation de certains sous-champs. En effet, des sous-éléments voisins ne sont pas forcément exposés successivement et toute déformation ou décalage qui aurait lieu pendant cet intervalle de temps aura pour effet d'empêcher la liaison avec les autres parties déjà insolées.

Deux phénomènes peuvent être à l'origine de ce décalage temporelle : la dérive thermique du porte-échantillon et l'accumulation locale de charges si elles sont mal évacuées. Ces deux effets peuvent être corriger au fur et à mesure de l'exposition en plaçant des croix tout autour de chaque dispositif, ce qui nécessite une insolation préliminaire suivie d'un développement, métallisation et lift-off. La détection de croix est très bien maîtrisée, mais peut multiplier par deux le temps total d'utilisation de la machine. Pour éviter autant d'étapes supplémentaires, coûteuses en temps, mais surtout susceptibles d'endommager la couche ultra-fine ALD à force de manipulations diverses, nous avons opté pour une optimisation des paramètres de l'exposition des dispositifs.

Tout d'abord, la pince du porte-échantillon permettant d'évacuer les charges est placée en contact direct avec le film conducteur de l'échantillon afin d'évacuer les charges au mieux. La surface totale des dispositifs a été optimisée pour réduire le temps d'exposition, passant de 300 µm de côté à 150 µm. Le temps dépend également de la résolution demandée : une résolution de 5 nm permet d'avoir des temps d'exposition raisonnables ainsi qu'une bonne reproductibilité. La dose et le courant d'exposition doivent être maximaux pour que le temps passé sur une zone soit plus faible (fréquence plus grande). En prenant en compte toutes ces considérations, le temps d'exposition d'un seul dispositif est aux alentours de 90 s.

La dérive thermique provient d'une différence de température entre le porte échantillon et la chambre d'exposition. La température de la salle du masqueur est contrôlée au degré près. Cependant des différences subsistent entre l'intérieur de la chambre et l'extérieur. Pour pallier à cet effet, un temps de latence est nécessaire entre le moment où on charge le porte-échantillon et le moment où on commence l'exposition afin d'avoir une stabilisation en température. Pour une précision maximale (de l'ordre du nanomètre), une attente de 2h est recommandée. Dans le cas de



nos structures, une attente de 15 min a suffi pour ne plus percevoir de discontinuité.

FIGURE 35 – Exemples de ruptures observées : (a) non-connexion avec la barre d'interconnexion, (b et c) ruptures en milieu de dispositif. Les ruptures deviennent évidentes en observation MEB du fait qu'un contraste est observé : les électrons sont moins bien évacués dans certaines parties isolées.

Défauts résiduels

Des trous ont également été observés en bord d'antenne (figure 36(a)). Ces trous peuvent être dus à une impureté qui serait restée sur la surface pendant le dépôt métallique et qui se serait détaché au cours du lift-off. Par ailleurs, certains bords apparaissent plus foncés que d'autres (figure 36(b)) : cet effet provient du métal déposé sur les flancs verticaux de la résine. Au cours du lift-off, ces parties peuvent rester accrochées et retomber sur l'échantillon. On peut également voir sur l'image 36(b) des petites particules métalliques en bordure d'antenne. Elles pourraient venir des collerettes, d'une partie de l'or retiré au cours du lift-off qui se redéposerait sur la surface ou de la couche d'accroche dévoilée par de l'or qui se serait détaché. En effet, l'espace entre les antennes est de l'ordre de 70 nm. Pour de tels espaces et avec les paramètres utilisés, le lift-off est difficile et le recours aux ultrasons est nécessaire. La dose utilisée n'est vraisemblablement plus adaptée.

Néanmoins, ces collerettes n'affectent que très peu les propriétés optiques globales : le mode étudié est caractérisé par un champ intense dans le gap et un champ moindre en surface des barreaux métalliques. On peut s'attendre à une diffusion supplémentaire du fait de la rugosité de leur surface qui diminuerait l'absorption dans les antennes, mais la longueur d'onde de résonance n'en sera pas modifiée. Les petites particules peuvent modifier la longueur d'onde de quelques dizaines de nanomètres, ce qui est négligeable par rapport aux autres incertitudes de la structure.



FIGURE 36 – Défauts résiduels observables sur certains échantillons : des trous (a) et des collerettes (b).

Effet d'une particule en bordure d'antenne

L'effet des particules présentes en bordure d'antenne peuvent modifier les conditions de réflexion. Pour évaluer cet effet, j'ai réalisé des simulations en considérant un guide d'onde vertical, qui se termine par un cube, de taille moindre par rapport à l'épaisseur de l'or.

Ces simulations montrent que la nanoparticule, approchée par un cube, a pour effet de changer la phase de réflexion : plus la particule est grande, plus le décalage est grand (figure 37(b)). Le décalage est d'autant plus grand que l'épaisseur du SiO₂ est faible. Jusqu'à des particules de 2 nm, on peut négliger cet effet. Au-delà, la phase augmente indéfiniment : ceci traduit le fait que la largeur effective de l'antenne se verra augmentée, entraînant un décalage de la résonance vers les plus grandes longueurs d'onde.

Les figures 37(c)-(d) montrent le même effet pour des particules non accolées à l'antenne : l'influence est moindre pour des distances plus grandes.

Néanmoins, cet effet reste local et son moyennage au niveau d'un dispositif est négligeable par rapport au reste des dimensions et incertitudes respectives.



FIGURE 37 – Effet d'une particule cubique en bordure de MIM sur la phase de réflexion du mode fondamental, en fonction de l'épaisseur du SiO₂ et de la taille du cube (côté c). (a) Schéma de la configuration. (b) Cas d'une particule accolée à l'antenne. (c) Cas d'un particule située à 2 nm de l'antenne. (d) Cas d'une particule située à 10 nm de l'antenne.

Annexe D : Caractéristiques des échantillons

Cette annexe détaille les propriétés de la majeure partie des échantillons étudiés au cours de cette thèse. Les échantillons à empilement direct ne sont pas détaillés ici. J'ai également étudié des échantillons avec différentes couches d'accroche : 2 ou 4 nm de chrome et 1 ou 2 nm de titane. Ceux-ci ne sont pas décrits dans le reste du manuscrit car ils n'étaient pas assez nombreux pour en déduire un comportement général, à la fois électrique et optique.

Le premier tableau contient les propriétés optiques de la série d'échantillons non connectés. Le deuxième tableau contient les propriétés optiques et électriques de la série d'échantillons connectés électriquement et encapsulés.

D	ÉFINITION	Optique					
Accroche	Échantillon	$h_{\rm gap} \ ({\rm nm})$	$n_{\rm eff}$	$\Delta n_{\rm eff}$	$\varphi_0 (\mathrm{eV})$		
	8012	0.6	[4.34, 7.41]	[0.04, 0.23]	[0.45, -]		
	8541	0.9	7.33	0.20	-		
	104324	1.2	7.57	0.24	-		
<i>k</i> 1	8531	1.5	7.22	0.11	-		
	8521	1.8	7.16	0.16	-		
$m_{\rm Cr} = 1 {\rm mm}$	8021	2.1	7.04	0.09	0.58		
	8511	2.4	6.23	0.07	0.53		
	9631	3	5.74	0.07	0.45		
	99211	5	4.7	0.05	-		
	9426	20	2.74	0.03	-		
	85232 (référence)	1.8	6.91	0.10			
$h_{\rm Cr} = 1 {\rm nm}$	85231	1.8	7.15	0.09			
avant encapsulation	8522	1.8	6.83	0.08			
	85233	1.8	7.02	0.09			
$h_{\rm Ti} = 1\rm nm$	8033	0.9	8.45	0.24			

TABLEAU 2 – Propriétés optiques de la première série d'échantillons étudiés : non connectés et non encapsulés. Les échantillons en chrome sont étudiés dans la premère section du chapitre 6 et dans le développement de l'encapsulation dans le chapitre 4.

OPTIQUE	φ_0		0.41	0.23	0.07	I	0.56	0.45	1	I	I	I	I	1	0.03
	Δn_{eff}	0.10	0.06	0.08	0.12	0.08	0.08	0.06	0.06	0.06	0.08	0.20	0.09	0.09	0.09
	$n_{ m eff}$	8.07	6.08	7.21	6.55	7.55	6.54	5.79	6.21	6.20	7.11	8.10	8.62	8.16	8.33
Électrique	\mathcal{E}_0	1	7.17	3.33	3.06	1.60	2.22	1.86			6.40	2.60	1.27	2.12	1.55
	ériphérie) $\beta_{\rm p} \left({\rm A}/{\rm V}^3/{\rm m}\right)$	4.99×10^{-2}	-4.06×10^{-5}	-9.14×10^{-2}	$-3.04 imes 10^{-4}$	0.676	$-1.29 imes 10^{-4}$	-2.46×10^{-6}	-1.57×10^{-6}	-1.25×10^{-6}	1.01	0.202	0.271	0.149	0.381
	(v : volume, p : p) $\beta_v (A/V^3/m^2)$	$-3.30 imes10^5$	877	$2.92 imes 10^{6}$	$9.17 imes 10^3$	$1.31 imes 10^{6}$	$2.89 imes 10^3$	70.3	42.4	26.6	$1.36 imes 10^7$	-1.11×10^{6}	$-3.61 imes 10^5$	$1.71 imes 10^6$	-9.30×10^5
	sition de α et β ($\alpha_{\rm p} ({\rm A/V/m})$	0.496	-9.19×10^{-6}	-6.07×10^{-3}	$-2.58 imes 10^{-4}$	-4.48×10^{-2}	$-1.15 imes 10^{-5}$	-1.09×10^{-7}	-2.62×10^{-7}	-1.28×10^{-7}	-4.02×10^{-2}	0.471	-0.170	0.169	0.172
	$\frac{\text{Décompos}}{\alpha_{\text{v}} \left(\text{A}/\text{V}/\text{m}^2\right)}$	$1.22 imes 10^{6}$	198	$2.09 imes 10^5$	$9.84 imes 10^3$	$4.17 imes 10^{6}$	268	4.15	5.97	4.84	$2.24 imes 10^6$	$1.81 imes 10^6$	8.41×10^{6}	$5.61 imes10^5$	$5.11 imes 10^{6}$
	$E_{ m disruptif}$	$\begin{array}{l} 20\%: 4.810.7\\ 80\%: > 11 \end{array}$	100%:>3.3	96%>2.6	$13\%:2.8-5\\87\%:>5.6$	45%: 3-4.5 55%: > 4.8	7%: 1.7-3.2 93%: > 3.3	25%:1.5-2.6 75%:>3.3	$\begin{array}{l} 17\%:1.8\text{-}3.2\\ 83\%:>3.3 \end{array}$	$\begin{array}{l} 40\%:1.9\text{-}2.8\\ 60\%:>3.3 \end{array}$	100% :> 1.1	92%:>2		100% > 2	41%:2 59%:>2.9
	$V_{ m max}$		0.4	0.4		-	0.8	1	1	1	0.1	0.3	0.6	0.3	0.6
EFINITION	h_{gap}	0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.4	3	3	3	0.9	1.5	2.1	1.5	2.1
	Échantillon	8041	96111	11451	10132	10141	8513	11461	11231	11241	10112	11221	10121	11211	101421
D1 Accroche					$h_{ m Cr}=1$				$h_{ m Cr}=2$	$h_{ m Cr} = 4$		$h_{\mathrm{Ti}} = 1$			$h_{\mathrm{Ti}} = 2$

tés et encapsulés. Ces échantillons sont étudiés tout au long du chapitre 5 et dans la deuxième quée V_{max} est en V. L'épaisseur nominale h_{gap} est en nm. Le champ disruptif $E_{\text{disruptif}}$ est en MV/cm. Les hauteurs de barrière φ_0 déduites des propriétés électriques ou optiques sont en eV. section du chapitre 6. Les couches d'accroche sont données en nm. La tension maximale appli-TABLEAU 3 – Propriétés électriques et optiques de la deuxième série d'échantillons étudiés : connec-

Annexe E : Indice effectif expérimental pour différentes épaisseurs

La méthode d'extraction de l'indice effectif à partir des mesures expérimentales est décrite dans la section 6.1.3. Cette méthode d'extraction est appliquée à tous les échantillons. La figure 38 montre que les autres épaisseurs présentent les mêmes caractéristiques : le paramètre $\lambda_{\rm res} \frac{|\varphi(\lambda_{\rm res})|}{\pi}$ est linéaire avec la largeur d'antennes. On observe de plus grandes incertitudes sur les longueurs d'onde pour les plus petites épaisseurs. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'indice effectif dépend de plus en plus de la longueur d'onde de résonance, et également de l'épaisseur du gap à mesure que l'on réduit ce dernier. Des variations d'épaisseur sur l'échantillon vont être de moins en moins négligeables dans la statistique des différentes populations.



FIGURE 38 – Longueur d'onde de résonance de chaque population de dispositifs pour des épaisseurs $h_{\rm gap}$ variées : 5 nm (a), 3 nm (b), 2.4 nm (c), 1.8 nm (d), 1.5 nm (e) et 0.9 nm (f). Les échantillons présentés ici sont ceux de la première série d'échantillons. Les barres d'erreur noires et grises sont chacune associées à une population de dispositifs : les noires sont les valeurs sur lesquelles je réalise l'ajustement linéaire et les grises ne sont pas prises en compte car elles s'écartent nettement des autres statistiques qui sont majoritaires dans le domaine spectral étudié. Les barres d'erreur sur w ne sont pas représentées ici : l'écart-type sur les largeurs est négligeable.

Bibliographie

- AKSELROD, Gleb M et al. « Probing the mechanisms of large Purcell enhancement in plasmonic nanoantennas ». Nature Photonics 8.11 (2014), p. 835 (cf. p. 8).
- ALAEE, Rasoul et al. « Deep-subwavelength plasmonic nanoresonators exploiting extreme coupling ». Nano letters 13.8 (2013), p. 3482–3486 (cf. p. 9, 46).
- ATWATER, Harry A. et al. « Plasmonics for improved photovoltaic devices ». Materials for Sustainable Energy, p. 1–11 (cf. p. 7).
- BÂLDEA, Ioan et al. « Transition voltage spectroscopy in vacuum break junction: The standard tunneling barrier model and beyond ». *physica status solidi (b)* 249.9 (2012), p. 1791–1804 (cf. p. 50).
- BELACEL, Cherif et al. « Controlling spontaneous emission with plasmonic optical patch antennas ». Nano letters 13.4 (2013), p. 1516–1521 (cf. p. 8).
- BERENGER, Jean-Pierre. « A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves ». Journal of computational physics 114.2 (1994), p. 185–200 (cf. p. 133).
- BIGOURDAN, Florian et al. « Nanoantenna for electrical generation of surface plasmon polaritons ». *Physical review letters* 116.10 (2016), p. 106803 (cf. p. 13).
- BOHM, David. Quantum Theory. 1951 (cf. p. 50).
- BOUCHON, Patrick et al. « Fast modal method for subwavelength gratings based on B-spline formulation ». JOSA A 27.4 (2010), p. 696–702 (cf. p. 27).
- BURET, Mickael et al. « Spontaneous hot-electron light emission from electron-fed optical antennas ». Nano letters 15.9 (2015), p. 5811–5818 (cf. p. 13).
- CATTONI, Andrea et al. « $\lambda^3/1000$ plasmonic nanocavities for biosensing fabricated by soft UV nanoimprint lithography ». Nano letters 11.9 (2011), p. 3557–3563 (cf. p. 1, 7, 30).
- CAZIER, Nicolas et al. « Electrical excitation of waveguided surface plasmons by a light-emitting tunneling optical gap antenna ». *Optics express* 24.4 (2016), p. 3873–3884 (cf. p. 13).
- CHEN, Kai et al. « High-Q, low-mode-volume and multiresonant plasmonic nanoslit cavities fabricated by helium ion milling ». *Nanoscale* 10 (36 2018), p. 17148–17155 (cf. p. 46).
- CHEN, Xiaoshu et al. « Atomic layer lithography of wafer-scale nanogap arrays for extreme confinement of electromagnetic waves ». *Nature communications* 4 (2013), p. 2361 (cf. p. 46, 66).
- CHEN, Xiaoshu et al. « Nanogap-enhanced infrared spectroscopy with template-stripped waferscale arrays of buried plasmonic cavities ». *Nano letters* 15.1 (2014), p. 107–113 (cf. p. 1, 7).

- CHEVALIER, Paul et al. « Electromagnetic modelization of spherical focusing on a one-dimensional grating thanks to a conical b-spline modal method ». JOSA A 31.8 (2014), p. 1692–1697 (cf. p. 27).
- CHEVALIER, Paul et al. « Experimental demonstration of the optical Helmholtz resonance ». Applied Physics Letters 112.17 (2018), p. 171110 (cf. p. 46).
- CHONG, YD et al. « Coherent perfect absorbers: time-reversed lasers ». *Physical review letters* 105.5 (2010), p. 053901 (cf. p. 30).
- CHULKOV, Evgueni et al. « Image potential states on metal surfaces: binding energies and wave functions ». *Surface science* 437.3 (1999), p. 330–352 (cf. p. 49).
- CIRACI, Cristian et al. « Film-coupled nanoparticles by atomic layer deposition: Comparison with organic spacing layers ». Applied Physics Letters 104.2 (2014), p. 023109 (cf. p. 8).
- COLLIN, Stéphane. « Nanostructure arrays in free-space: optical properties and applications ». Reports on Progress in Physics 77.12 (2014), p. 126402 (cf. p. 30).
- COLLIN, Stéphane et al. « Waveguiding in nanoscale metallic apertures ». Optics Express 15.7 (2007), p. 4310–4320 (cf. p. 18, 21).
- COOK JR, TE et al. « Electronic Properties of GaN (0001)–Dielectric Interfaces ». International Journal of High Speed Electronics and Systems 14.01 (2004), p. 107–125 (cf. p. 129).
- COOMBS, JH et al. « Photon emission experiments with the scanning tunnelling microscope ». Journal of Microscopy 152.2 (1988), p. 325–336 (cf. p. 12).
- DASGUPTA, Arindam et al. « Optical wireless link between a nanoscale antenna and a transducing rectenna ». *Nature Communications* 9.1 (2018), p. 1992 (cf. p. 117, 119, 123).
- DAVIS, LC. « Theory of surface-plasmon excitation in metal-insulator-metal tunnel junctions ». *Physical Review B* 16.6 (1977), p. 2482 (cf. p. 12).
- DEEB, Claire et al. « Correlating Nanoscopic Energy Transfer and Far-Field Emission to Unravel Lasing Dynamics in Plasmonic Nanocavity Arrays ». Nano letters 18.2 (2018), p. 1454–1459 (cf. p. 7).
- DEEB, Claire et al. « Plasmon lasers: coherent nanoscopic light sources ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 19.44 (2017), p. 29731–29741 (cf. p. 1).
- DERKACS, D et al. « Nanoparticle-induced light scattering for improved performance of quantumwell solar cells ». *Applied Physics Letters* 93.9 (2008), p. 091107 (cf. p. 7).
- DREGELY, Daniel et al. « Vibrational near-field mapping of planar and buried three-dimensional plasmonic nanostructures ». *Nature communications* 4 (2013), p. 2237 (cf. p. 7).
- Du, Wei et al. « On-chip molecular electronic plasmon sources based on self-assembled monolayer tunnel junctions ». *Nature Photonics* 10.4 (2016), p. 274 (cf. p. 13).
- DUAN, Huigao et al. « Nanoplasmonics: classical down to the nanometer scale ». Nano letters 12.3 (2012), p. 1683–1689 (cf. p. 7).
- EBBESEN, Thomas W et al. « Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays ». *Nature* 391.6668 (1998), p. 667 (cf. p. 7).
- ELFATIMI, Hicham. « Étude et réalisation de Transistors Bipolaires à Hétérojonction InP/GaAsSb/InP reportés sur substrat hôte pour application à la puissance ». Thèse de doct. 2008 (cf. p. 67).
- ESTEBAN, Ruben et al. « Bridging quantum and classical plasmonics with a quantum-corrected model ». *Nature communications* 3 (2012), p. 825 (cf. p. 1, 9, 55).
- ESTEBAN, Rubén et al. « A classical treatment of optical tunneling in plasmonic gaps: extending the quantum corrected model to practical situations ». *Faraday discussions* 178 (2015), p. 151– 183 (cf. p. 49).
- FORLANI, Franco et al. « Electrical breakdown in thin dielectric films ». Journal of Vacuum Science and Technology 6.4 (1969), p. 518–526 (cf. p. 85).

- FUJIMURA, Nobuyuki et al. « Evaluation of valence band top and electron affinity of SiO2 and Sibased semiconductors using X-ray photoelectron spectroscopy ». Japanese Journal of Applied Physics 55.8S2 (2016), 08PC06 (cf. p. 129).
- GEORGE, Steven M. « Atomic layer deposition: an overview ». Chemical reviews 110.1 (2009), p. 111–131 (cf. p. 65).
- GHEBREBRHAN, M et al. « Tailoring thermal emission via Q matching of photonic crystal resonances ». *Physical Review A* 83.3 (2011), p. 033810 (cf. p. 30).
- GREFFET, Jean-Jacques. « Nanoantennas for light emission ». Science 308.5728 (2005), p. 1561– 1563 (cf. p. 7).
- GUTSEVA, GL et al. « Electronic structure of chromium oxides, CrO ». JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 115.17 (2001) (cf. p. 129).
- HAN, Lei et al. « High-quality thin SiO2 films grown by atomic layer deposition using tris (dimethylamino) silane (TDMAS) and ozone ». ECS Journal of Solid State Science and Technology 2.11 (2013), N228–N236 (cf. p. 85).
- HE, Xiaobo et al. « Electrically Driven Highly Tunable Cavity Plasmons ». ACS Photonics 6.4 (2019), p. 823–829 (cf. p. 13).
- HICKS, Erin M et al. « Controlling plasmon line shapes through diffractive coupling in linear arrays of cylindrical nanoparticles fabricated by electron beam lithography ». *Nano letters* 5.6 (2005), p. 1065–1070 (cf. p. 24).
- HILL, Ryan T et al. « Plasmon ruler with angstrom length resolution ». ACS nano 6.10 (2012), p. 9237–9246 (cf. p. 8).
- HOANG, Thang B et al. « Broad electrical tuning of plasmonic nanoantennas at visible frequencies ». Applied Physics Letters 108.18 (2016), p. 183107 (cf. p. 8).
- « Broad electrical tuning of plasmonic nanoantennas at visible frequencies ». Applied Physics Letters 108.18 (2016), p. 183107 (cf. p. 115, 119).
- HOANG, Thang B et al. « Ultrafast spontaneous emission source using plasmonic nanoantennas ». Nature communications 6 (2015), p. 7788 (cf. p. 8).
- HONE, Daniel et al. « Theory of light emission from small particle tunnel junctions ». Applied Physics Letters 33.2 (1978), p. 203–204 (cf. p. 12).
- HUANG, ZS et al. « High-resolution near-infrared spectroscopy of water dimer ». The Journal of chemical physics 91.11 (1989), p. 6613–6631 (cf. p. 103).
- HUISKEN, Friedrich et al. « Infrared spectroscopy of small size-selected water clusters ». The Journal of chemical physics 104.1 (1996), p. 17–25 (cf. p. 103).
- JACKSON, John David. Classical electrodynamics. 1999 (cf. p. 22, 48).
- JONES, R. O. et al. « Surface barrier in metals: A new model with application to W(001) ». Phys. Rev. B 29 (12 1984), p. 6474–6480 (cf. p. 49).
- JOUY, Pierre et al. « Coupling of a surface plasmon with localized subwavelength microcavity modes ». Applied Physics Letters 98.2 (2011), p. 021105 (cf. p. 24).
- JUNG, Heesun et al. « Bridging the nanogap with light: continuous tuning of plasmon coupling between gold nanoparticles ». ACS nano 9.12 (2015), p. 12292–12300 (cf. p. 10).
- KARLE, Timothy J et al. « Heterogeneous integration and precise alignment of InP-based photonic crystal lasers to complementary metal-oxide semiconductor fabricated silicon-on-insulator wire waveguides ». Journal of Applied Physics 107.6 (2010), p. 063103 (cf. p. 68).
- KATS, Mikhail A et al. « Ultra-thin perfect absorber employing a tunable phase change material ». Applied Physics Letters 101.22 (2012), p. 221101 (cf. p. 30).
- KAURANEN, Martti et al. « Nonlinear plasmonics ». Nature photonics 6.11 (2012), p. 737 (cf. p. 7).
- KELLY, K. Lance et al. « The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment ». The Journal of Physical Chemistry B 107.3 (2003), p. 668–677 (cf. p. 6).

- KERN, Johannes et al. « Electrically driven optical antennas ». Nature Photonics 9.9 (2015), p. 582 (cf. p. 13, 47, 50, 123).
- KISCHKAT, Jan et al. « Mid-infrared optical properties of thin films of aluminum oxide, titanium dioxide, silicon dioxide, aluminum nitride, and silicon nitride ». Applied optics 51.28 (2012), p. 6789–6798 (cf. p. 17, 103, 127).
- KNIGHT, Mark W et al. « Photodetection with active optical antennas ». Science 332.6030 (2011), p. 702–704 (cf. p. 7).
- KOECHLIN, Charlie et al. « Total routing and absorption of photons in dual color plasmonic antennas ». *Applied Physics Letters* 99.24 (2011), p. 241104 (cf. p. 32, 128).
- AL-KUHAILI, MF et al. « Optical properties of chromium oxide thin films deposited by electronbeam evaporation ». Optical Materials 29.6 (2007), p. 709–713 (cf. p. 73, 142).
- LAMBE, John et al. « Light emission from inelastic electron tunneling ». *Physical Review Letters* 37.14 (1976), p. 923 (cf. p. 2, 11).
- LASSITER, J. Britt et al. « Plasmonic Waveguide Modes of Film-Coupled Metallic Nanocubes ». Nano Letters 13.12 (2013), p. 5866–5872 (cf. p. 7, 8, 46).
- LESKELÄ, Markku et al. « Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures ». Thin solid films 409.1 (2002), p. 138–146 (cf. p. 65).
- LIN, Qing-Yuan et al. « Strong coupling between plasmonic gap modes and photonic lattice modes in DNA-assembled gold nanocube arrays ». Nano letters 15.7 (2015), p. 4699–4703 (cf. p. 8, 24).
- LIZ-MARZÁN, Luis M. « Nanometals: formation and color ». *Materials today* 7.2 (2004), p. 26–31 (cf. p. 6).
- LUCARINI, Valerio et al. Kramers-Kronig relations in optical materials research. T. 110. Springer Science & Business Media, 2005 (cf. p. 103).
- MAIER, Stefan Alexander. Plasmonics: fundamentals and applications. Springer Science & Business Media, 2007 (cf. p. 6).
- MANCEAU, J-M et al. « Optical critical coupling into highly confining metal-insulator-metal resonators ». Applied Physics Letters 103.9 (2013), p. 091110 (cf. p. 30).
- MARINICA, Dana Codruta et al. « Active quantum plasmonics ». Science advances 1.11 (2015), e1501095 (cf. p. 1, 10, 55, 115, 119).
- MARQUIER, François et al. « Resonant transmission through a metallic film due to coupled modes ». Optics express 13.1 (2005), p. 70–76 (cf. p. 24).
- MCCARTHY, SL et al. « Enhancement of light emission from metal-insulator-metal tunnel junctions ». Applied Physics Letters 30.8 (1977), p. 427–429 (cf. p. 11).
- MICHAELSON, Herbert B. « The work function of the elements and its periodicity ». Journal of Applied Physics 48.11 (1977), p. 4729–4733 (cf. p. 128).
- MIYAZAKI, Hideki T et al. « Squeezing visible light waves into a 3-nm-thick and 55-nm-long plasmon cavity ». *Physical review letters* 96.9 (2006), p. 097401 (cf. p. 9).
- MOREAU, Antoine et al. « Controlled-reflectance surfaces with film-coupled colloidal nanoantennas ». Nature 492.7427 (2012), p. 86 (cf. p. 7).
- NOVOTNY, Lukas et al. « Antennas for light ». Nature photonics 5.2 (2011), p. 83 (cf. p. 7).
- OLMON, Robert L et al. « Optical dielectric function of gold ». Physical Review B 86.23 (2012), p. 235147 (cf. p. 128).
- OVIROH, Peter Ozaveshe et al. « New development of atomic layer deposition: processes, methods and applications ». *Science and technology of advanced materials* 20.1 (2019), p. 465–496 (cf. p. 66).
- PARDO, Fabrice et al. « Light funneling mechanism explained by magnetoelectric interference ». *Physical review letters* 107.9 (2011), p. 093902 (cf. p. 36).

- PARZEFALL, Markus et al. « Light at the End of the Tunnel ». ACS Photonics 5.11 (2018), p. 4195–4202 (cf. p. 12, 13).
- PIPER, Jessica R. et al. « Total Absorption in a Graphene Monolayer in the Optical Regime by Critical Coupling with a Photonic Crystal Guided Resonance ». ACS Photonics 1.4 (2014), p. 347–353 (cf. p. 30).
- PITARKE, Jose M. et al. « Tunneling spectroscopy: surface geometry and interface potential effects ». Surface Science 234.1-2 (1990), p. 1–16 (cf. p. 49).
- PORTIER, Benjamin et al. « Fast modal method for crossed grating computation, combining finite formulation of Maxwell equations with polynomial approximated constitutive relations ». JOSA A 30.4 (2013), p. 573–581 (cf. p. 19).
- PRADHAN, Sangram K et al. « Electrical behavior of atomic layer deposited high quality SiO2 gate dielectric ». Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 33.1 (2015), 01A107 (cf. p. 85).
- QIAN, Haoliang et al. « Efficient light generation from enhanced inelastic electron tunnelling ». Nat. Photon 12 (2018), p. 485–488 (cf. p. 13, 123).
- RAKIĆ, Aleksandar D et al. « Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices ». Applied optics 37.22 (1998), p. 5271–5283 (cf. p. 128).
- REYNAUD, Clément A. et al. « Enhancing Reproducibility and Nonlocal Effects in Film-Coupled Nanoantennas ». Advanced Optical Materials 6.23 (2018), p. 1801177 (cf. p. 8).
- RIENSTRA-KIRACOFE, Jonathan C et al. « Atomic and molecular electron affinities: photoelectron experiments and theoretical computations ». *Chemical reviews* 102.1 (2002), p. 231–282 (cf. p. 129).
- ROBERTSON, John. « Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices ». Journal of Vacuum Science & Technology B 18.3 (2000), p. 1785–1791 (cf. p. 129).
- ROSENBERG, Jessie et al. « Design of plasmonic photonic crystal resonant cavities for polarization sensitive infrared photodetectors ». *Optics express* 18.4 (2010), p. 3672–3686 (cf. p. 30).
- RYU, Yonghwan et al. « Direct growth of core-shell SiC-SiO2 nanowires and field emission characteristics ». Nanotechnology 16.7 (2005), S370 (cf. p. 129).
- SACKS, Zachary S et al. « A perfectly matched anisotropic absorber for use as an absorbing boundary condition ». *IEEE transactions on Antennas and Propagation* 43.12 (1995), p. 1460–1463 (cf. p. 133).
- SAVAGE, Kevin J et al. « Revealing the quantum regime in tunnelling plasmonics ». Nature 491.7425 (2012), p. 574 (cf. p. 1, 10, 55).
- SCHOLL, Jonathan A et al. « Observation of quantum tunneling between two plasmonic nanoparticles ». *Nano letters* 13.2 (2013), p. 564–569 (cf. p. 10).
- SCHULLER, Jon A et al. « Optical antenna thermal emitters ». Nature Photonics 3.11 (2009), p. 658 (cf. p. 7).
- SIMMONS, John G. « Generalized thermal J-V characteristic for the electric tunnel effect ». Journal of Applied Physics 35.9 (1964), p. 2655–2658 (cf. p. 47, 49, 50).
- « Low-Voltage Current-Voltage Relationship of Tunnel Junctions ». Journal of Applied Physics 34.1 (1963), p. 238–239 (cf. p. 53, 83).
- SMITH, Cameron LC et al. « Gap and channeled plasmons in tapered grooves: a review ». Nanoscale 7.21 (2015), p. 9355–9386 (cf. p. 6).
- SNOW, EH. « Fowler-Nordheim tunneling in SiO2 films ». Solid State Communications 5.10 (1967), p. 813–815 (cf. p. 85).
- STEVELER, E et al. « Optical index measurement of InAs/GaSb type-II superlattice for midinfrared photodetection at cryogenic temperatures ». Applied Physics Letters 105.14 (2014), p. 141103 (cf. p. 128).

- STOLZ, Arnaud et al. « Nonlinear Photon-Assisted Tunneling Transport in Optical Gap Antennas ». Nano Letters 14.5 (2014), p. 2330–2338 (cf. p. 1).
- « Nonlinear photon-assisted tunneling transport in optical gap antennas ». Nano letters 14.5 (2014), p. 2330–2338 (cf. p. 117, 119).
- SUN, Qiang. « The Raman OH stretching bands of liquid water ». Vibrational Spectroscopy 51.2 (2009), p. 213–217 (cf. p. 103).
- VARDI, Yuval et al. « Fano resonance in an electrically driven plasmonic device ». Nano letters 16.1 (2016), p. 748–752 (cf. p. 13).
- VASSANT, Simon et al. « Influence of a depletion layer on localized surface waves in doped semiconductor nanostructures ». Applied Physics Letters 100.9 (2012), p. 091103 (cf. p. 19).
- VERDUN, Michael. « Photodétecteurs InGaAs nanostructurés pour l'imagerie infrarouge ». Thèse de doct. Ecole polytechnique, 2016 (cf. p. 67, 68).
- WANG, Pan et al. « Reactive tunnel junctions in electrically driven plasmonic nanorod metamaterials ». Nature nanotechnology 13.2 (2018), p. 159 (cf. p. 13).
- WARD, Daniel R et al. « Optical rectification and field enhancement in a plasmonic nanogap ». Nature nanotechnology 5.10 (2010), p. 732 (cf. p. 117, 119, 123).
- Wu, Bae-Ian et al. « Guided modes with imaginary transverse wave number in a slab waveguide with negative permittivity and permeability ». *Journal of Applied Physics* 93.11 (2003), p. 9386– 9388 (cf. p. 20).
- YANG, Jianji et al. « Ultrasmall metal-insulator-metal nanoresonators: impact of slow-wave effects on the quality factor ». Opt. Express 20.15 (2012), p. 16880–16891 (cf. p. 44).
- YAO, Yu et al. « Broad electrical tuning of graphene-loaded plasmonic antennas ». Nano letters 13.3 (2013), p. 1257–1264 (cf. p. 54, 115, 119).
- YU, Zongfu et al. « Thermodynamic upper bound on broadband light coupling with photonic structures ». *Physical review letters* 109.17 (2012), p. 173901 (cf. p. 30).
- ZHAI, Hua-Jin et al. « Probing the electronic properties of dichromium oxide clusters Cr 2 O n-(n= 1-7) using photoelectron spectroscopy ». The Journal of chemical physics 125.16 (2006), p. 164315 (cf. p. 129).
- ZHOU, Xuan et al. « Plasmon-based photopolymerization: near-field probing, advanced photonic nanostructures and nanophotochemistry ». *Journal of Optics* 16.11 (2014), p. 114002 (cf. p. 7).
- ZHU, Wenqi et al. « Quantum mechanical effects in plasmonic structures with subnanometre gaps ». Nature communications 7 (2016), p. 11495 (cf. p. 10).
- ZUGARRAMURDI, Asier et al. « Theoretical study of constant current scanning tunneling spectroscopy in Pb overlayers ». *Phys. Rev. B* 84 (11 2011), p. 115422 (cf. p. 49).



Titre : Antennes optiques à nanogap alimentées électriquement, interactions entre optique et transport électronique

Mots clés : Plasmonique / Infrarouge / Nanostructure / Nanophotonique / Effet tunnel

Résumé :

La forte exaltation de l'interaction lumière-matière au sein de résonateurs optiques présentant un confinement du champ électromagnétique dans un espace nanométrique ouvre la voie à de nouvelles applications dans l'infrarouge, dans les domaines de l'optique, l'opto-électronique, la chimie ou la biologie. La théorie de l'électromagnétisme prévoit que les résonateurs de type métal-isolant-métal présentent un confinement d'autant plus grand que l'épaisseur de l'isolant est faible. Cependant, pour des épaisseurs de l'ordre du nanomètre, les électrons ont une probabilité non-négligeable de passer d'une couche métallique à l'autre par effet tunnel. Cet effet quantique qui remet en cause leur description dans la théorie classique, a été mis en évidence et étudié dans différents types de résonateurs optiques à nanogap : entre une pointe AFM et un substrat, entre deux nanoparticules, au sein d'une constriction métallique...

Dans cette thèse, nous avons utilisé un na-

norésonateur MIM qui, par son empilement de couches solides, permet une bonne maîtrise de la géométrie et de son évolution dans le temps. Son objectif est double : accéder de façon guantitative à la physique mise à l'œuvre et tester son potentiel applicatif. Des procédés de nanofabrication ont été spécifiquement développés et validés par les caractérisations optiques et électriques des nanorésonateurs. Dans le régime quantique, les spectres mesurés en réflexion ne peuvent pas être interprétés par l'approche largement répandue dans la littérature qui introduit un terme de conduction électrique dans l'isolant. De plus le décalage spectral mesuré sous polarisation électrique est très faible $(\Delta\lambda/\lambda ~\sim~ 10^{-3}V_{
m app}[V])$ et de signe opposé aux prédictions de la littérature. Ces résultats mettent en lumière des comportements inexpliqués qui ouvrent la voie à de nouvelles recherches sur les résonateurs optiques à nanogap.

Title : Electrically fed nanogap optical antennas, interactions between optics and electronic transport

Keywords : Plasmonics / Infrared / Nanostructure / Nanophotonics / Tunneling effect

Abstract :

The great concentration of light-matter interaction inside optical nanoresonators achieving a strong confinement of electromagnetic field in a nanometric space paves the way toward innovative applications in the infrared domain, in optics, optoelectronics, chemistry or biology. Resonators constituted of a stack of metal, insulator and metal allow to achieve stronger confinement for thinner insulator gap. However, in case of a gap thinner than a few nanometers, electrons have a non-negligible probability to pass from a metal to the other by tunneling effect. Questioning electrons description in classical theory, this quantum effect has been highlighted and studied in various kinds of nanogap optical antennas: between an AFM tip and a substrate, between two nanoparticles, inside a metallic constriction...

In this thesis, we have used a MIM nanoresonator: stacking solid layers allows a good control of its geometry and its evolution over time. This structure has two roles: accessing quantitatively the underlying physics and testing its potential application. Nanofabrication processes have been specifically developed and validated by optical and electrical characterizations of nanoresonators. In the quantum domain, measured reflectivity spectra cannot be explained by a widespread approach introducing an electrical conduction inside the insulator. Furthermore, the measured shift under an electrical bias is weak $(\Delta\lambda/\lambda\sim 10^{-3}V_{\mathrm{app}}[V])$ and opposite to literature predictions. These results highlight unexplained behaviors and paves the way to new researches about nanogap optical antennas.